

# ЛЕКЦИЯ № 17    **Законы термодинамики**

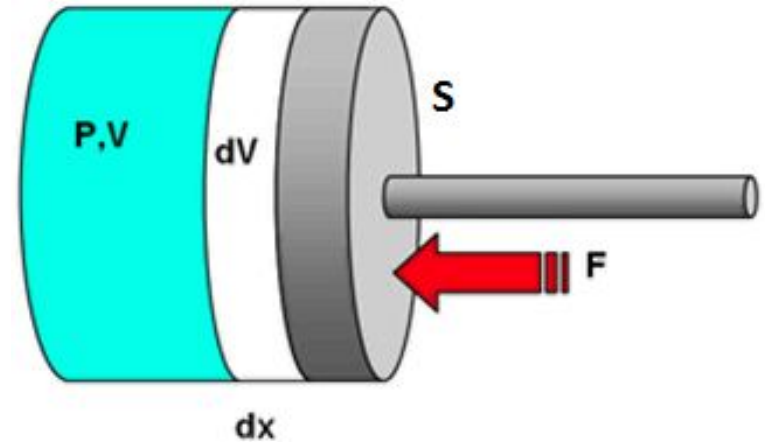
## Работа в термодинамике

Работа газа при бесконечно малом перемещении поршня:

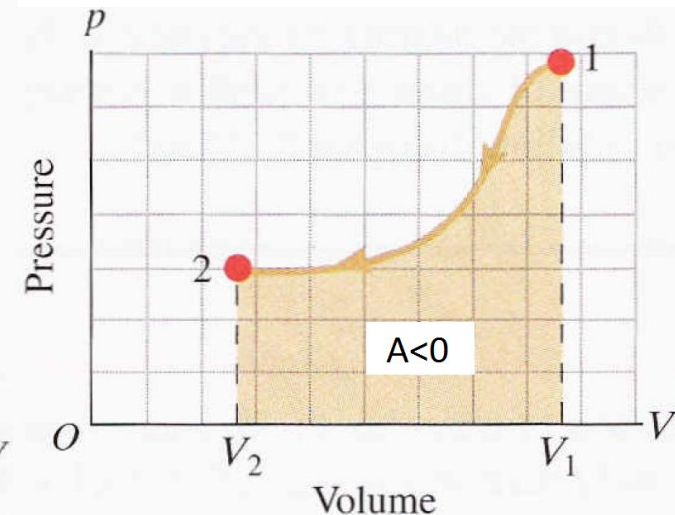
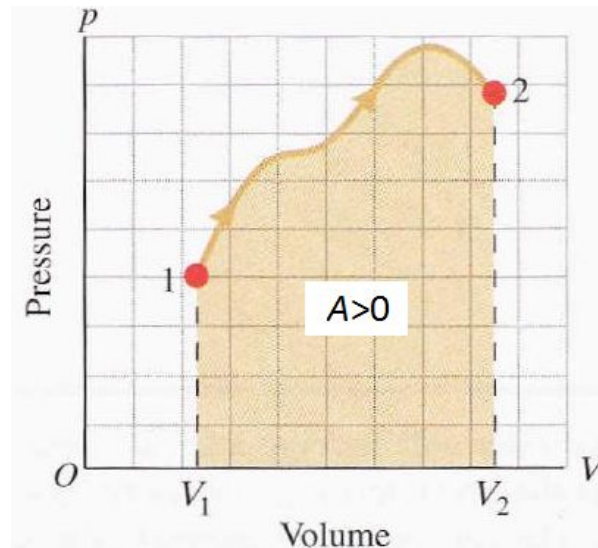
$$\delta A = F dx = p S dx \Rightarrow \delta A = p dV . \quad (17.1)$$

Работа газа при конечном изменении объема:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV . \quad (17.2)$$



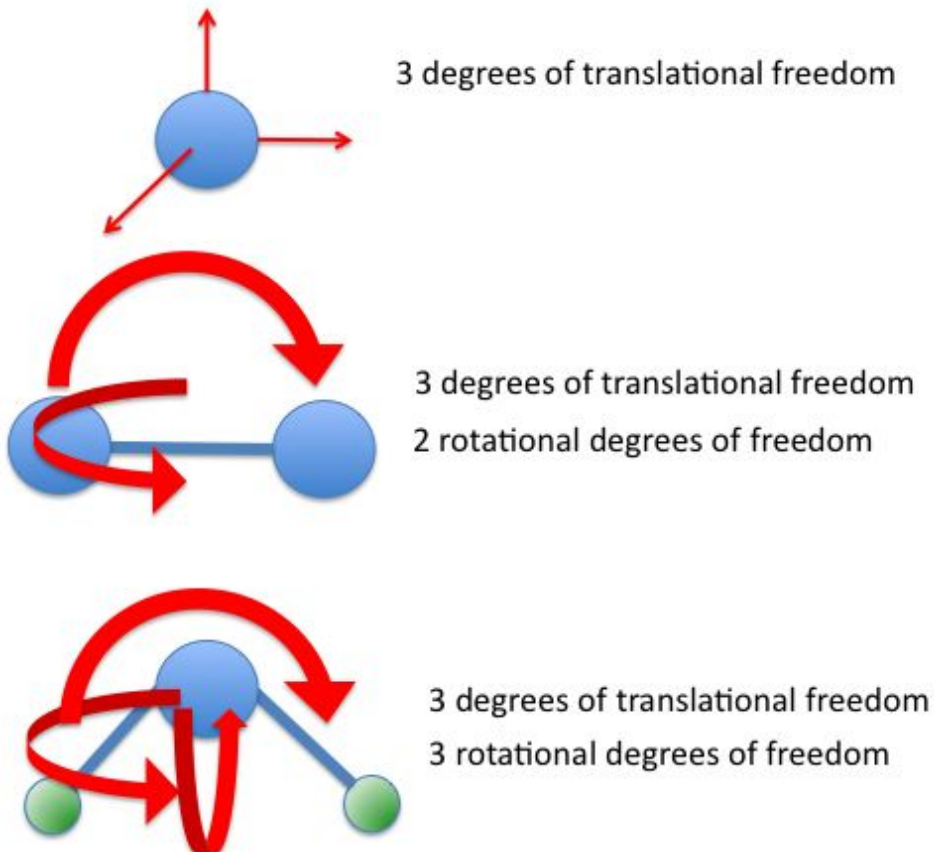
Работа, совершаемая газом против внешних сил, определяется **площадью под кривой** зависимости давления газа от его объема.



# Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Внутренняя энергия идеального газа

Важная характеристика идеального газа – **число степеней свободы молекулы** – число независимых координат, достаточных для определения положения молекулы в пространстве.

В случае жесткой молекулы число степеней свободы определяется числом атомов, входящих в состав молекулы:



Тип молекулы	Число степеней свободы
одноатомная	$i = 3$
двухатомная	$i = 5$
многоатомная	$i = 6$

**Теорема о равномерном распределении энергии** (Людвиг Больцман, 1871 г.): в состоянии термодинамического равновесия на каждую степень свободы частицы макроскопической системы приходится одна и та же энергия, равная  $\frac{1}{2}kT$ , где  $T$  – температура макросистемы.

**Следствие из теоремы о равномерном распределении энергии:** средняя кинетическая энергия молекулы, имеющей  $i$  степеней свободы:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT . \quad (17.3)$$

**Внутренняя энергия макросистемы**,  $U$  – энергия, которая складывается из кинетических энергий движения частиц, входящих в состав макросистемы и потенциальной энергии взаимодействия частиц друг с другом.

**Внутренняя энергия идеального газа** складывается только из кинетических энергий теплового движения молекул. Поэтому из теоремы о равномерном распределении следует, что

$$U_{\text{ideal gas}} = N \langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} NkT = \frac{i}{2} \nu RT = \frac{i}{2} pV . \quad (17.4)$$

## Первое начало термодинамики

В отличие от механической энергии, которая может изменяться только за счет работы, внутренняя энергия может изменяться как за счет работы, так и в процессе теплообмена.

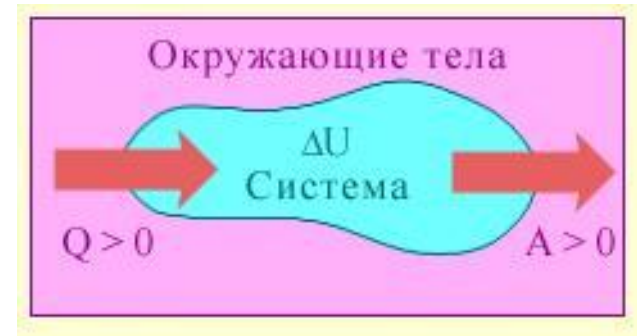
**Первое начало термодинамики:** теплота, переданная системе, идет на изменение ее внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил.

Дифференциальная форма:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad . \quad (17.5)$$

Интегральная форма:

$$Q = \Delta U + A \quad . \quad (17.6)$$



В уравнении (17.6)  $Q > 0$ , если тепло подводится к системе,  $Q < 0$ , если тепло отводится от системы;  $A > 0$ , если система совершает работу против внешних сил,  $A < 0$ , если работа производится над системой внешними силами.

## Теплоемкость

**Теплоемкость тела** – физическая величина, численно равная количеству теплоты, которое необходимо сообщить телу в рассматриваемом термодинамическом процессе, для того, чтобы увеличить его температуру на 1 кельвин:

$$C = \delta Q / dT . \quad (17.7)$$

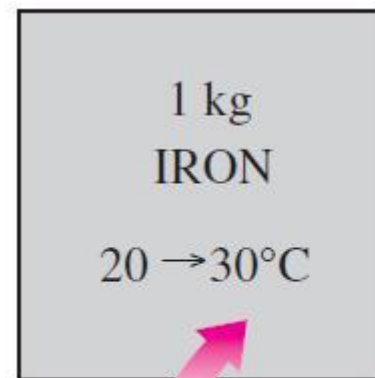
Теплоемкость тела зависит от массы тела, его химического состава, термодинамического состояния и процесса, в котором сообщается теплота.

**Молярная теплоемкость**,  $C_\mu$  – теплоемкость одного моля вещества,  $[C_\mu] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ :

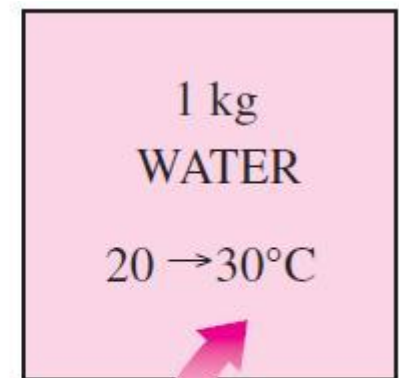
$$C_\mu = \delta Q / (\nu dT) . \quad (17.8)$$

**Удельная теплоемкость**,  $c$  – теплоемкость единицы массы вещества,  $[c] = \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ :

$$c = \delta Q / (m dT) . \quad (17.9)$$



4.5 kJ



41.8 kJ

# Применение первого начала термодинамики к изопроцессам идеального газа

Изохорный процесс ( $V=\text{const}$ )

$$V = \text{const} \quad \begin{array}{l} (17.1) \\ \Rightarrow \delta A = 0 \end{array} \quad \begin{array}{l} (17.5) \\ \Rightarrow \delta Q = dU \end{array} \quad \begin{array}{l} (17.4) \\ = \frac{i}{2} \nu R dT \end{array} \quad \begin{array}{l} (17.8) \\ \Rightarrow C_{\mu V} = \frac{i}{2} R \end{array} . \quad (17.10)$$

Изобарный процесс ( $p=\text{const}$ )

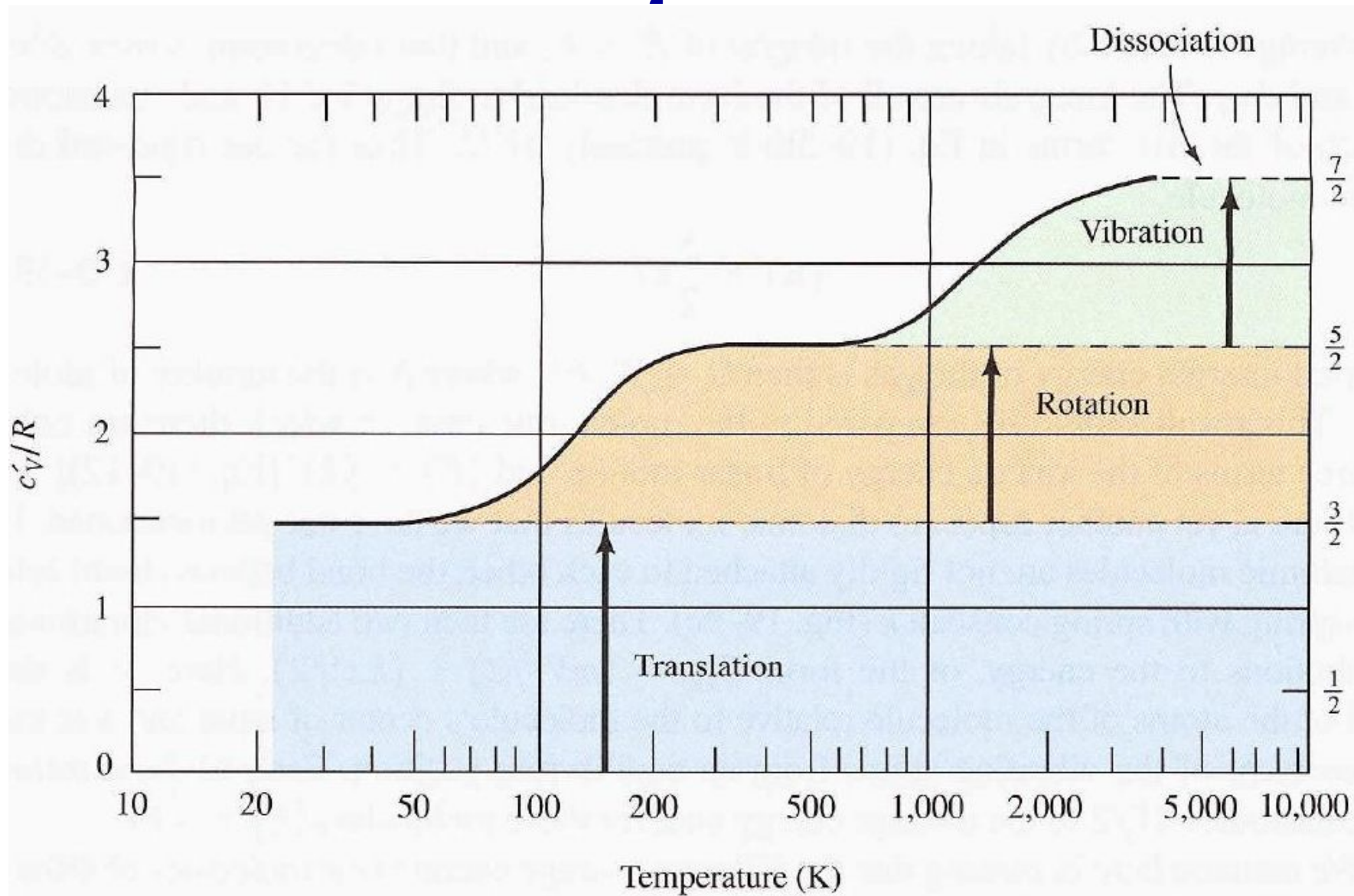
$$p = \text{const} \quad \begin{array}{l} (17.1) \\ \Rightarrow \delta A = p dV \end{array} \quad \begin{array}{l} (16.5) \\ = \nu R dT \end{array} \quad \begin{array}{l} (17.5, 17.4) \\ \Rightarrow \delta Q = \frac{i+2}{2} \nu R dT \end{array} \\ \begin{array}{l} (17.8) \\ \Rightarrow C_{\mu p} = \frac{i+2}{2} R \end{array} . \quad (17.11)$$

Изотермический процесс ( $T=\text{const}$ )

$$T = \text{const} \quad \begin{array}{l} (17.4) \\ \Rightarrow U = \text{const} \end{array} \quad \begin{array}{l} \Rightarrow \Delta U = 0 \\ (17.6) \\ \Rightarrow Q = A = \nu R T \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \end{array} . \quad (17.12)$$



# Экспериментальная зависимость молярной теплоемкости водорода ( $H_2$ ) от температуры

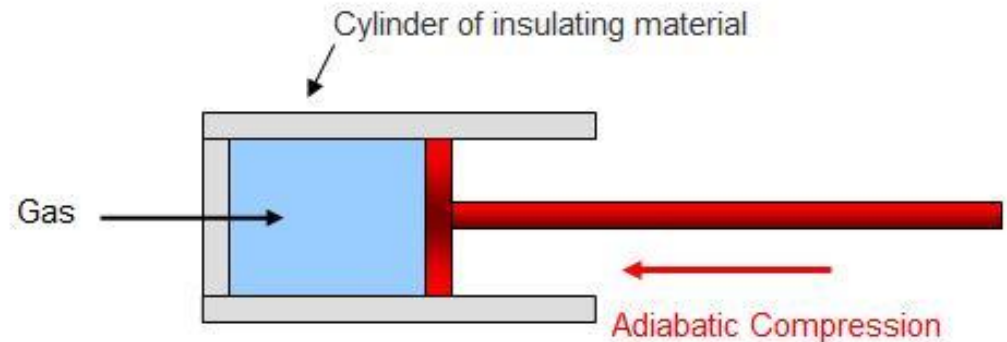
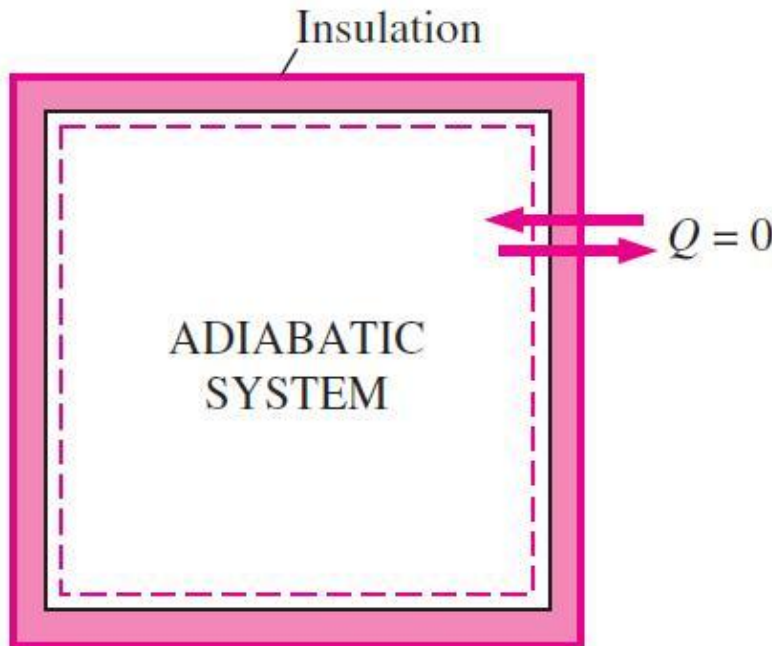


## Адиабатический процесс

**Адиабатическим** называется процесс без теплообмена с окружающей средой.

$$Q = 0 \Rightarrow A = -\Delta U = -\frac{i}{2} \nu R \Delta T, \quad (17.13)$$

т.е. при адиабатическом расширении газ совершает работу за счет убыли его внутренней энергии.



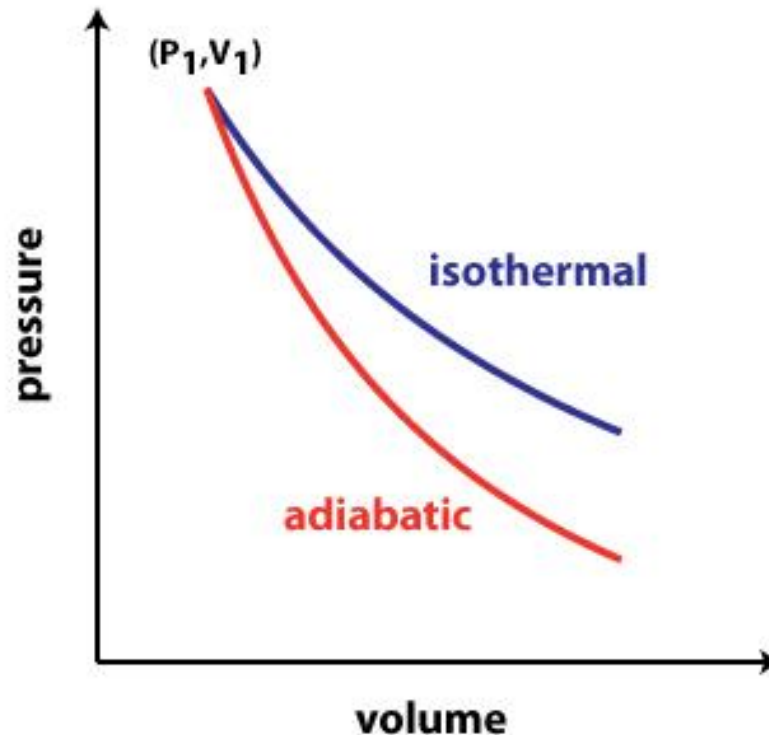


## Уравнение адиабатического процесса (Симеон Пуассон, 1824 г.)

$$pV^\gamma = \text{const}; \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}; \quad Tp^{\gamma(1-\gamma)} = \text{const} \quad , \quad (17.14)$$

где  $\gamma = c_p/c_v = (i+2)/i$  – показатель адиабаты.

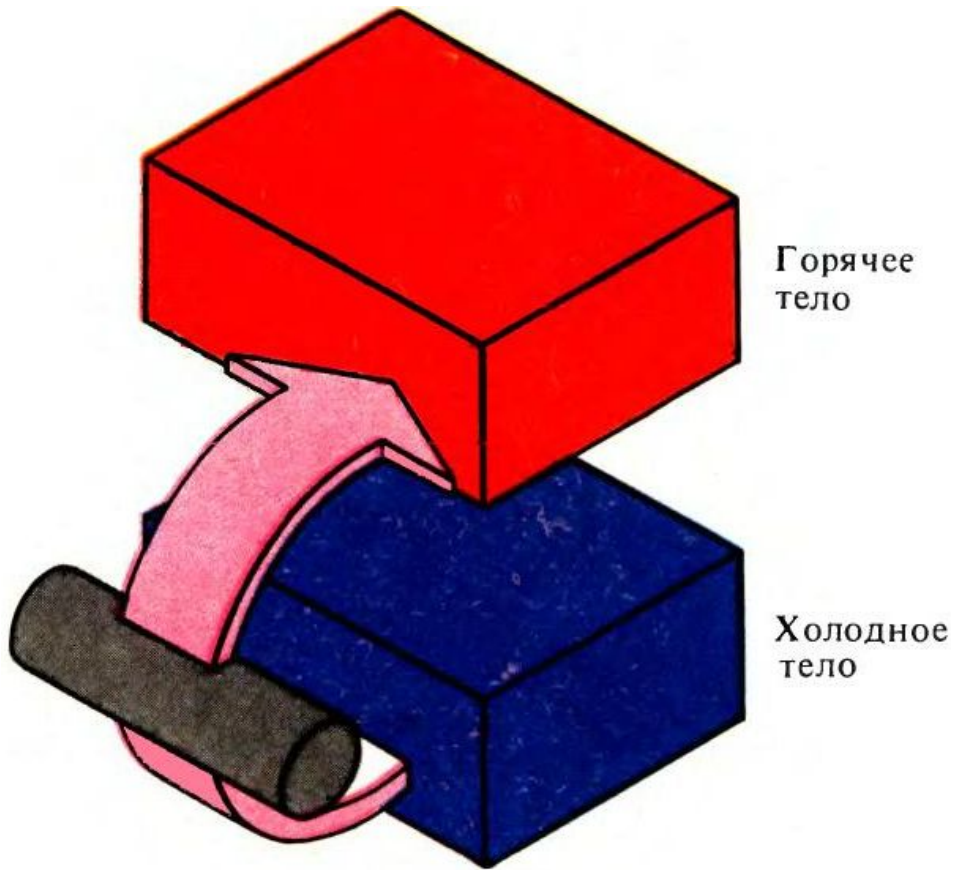
График адиабатического процесса:



## Второе начало термодинамики

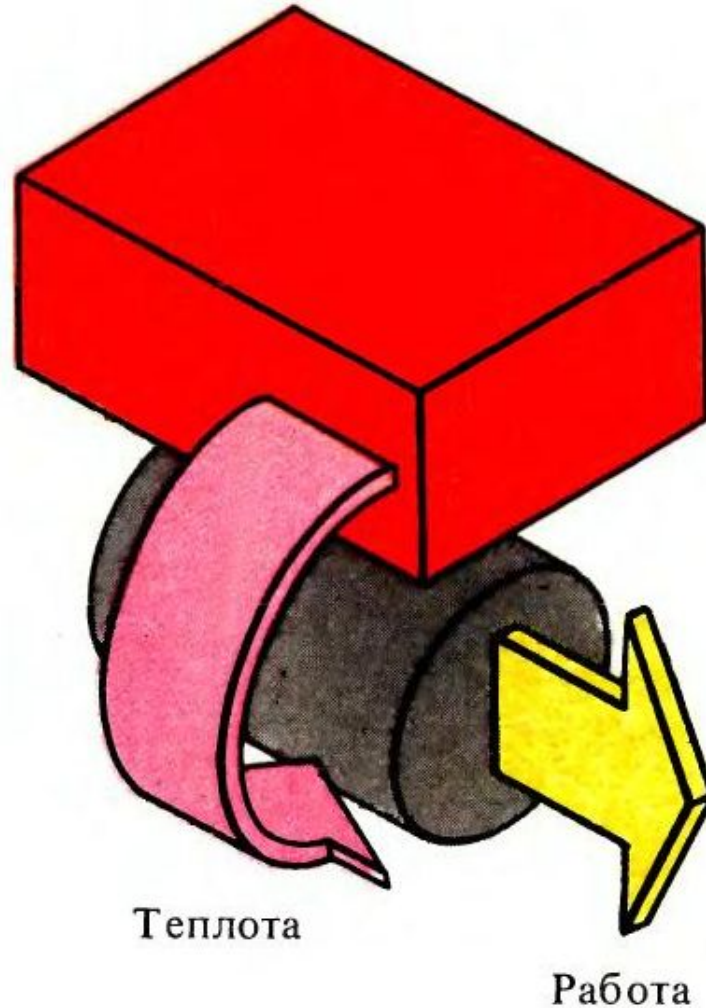
**Первое начало термодинамики:** возможен любой процесс, при котором не нарушается закон сохранения энергии.

**Второе начало термодинамики** определяет направление термодинамического процесса.



**Формулировка Кельвина** (английский физик Уильям Томсон, лорд Кельвин, 1851 г.): невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии в форме теплоты от тела менее нагретого к телу более нагретому.

Второе начало термодинамики в формулировке Клаузиуса (немецкий физик Рудольф Клаузиус, 1850 г.): не возможен периодический процесс, единственным результатом которого является превращение всей теплоты, полученной от некоторого тела в эквивалентную работу.

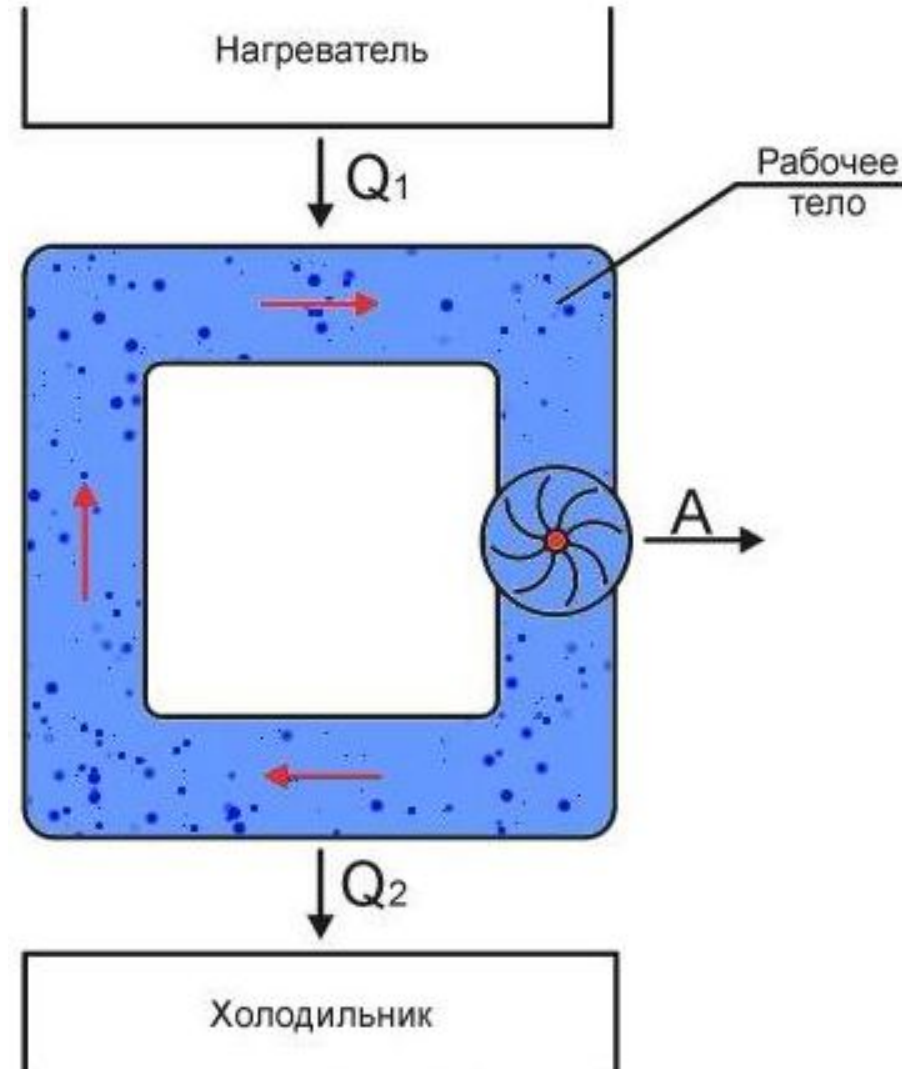


# Цикл Карно. Максимальный КПД теплового двигателя

**Тепловой двигатель** – устройство, которое преобразует тепловую энергию в механическую работу.

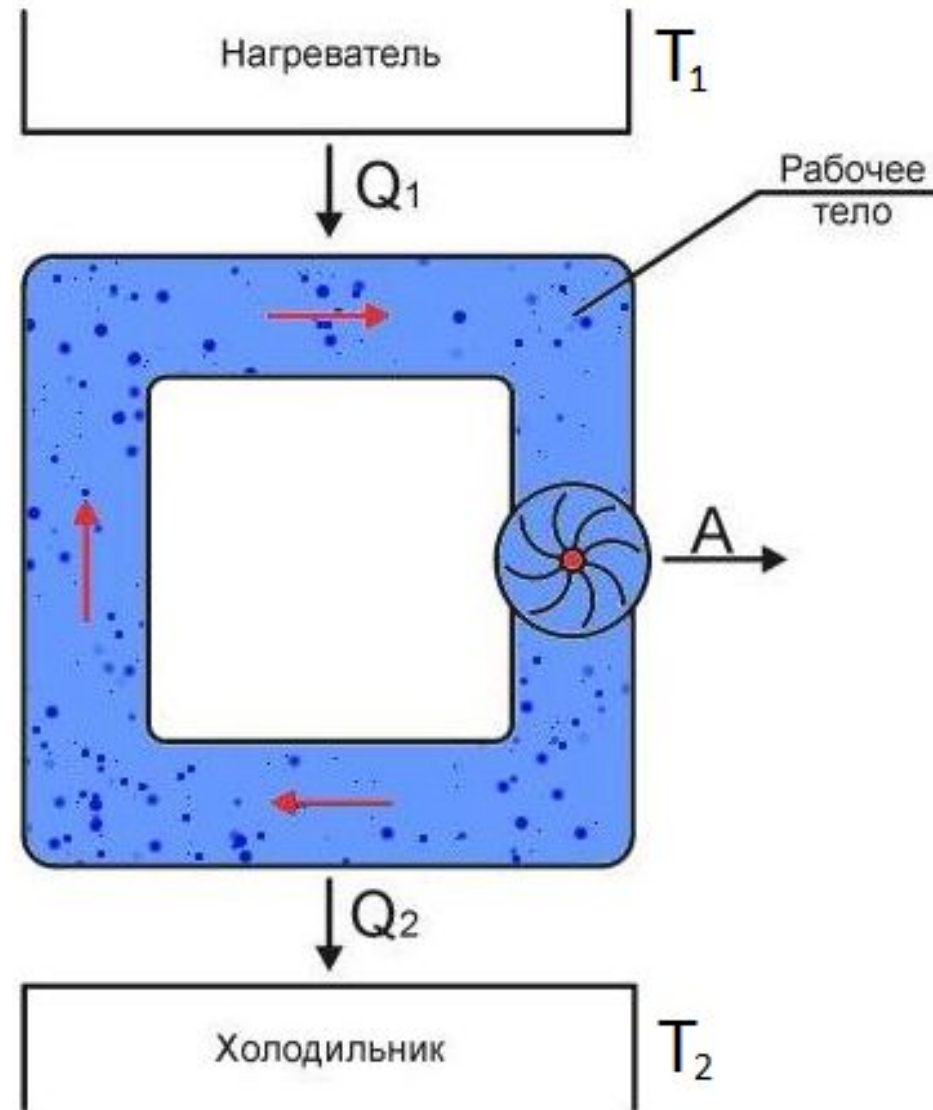
Общие особенности работы всех тепловых двигателей:

- 1) тепловой двигатель периодически возвращается в исходное состояние, т.е. работает циклами;
- 2) тепловой двигатель состоит из трех основных частей:
  - **нагревателя** (например, резервуара, где сжигается топливо);
  - **рабочего тела** (например, газа, перемещающего поршень, турбину и т.д.);
  - **холодильника** (которым может служить атмосфера).



Принцип действия теплового двигателя: нагреватель (имеющий температуру  $T_1$ ), передает рабочему телу количество теплоты  $Q_1$ , вызывая повышение его температуры, рабочее тело совершает работу  $A$  над каким-либо механическим устройством, (например, приводит во вращение турбину) и далее отдает холодильнику (имеющему температуру  $T_2 < T_1$ ), количество теплоты  $Q_2$ , возвращаясь в исходное состояние. В результате за один цикл рабочее тело совершает работу

$$A = Q_1 - Q_2 \quad (17.15)$$

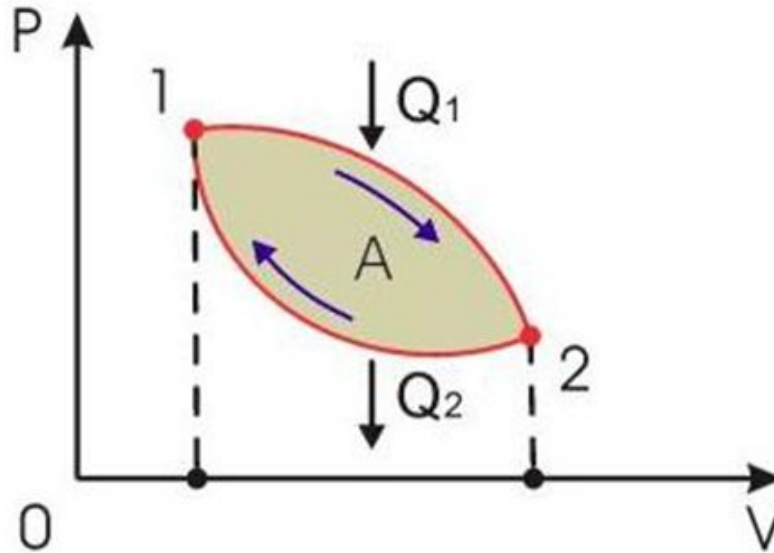


КПД цикла любого теплового двигателя определяется как отношение полезной работы к количеству теплоты, переданной от нагревателя:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad , \quad (17.16)$$

откуда следует, что КПД любого теплового двигателя всегда меньше единицы так как часть полученной от нагревателя теплоты должна передаваться холодильнику.

Работа, совершаемая рабочим телом за цикл, определяется площадью, ограниченной кривой, изображающей цикл в координатах  $p$  и  $V$ . КПД зависит от того из каких процессов состоит цикл теплового двигателя.



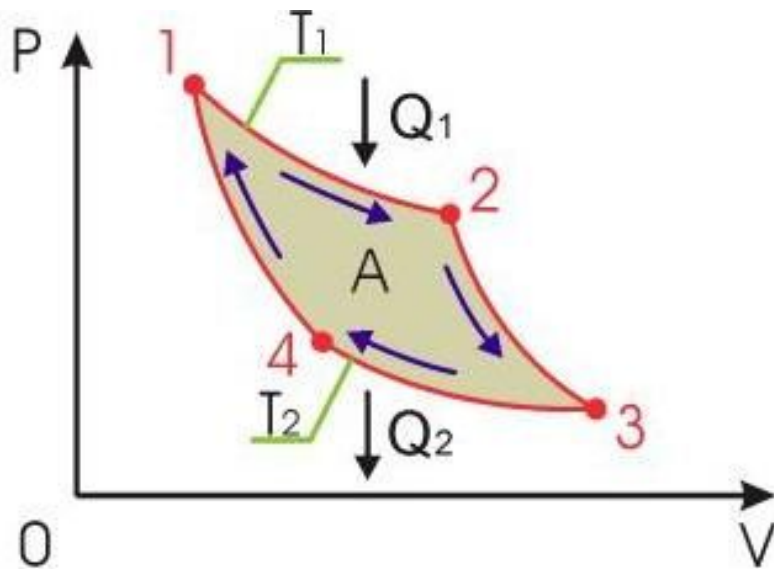


**Идеальный тепловой двигатель** – это двигатель, рабочий цикл которой состоит из обратимых тепловых процессов.

Примеры обратимых тепловых процессов:

1) Процесс изотермического расширения или сжатия газа, т.к. при таком процессе переход тепла происходит между телами с одинаковой температурой.

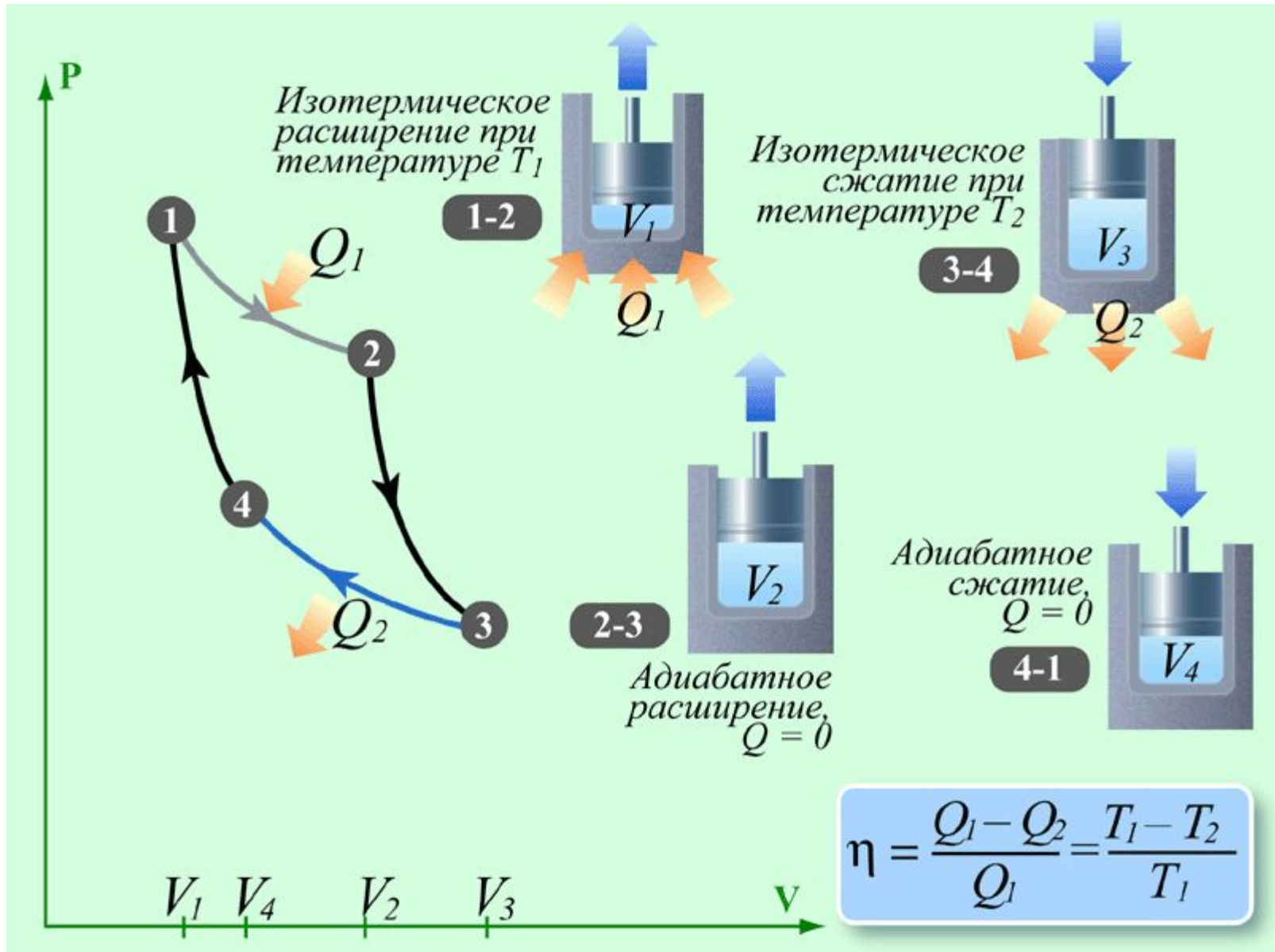
2) Процесс адиабатического расширения или сжатия, т.к. при таком процессе не происходит теплообмена с окружающей средой.



**КПД цикла Карно:**

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} . \quad (17.17)$$

# Стадии цикла Карно



## Энтропия. Неравенство Клаузиуса

Термодинамическое определение энтропии (Р. Клаузиус, 1865 г.):  
энтропия – это такая функция состояния термодинамической системы, приращение которой при обратимом сообщении системе теплоты равно

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad , \quad (17.18)$$

где  $T$  – температура термодинамической системы;  $\delta Q$  – бесконечно малое количество теплоты, переданное системе;  $[S]=\text{Дж/К}$ .

Интегрируя уравнение (17.18), получим

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad . \quad (17.19)$$

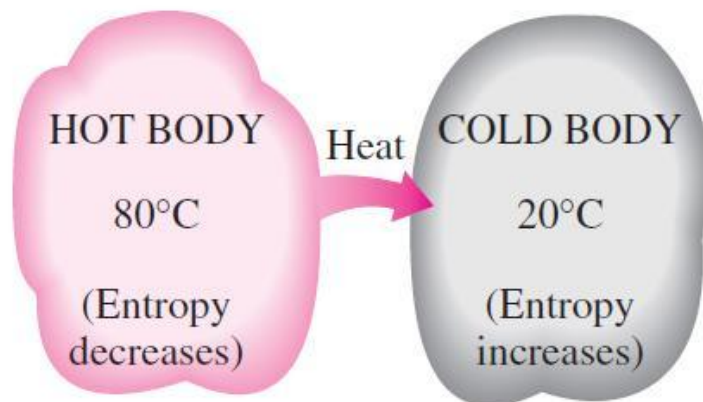
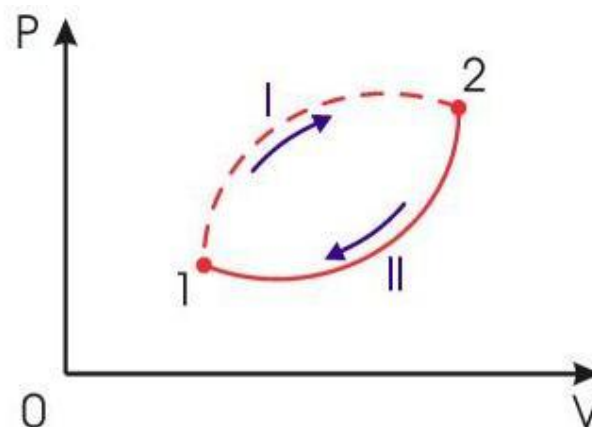
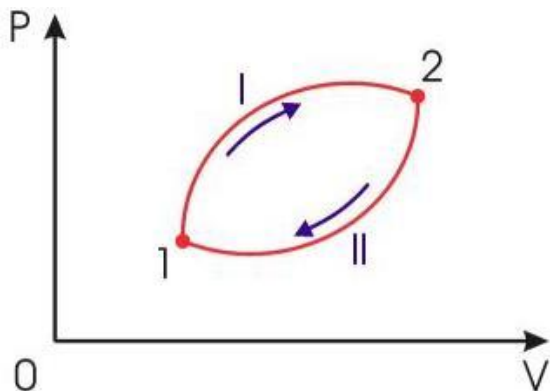
Преобразуем уравнение (17.18)

$$dS \stackrel{(17.5)}{=} \frac{dU + \delta A}{T} \stackrel{(17.1)}{=} \frac{dU + pdV}{T} \Rightarrow dU = TdS - pdV \quad - \quad (17.20)$$

- основное уравнение термодинамики.

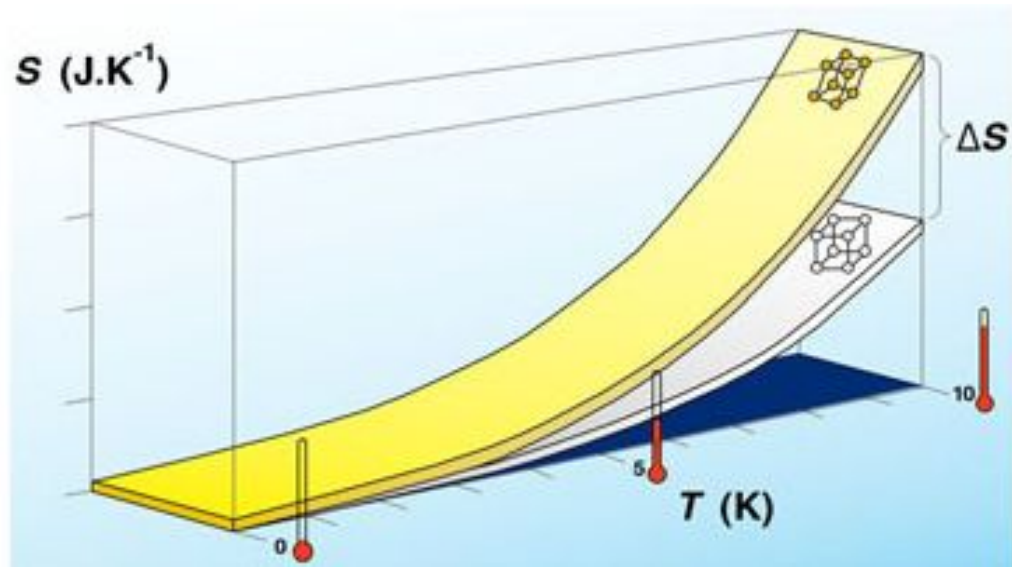
**Второе начало термодинамики** (Р. Клаузиус, 1876 г.): энтропия изолированной термодинамической системы, в которой происходят обратимые тепловые процессы, не изменяется с течением времени. Если же в изолированной системе происходят необратимые процессы, то ее энтропия возрастает:

$$dS \geq 0 \text{ - неравенство Клаузиуса.} \quad (17.21)$$



Формула (17.19) определяет энтропию с точностью до некоторой постоянной. Определить эту постоянную позволяет **третье начало термодинамики** (немецкий физик и химик Вальтер Нернст, 1906 г.): При стремлении температуры любой равновесной термодинамической системы к абсолютному нулю ее энтропия стремится к некоторой универсальной постоянной величине, значение которой не зависит от каких-либо термодинамических параметров системы и может быть принято равной нулю:

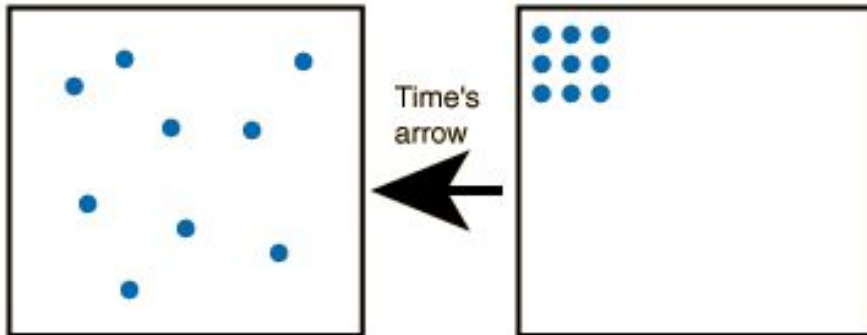
$$\lim_{T \rightarrow 0} S \geq 0 \quad (17.22)$$



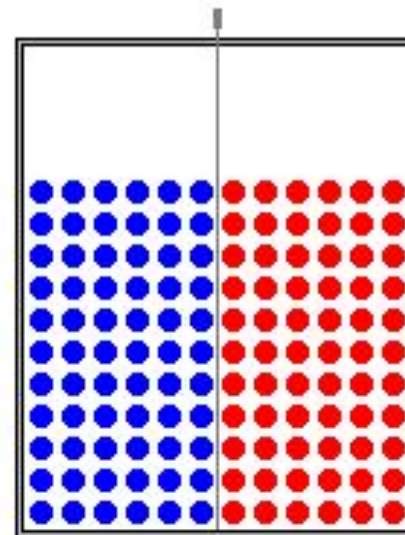
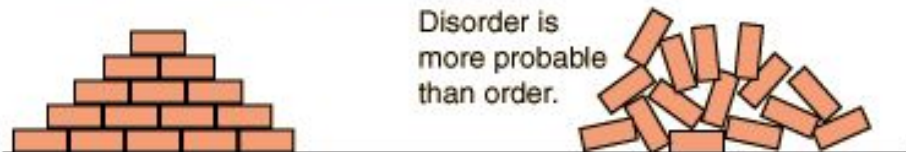
# Статистический смысл энтропии (Людвиг Больцман, 1872 г.)

**Энтропия** – это такая функция состояния термодинамической системы, которая определяет степень ее неупорядоченности.

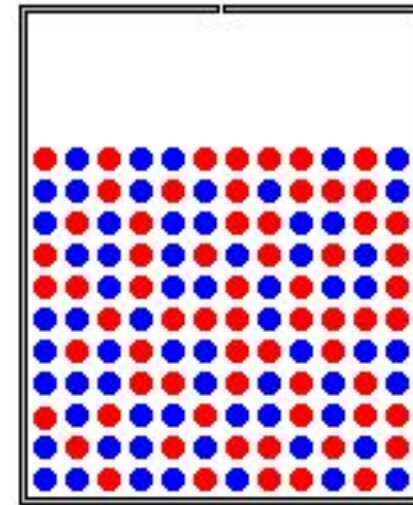
If the particles represent gas molecules at normal temperatures inside a closed container, which of the illustrated configurations came first?



If you tossed bricks off a truck, which kind of pile of bricks would you more likely produce?



box with colored balls & removeable partition



partition is removed & box shaken