

Термодинамикой называют науку о наиболее общих свойствах макроскопических физических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и о процессах перехода между этими состояниями. Она позволяет найти общие закономерности при установлении равновесия в физических системах.

Термодинамика строится на основе фундаментальных принципов (начал), которые являются обобщением многочисленных наблюдений и выполняются независимо от конкретной природы образующих систему тел. Поэтому закономерности и соотношения между физическими величинами, к которым приводит термодинамика, имеют универсальный характер.

В термодинамике постулируется, что каково бы ни было начальное состояние тел изолированной системы, в ней, в конце концов, установится термодинамическое равновесие.

Это утверждение называют *общим началом термодинамики*.

Переход системы в состояние термодинамического равновесия называется *релаксацией*.

Термодинамически равновесным называется такое состояние физической системы, в которое она *самопроизвольно* переходит через достаточно большой промежуток времени в условиях изоляции от внешней среды. В состоянии термодинамического равновесия в системе прекращаются все *необратимые процессы*, связанные с диссипацией энергии: теплопроводность, диффузия, химические реакции и другие. Параметры системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, не меняются со временем. Строго говоря, те параметры системы, которые не фиксируют заданные условия существования системы, могут испытывать малые колебания относительно своих средних значений – *флуктуации*.

Существование температуры как параметра, единого для всех частей находящейся в равновесии системы, называют *нулевым началом термодинамики*.

Условия термодинамического равновесия системы.

Механическое равновесие, при котором невозможны никакие *макроскопические* движения *частей системы*, но допустимы её поступательное движение и вращение *как целого*, является одним из условий термодинамического равновесия системы. В отсутствие внешних полей и вращения системы механическое равновесие обеспечивается *постоянством давления во всем объеме системы*.

Другими необходимыми условиями термодинамического равновесия системы являются постоянство *температуры и химического потенциала* в объеме системы, которые определяют *термическое и химическое равновесие* системы.

Как правило, изоляция системы осуществляется при помощи неподвижных стенок, непроницаемых для вещества. В то же время изоляция не исключает определенного типа контактов со средой. Например, теплового контакта с термостатом и обмена с ним веществом. При полупроницаемых для вещества стенках термодинамическое равновесие наступает тогда, когда в результате обмена веществом между системой и внешней средой выравниваются *химические потенциалы* системы и среды.

В общем случае состояние термодинамического равновесия определяется минимумом *термодинамического потенциала* системы, соответствующего независимым в данных условиях переменным, и максимумом *энтропии*.

Достаточные условия термодинамического равновесия (условия устойчивости) могут быть получены из *второго начала термодинамики*.

В термодинамике не делается выводов о скорости приближения тел к равновесию (этим занимается физическая кинетика), но определяется направление протекания процессов, накладываются запреты на некоторые процессы.

Обоснование законов термодинамики, их связь с законами движения отдельных частиц, образующих тела, дает *статистическая физика*. Она же позволяет выяснить границы применимости термодинамики.

Построение термодинамики основывается на трех началах.

Первое является законом сохранения энергии в применении к явлениям в термодинамике.

Второе начало характеризует направление развития процессов.

Третье начало накладывает ограничения на процессы, утверждая невозможность процессов, приводящих к достижению абсолютного нуля температуры.

Классическая термодинамика возникла в 1-ой половине XIX века после изобретения паровой машины. На первых порах ее основной целью было исследование законов превращения тепла в работу. Ю.Р. Майер (1814-1878), Д.П. Джоуль (1818-1889), Г.Л. Гельмгольц (1821-1894) сформулировали *1-ое начало термодинамики*.

Первое начало термодинамики выражает принцип сохранения энергии для тех макроскопических явлений, в которых одним из существенных параметров, определяющих состояние тел, является температура. Открытие первого начала относится к сороковым годам XIX века, когда было установлено, что теплота – не вещество, а какое-то внутреннее движение тела.

В механике было установлено, что полная механическая энергия изолированной системы сохраняется в тех случаях, когда действующие в системе силы консервативны, и уменьшается при наличии диссипативных сил.

Наблюдаемое нарушение закона сохранения полной механической энергии для замкнутой системы тел связано с тем, что макроскопическая механика не учитывает микроскопические движения отдельных атомов и молекул.

Опыты показали, что работа диссипативных сил всегда сопровождается выделением теплоты.

Если наряду с энергией, связанной с взаимодействием и движением макроскопических тел, учесть молекулярное движение в этих телах, а также взаимодействие молекул между собой, то мы приходим к системе, состоящей из колоссального числа атомов и молекул, в которой действуют только консервативные и гироскопические силы. Т.о., с позиций молекулярной физики закон сохранения полной механической энергии в замкнутых системах выполняется всегда, если расширить понятие энергии введением новой её формы – внутренней энергии, т.е. принять во внимание микроскопические движения отдельных атомов и молекул.

Квазистатистические процессы. Обратимые и необратимые процессы.

Всякий процесс, т.е. переход системы из одного состояния в другое связан с нарушением равновесия в системе, т.е. система в ходе развития процесса проходит через последовательность неравновесных состояний. Поведение системы, проходящей через неравновесные состояния, описать очень сложно, поскольку для этого может потребоваться введение большого (практически, бесконечно большого) числа параметров. Однако, в конце концов, все макроскопические изменения в системе затухнут, и она снова придет в состояние термодинамического равновесия.

Однако умозрительно переход системы из одного состояния в другое можно представить в виде последовательности идеализированных процессов, состоящих из непрерывно следующих друг за другом состояний равновесия, т.е. цепочки бесконечно малых процессов, каждый из которых лишь ничтожно мало нарушает состояние равновесия. Такие процессы называются квазистатистическими, или квазиравновесными. Строго говоря, равновесный процесс следует отличать от квазиравновесного. Однако следует понимать, что идеально равновесный процесс никогда не реализуется в природе.

Подчеркнем, что и квазистатистические процессы являются абстракциями. Введение их в рассмотрение обусловлено с одной стороны тем, что очень многие реальные процессы с удовлетворительной точностью могут считаться приблизительно квазистатистическими, а с другой стороны, для мгновенного описания состояния системы, совершающей квазистатистический процесс, требуется столько же параметров, сколько и для макроскопического описания равновесного состояния.

Процесс, представляющий собой непрерывную цепь равновесных состояний, является обратимым – его можно совершить в обратном направлении, не оставив изменений в окружающей среде.

В термодинамике наиболее часто рассматриваются следующие квазистатистические процессы:

1. Изохорный – процесс, при протекании которого сохраняется неизменным объем системы ($V = const$).
2. Изобарный – процесс, при котором остается постоянным давление ($P = const$).
3. Изотермический – процесс, в ходе которого поддерживается постоянной температура ($T = const$).

Как и все квазистатистические процессы, перечисленные выше можно графически изобразить непрерывными линиями. Соответствующие кривые называются *изохорой*, *изобарой* и *изотермой*.

Примером приблизительно квазистатистического процесса может служить образование областей сгущения и разрежения газа при распространении в воздухе звуковой волны. С другой стороны, не всякий медленный процесс является равновесным, например, процесс теплопроводности.

Существуют два принципиально различающихся способа изменения состояния системы.

1. Работа системы по перемещению окружающих тел (или работа, совершаемая внешними силами над системой).
2. Сообщение системе теплоты (или отвод её) при неизменном расположении окружающих тел.

В общем случае переход системы из одного состояния в другое связан с сообщением системе некоторого количества теплоты ΔQ и совершением системой работы A над внешними телами.

Макроскопическая работа.

Найдем работу, совершаемую газом, заключенным в мягкую эластичную оболочку, при его квазистатистическом расширении. Работа, совершаемая газом при перемещении элемента площади dS оболочки на расстояние dr вдоль нормали $\vec{n}$, равна

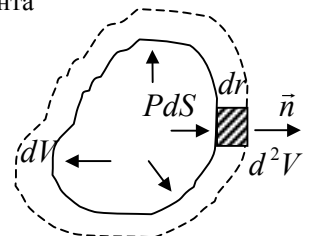
$$(27) \quad dF_n dr = PdSdr = Pd^2V$$

Проинтегрировав выражение Pd^2V по объему слоя между двумя последовательными бесконечно близкими положениями оболочки, мы найдем элементарную работу. Т.к. рассматриваемый процесс квазистатистический, то внутреннее давление газа P в пределе всегда равно внешнему давлению P' , а давление P одно и то же по всей оболочке, то его можно вынести из под знака интеграла.

Т.о., получаем, что элементарная работа δA газа по квазистатистическому расширению оболочки равна

$$\delta A = P \int d^2V = PdV. \quad (28)$$

Заметим, что для применимости полученного результата не существенно, что в оболочке находится именно газ. Вывод справедлив для любого вещества, находящегося под постоянным давлением. Роль же оболочки может выполнять поверхность тела.



Поскольку для квазистатических процессов $P' = P$, то работа $\delta A'$ внешних сил над оболочкой с газом равна

$$\delta A' = -\delta A. \quad (29)$$

Если мы хотим определить работу, совершаемую в конечном процессе, то надо вычислить интеграл

$$A = \int P dV. \quad (30)$$

Однако такое вычисление можно провести лишь в том случае, когда давление является определенной функцией объема. Между тем, как следует из уравнения состояния, *давление в системе зависит не только от её объема, но и температуры*. Поэтому, меняя в ходе процесса температуру, можно квазистатически перевести систему из начального в конечное состояние бесконечным числом способов. При этом каждому способу соответствует своя функция $P = P(V)$ и, соответственно, свое значение интеграла (30).

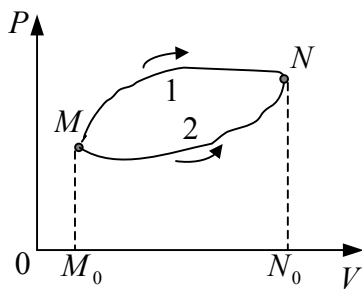
Т.о., *работа A не определяется однозначно заданием начального и конечного состояний системы, а зависит также от способа, или «пути» перехода системы между этими состояниями.*

Определение. Величины, имеющие вполне определенные значения в каждом состоянии системы, называются функциями состояния.

Понятно, что работа данному определению не удовлетворяет и поэтому не может являться функцией состояния. Более того, можно сказать, что *работа A характеризует не состояние системы, а совершаемый последней процесс.*

Поскольку величина работы A зависит от способа пути перехода между состояниями и не определена однозначно для конечного состояния, мы пишем для работы, совершаемой системой на бесконечно малом перемещении, δA , а не dA .

Графически работа может быть представлена площадью под кривой, описывающей процесс в координатах P, V (или на плоскости PV).



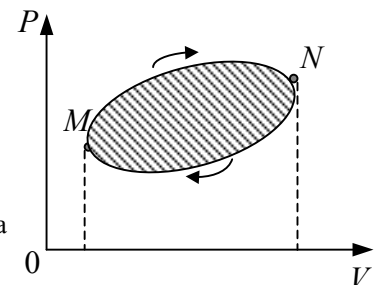
Пусть система квазистатически переходит из состояния M в состояние N , причем переход может осуществляться по двум альтернативным путям 1 и 2. Обе кривые $M1N$ и $M2N$ определяют давление P как функцию объема V . Поэтому работа A системы определяется для каждого случая однозначно и равна площади соответствующей криволинейной трапеции. Очевидно, что, вообще говоря, $A_1 \neq A_2$.

Вычислим работу, совершаемую молеми идеального газа в трех различных процессах:

1. $P = \text{const}$	$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1);$
2. $V = \text{const}$	$A_{12} = 0$, т.к. $dV = 0$;
3. $T = \text{const}$	$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$

Приведенный пример наглядно указывает на зависимость работы, совершаемой системой от пути перехода из начального состояния в конечное.

Если система в результате произведенных в ней изменений вернулась в исходное состояние, то говорят, что она совершила *круговой процесс*, или *цикл*. Если произведенный процесс квазистатический, то на диаграмме PV он изображается замкнутой кривой. Работа, совершенная системой в круговом процессе, численно равна площади цикла, заштрихованной на рисунке. Если цикл проходит в направлении по часовой стрелке, то работа системы положительна, если против часовой – отрицательна.



Первое начало термодинамики для системы в адиабатической оболочке.

Рассмотрим систему, заключенную в оболочку, отделяющую её от других тел. Изменять состояние системы можно механически перемещая части оболочки или изменяя внешние параметры, определяющие наряду с температурой внутреннее макроскопическое состояние системы. Этот способ, как правило, сопровождается производством механической работы. *Работа внешних сил, связанная с перемещением оболочки или с*

изменением внешних параметров, называется макроскопической работой, производимой над системой, или внешней макроскопической работой A' . Для квазистатических процессов всегда $A = -A'$.

Назовем оболочку *адиабатической*, если при изменении температуры окружающих тел и поддержании постоянными значений внешних параметров (например, давления) состояние заключенной в неё системы остается неизменным.

Другими словами, *изменить состояние системы в адиабатической оболочке можно только путем изменения внешних параметров*.

Система, заключенная в адиабатическую оболочку, называется *адиабатически изолированной*.

Опытные факты, полученные при исследовании процессов в таких системах, позволяют сформулировать утверждение, получившее название первого начала термодинамики для систем в адиабатической оболочке. (Опыт Джоуля по определению механического эквивалента тепла).

Если система тел адиабатически изолирована, то работа внешних сил над этой системой не зависит от способа, или «пути» перехода системы из начального состояния в конечное, а зависит только от её начального и конечного состояний.

(Заметим, что если адиабатически изолированная система переходит из состояния 1 в состояние 2, то обратный адиабатический переход может оказаться невозможным).

Поскольку работа внешних сил не зависит от пути перехода адиабатически изолированной системы, а определяется только её начальным и конечным состояниями, естественно ввести некоторую функцию U , которую назовем внутренней энергией и определим как

$$U_2 - U_1 = A' . \quad (32)$$

Внутренней энергией U системы называется функция состояния, приращение которой во всяком процессе, совершаемом системой в адиабатической оболочке, равно работе внешних сил над системой при переходе её из начального равновесного состояния в равновесное конечное состояние.

Термин «приращение» следует понимать в алгебраическом смысле.

Поскольку для квазистатических процессов $A' = -A$, то

$$U_1 - U_2 = A, \text{ или } A = -\Delta U . \quad (33)$$

Внутренняя энергия определена не однозначно, а с точностью до произвольной аддитивной постоянной и только для равновесных состояний. Поэтому физический смысл имеет разность ΔU .

Если рассматривать как сумму энергий макроскопических частей, то пренебрегаем их поверхностной энергией.

Если адиабатическая оболочка жесткая, то в любых процессах работа A системы равна нулю. Поэтому в отсутствие внешних полей при любых изменениях внешней среды внутренняя энергия такой системы сохраняется.

Количество теплоты. Математическая формулировка первого начала термодинамики.

Если оболочка системы жесткая, что не позволяет производить над системой макроскопическую работу (предполагаем, что силовые поля отсутствуют), но адиабатической изоляции нет, то можно менять состояние системы, вводя её в соприкосновение с телами, имеющими иную степень нагретости. Опыт показывает, что при соприкосновении внутренняя энергия горячего тела будет уменьшаться и, наоборот, холодное тело будет увеличивать свою внутреннюю энергию, хотя макроскопическая работа при этом не совершается.

Процесс обмена внутренними энергиями соприкасающихся тел, не сопровождающийся производством макроскопической работы, называется теплообменом. Энергия, переданная телу окружающей средой в результате теплообмена, называется количеством теплоты, или просто теплотой, полученной телом в таком процессе.

Изменение внутренней энергии в результате теплообмена, тем не менее, обусловлено работой внешних сил. Однако, эта работа совершается в результате взаимодействия молекул системы с молекулами окружающей среды, т.е., совершается на молекулярном уровне, и её принято называть *микроскопической работой*. Например, если некоторое тело приведено в контакт с горячим газом, то передача энергии от газа телу происходит путем столкновений молекул газа с молекулами тела.

Приведем интересующую нас систему, назовем её I , в тепловой контакт с некоторой системой II и поместим образованную таким образом систему $I + II$ в адиабатическую оболочку. При таких условиях система I может обмениваться теплом с системой II , но теплообмен системы $I + II$ с окружающей средой невозможен. Сделаем оболочку системы II жесткой, чтобы эта система не могла производить макроскопической работы. Напротив, пусть оболочка системы I позволяет ей производить работу над окружающей средой. Схематически такая система изображена на рисунке.

Стенки и поршень в сосуде – адиабатические, а перегородка может проводить тепло.

Пусть в результате работы A_{12} , совершенной системой I , система $I + II$ перешла из начального состояния 1 в состояние 2.

Используя определенную в предыдущем параграфе функцию состояния U , можем записать

$$(34) \quad A_{12} = (U_1 + U'_1) - (U_2 + U'_2), \text{ где}$$

U и U' - внутренние энергии систем I и II , соответственно. Или

$$(35) \quad A_{12} = U_1 - U_2 + (U'_1 - U'_2)$$

Убыль внутренней энергии системы II в соответствии с данным нами определением есть количество теплоты, полученное системой I в рассматриваемом процессе. Обозначив эту величину через ΔQ , можем записать

$$\Delta Q = U'_1 - U'_2 = -\Delta U'. \quad (36)$$

Тогда соотношению (35) можно придать вид

$$\Delta Q = U_2 - U_1 + A_{12}. \quad (37)$$

Уравнение (37) представляет собой математическую формулировку первого начала термодинамики.

Теплота ΔQ , полученная системой, идет на приращение её внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ и на производство внешней работы A_{12} .

Исторически понятие о теплоте как о количественной величине возникло из калориметрических измерений. В этих измерениях о количестве теплоты, сообщенной телу, судят по изменению температуры калориметра, с которым тело обменивается теплотой.

Для квазистатических процессов, в которых термодинамические параметры испытывают бесконечно малые изменения, уравнение, выражающее первое начало термодинамики, принимает вид:

$$\delta Q = dU + \delta A, \text{ или } \delta Q = dU + PdV. \quad (38)$$

Если внутренняя энергия системы не изменяется ($U_1 = U_2$) и к системе не подводится тепло ($\Delta Q = 0$), из первого начала неизбежно следует, что $A = 0$.

Это означает, что *невозможен процесс, единственным результатом которого являлось бы производство работы без каких бы то ни было изменений в других телах*. Механизм для осуществления такого процесса получил название *перпетуум мобиле* (вечный двигатель). Т.о., из первого начала термодинамики следует невозможность построения вечного двигателя.

Другими словами, согласно первому началу термодинамики (закону сохранения энергии при протекании тепловых процессов) термодинамическая система может совершать работу только за счет своей внутренней энергии или (и) каких-либо внешних источников энергии.

Механический эквивалент тепла....

Из уравнения (37) следует, что *количество теплоты ΔQ , полученное телом, не является функцией состояния*, поскольку эта величина, как и работа A , зависит от способа перевода системы в рассматриваемое состояние. Если состояние системы задано без указания процесса, посредством которого оно было достигнуто, то ничего нельзя сказать о количестве теплоты, содержащемся или запасенном в теле, но, напротив, можно говорить о запасе внутренней энергии, которая является функцией состояния.

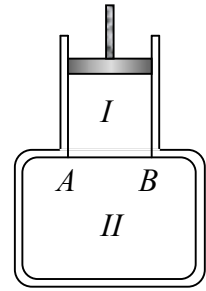
Встречая или употребляя термины «тепловая энергия» или «запас теплоты» следует понимать, что речь идет о *внутренней энергии тела*, но ни в коем случае не о *количестве теплоты*, запасенной телом в процессе теплообмена.

Термин «количество теплоты» наука получила в наследство от *теории теплорода*, рассматривавшей теплоту как гипотетическую невесомую жидкость, содержащуюся в телах, и которую нельзя ни создать, ни уничтожить. Эти воззрения сейчас представляют интерес лишь для истории науки. Однако и по сегодняшний день в калориметрии часто рассуждают так, как если бы был справедлив «закон сохранения количества теплоты». Так поступают, например, при вычислении температуры смеси жидкостей или теплоемкости тел при калориметрических измерениях и в математической теории теплопроводности.

Дело в том, что квазистатические процессы в адиабатически изолированной системе происходят так, как если бы выполнялся «закон сохранения количества теплоты». Допустим, что термодинамическая система, заключенная в адиабатическую оболочку, состоит из n не перемешивающихся подсистем, химически не реагирующих друг с другом и имеющих разные температуры. Между подсистемами может происходить только теплообмен. Если ΔQ_i — тепло, квазистатически полученное i -той подсистемой, то для всей системы

$$\sum_{i=1}^n \Delta Q_i = 0. \quad (39)$$

Калориметрические опыты проводятся либо при постоянном объеме, либо при постоянном давлении. Запишем первое начало термодинамики применительно к таким процессам.



Если объем V системы постоянен, то работа A_{12} , произведенная системой над внешними телами, равна нулю, и первое начало может быть записано в виде:

$$\Delta Q = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (V = \text{const}). \quad (1.9)$$

Если же постоянно давление, то, представив работу системы как

$$A_{12} = P(V_2 - V_1) = \Delta(PV), \quad (1.10)$$

для первого начала получаем

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta(PV). \quad (1.11)$$

Введем новую величину

$$H = U + PV. \quad (1.12)$$

Понятно, что она является функцией состояния, поскольку образована из величин U, P, V , являющихся функциями состояния. Функция H называется *энтальпией* (от греческого *entha'lpō* - нагреваю) или *тепловой функцией* (иногда, *теплосодержанием*). Эта функция играет в термодинамике важную роль.

При $P = \text{const}$

$$\Delta Q = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (1.13)$$

Поэтому *энтальпию можно определить как функцию состояния, приращение которой при изобарическом процессе дает теплоту, полученную системой.*

Т.о., для системы, объем которой остается постоянным, количество теплоты ΔQ равно приращению её внутренней энергии ΔU . Если же в системе постоянным поддерживается давление P , то количество теплоты выражается приращением энтальпии ΔH . Примечательно, что в обоих случаях ΔQ не зависит от пути перехода, а определяется только начальным и конечным состоянием системы. Именно на этом основании и могло сложиться представление о некоторой величине Q , содержащейся в теле и не зависящей от пути проведения процесса. В связи с этим сразу же подчеркнем, что величина ΔQ имеет различный смысл в зависимости от характера процесса: в изохорном процессе под Q следует понимать внутреннюю энергию U системы, тогда как в изобарном – энтальпию H . Имеющее место сохранение величины ΔQ в обоих случаях сводится к закону сохранения энергии.

Обозначение бесконечно малых количеств теплоты и работы символами δQ и δA вместо dQ и dA связано с тем, что теплота и работа не являются функциями состояния. Поэтому δQ и δA не могут рассматриваться как полные дифференциалы, т.е. не всегда могут быть представлены как бесконечно малые приращения каких-то функций состояния, что и подчеркивается особой формой записи.

Теплоемкость.

Теплоемкостью тела C называется отношение бесконечно малого количества теплоты δQ , полученного телом, к соответствующему приращению dT его температуры:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.14)$$

Теплоемкость, определенная для единицы массы тела, называется *удельной* и обозначается буквой c . *Молярной теплоемкостью* называют теплоемкость одного моля вещества.

Задание приращения температуры dT не определяет полностью того бесконечно близкого к начальному состояния, в которое переходит система. Одному и тому же повышению температуры могут соответствовать различные конечные состояния системы и, вообще говоря, различные количества теплоты δQ , полученные системой. Соответственно, могут быть разными и теплоемкости системы при таких переходах. Т.о., теплоемкость есть не функция состояния тела, а характеристика бесконечно малого процесса, совершаемого телом.

Действительно, используя выражения (1.14) и (38) можно записать

$$C = \frac{dU + PdV}{dT}. \quad (1.15)$$

Так как формально

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (1.16)$$

то

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT}. \quad (1.17)$$

Объем V системы, как это следует из уравнения состояния, функционально связан не только с температурой T , но и с давлением P . Поэтому при изменении давления отношение $\frac{dV}{dT}$ может принимать различные значения. Т.о., теплоемкость C для любого тела определена, вообще говоря, неоднозначно. В частности, для изотермического процесса ($\delta Q \neq 0; dT = 0$) $C = \pm\infty$, а для адиабатического ($\delta Q = 0; dT \neq 0$) $C = 0$.

Особое значение, в том числе и практически важное, имеют теплоемкости, определенные для процессов, происходящих в системе при постоянном объеме или постоянном давлении.

Если система заключена в жесткую оболочку, то объем остается постоянным ($dV = 0$) и

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (1.18)$$

Если же в системе постоянным поддерживается давление, то в формуле (1.17) отношение $\frac{dV}{dT}$ следует заменить на частную производную $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$. Тогда для теплоемкости получим

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (1.19)$$

Внутренняя энергия идеального газа. Закон Джоуля.

Для получения конкретных результатов при проведении расчетов на основе термодинамических соотношений необходимо знать,

во-первых, явный вид уравнения состояния $f(P, V, T) = 0$, называемого также *термическим уравнением состояния*,

во-вторых, уравнения, определяющего внутреннюю энергию тела как функцию параметров состояния, например, $U = U(V, T)$, называемого *калорическим уравнением состояния*.

Оба этих уравнения формальная термодинамика заимствует из опыта.

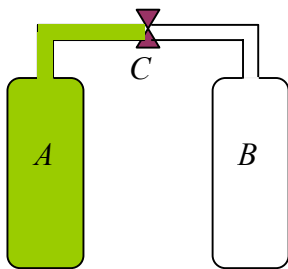
Рассмотрим, прежде всего, приложения первого начала термодинамики к идеальным газам.

Термическим уравнением состояния идеального газа является уравнение Менделеева-Клапейрона, имеющее для одного моля газа вид

$$PV = RT.$$

Чтобы установить калорическое уравнение состояния газа, мы должны обратиться к экспериментам, которые позволили дать ответ на вопрос о зависимости внутренней энергии идеального газа от объема. Эти опыты были проведены Гей-Люссаком, Джоулем и, наконец, Джоулем совместно с В. Томсоном. Схема опыта Джоуля и В. Томсона, выполнивших за десятилетие (1852-1862 гг.) безупречные экспериментальные исследования, существенно отличалась от использованной в двух предыдущих работах. Это привело исследователей к более далеко идущим физическим выводам.

Однако, для нас на данный момент наибольший интерес представляет именно ответ на вопрос о зависимости внутренней энергии газа U от занимаемого им объема. Поэтому мы остановимся только на рассмотрении простой идеи, положенной в основу опытов сначала Гей-Люссака, а затем Джоуля.



Два сосуда одинаковых объемов A и B соединены трубкой с краном. Сосуд A наполнен воздухом, а сосуд B откачан. Вся система является жесткой и адиабатически изолированной. Поэтому внешняя работа не производится ($\delta A' = 0$), теплообмена с окружающей средой нет ($\delta Q = 0$). Т.о., первое начало дает $dU = \delta Q + \delta A' = 0$.

Откроем кран. Воздух из сосуда A устремляется в сосуд B . Дождемся теплового равновесия, т.е. установления во всей системе, включающей в себя оба сосуда, одинаковой температуры. Опыт показывает, что температура газа не изменяется, когда его объем удваивается, т.е. в системе

$A + B$ она остается, равной первоначальной температуре T воздуха в сосуде A .

Отсюда следует вывод, что *внутренняя энергия идеального газа не зависит от занимаемого им объема*.

Другими словами, для идеального газа внутренняя энергия U функционально зависит только от температуры T . Этот опытный факт называется законом Джоуля.

Физический смысл результата, вытекающего из опыта Джоуля – отсутствие взаимодействия между молекулами идеального газа.

Функция $U = U(T)$ может быть выражена через теплоемкость C_V идеального газа. Т.к. для идеального газа внутренняя энергия не зависит от объема, то

$$C_V = \frac{dU}{dT}, \quad (1.20)$$

т.е. сама теплоемкость C_V идеального газа является функцией только температуры и не зависит от объема.

Опыт показывает, что и для многих реальных газов величина C_V в широком температурном интервале остается практически постоянной. Начиная с температур порядка 100 К и до температур порядка 1000 К, можно пренебречь зависимостью C_V от температуры и использовать простую формулу

$$U = C_V T, \quad H = C_P T. \quad (1.21)$$

Уравнение Роберта Майера.

Из формул (1.19) и (1.18) следует

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Для идеального газа по закону Джоуля

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0,$$

а из уравнения Менделеева-Клапейрона получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}.$$

Т.о.,

$$C_P - C_V = R.$$

Это важное соотношение называется уравнением Роберта Майера.

Вывод этого уравнения можно провести, основываясь на первом начале термодинамики.

Пусть моль идеального газа находится в цилиндре с поршнем.

Закрепив поршень, повысим температуру газа на dT . Т.к. объем газа остается постоянным, то количество теплоты, необходимое для нагревания, равно

$$V = \text{const} : \quad \delta Q = C_V dT.$$

Согласно первому началу, в изохорном процессе ($\delta A = 0$) количество полученной теплоты равно изменению внутренней энергии газа

$$C_V dT = dU. \quad (1.25)$$

Пусть начальное состояние газа то же самое, но поршень может свободно перемещаться, сохраняя постоянным давление P . Теперь для повышения температуры газа на dT потребуется теплота

$$P = \text{const} : \quad \delta Q = C_P dT.$$

Внутренняя энергия идеального газа, зависящая только от температуры, изменится так же, как и в предыдущем опыте. Кроме того, газ совершит работу

$$\delta A = PdV = d(PV) = d(RT) = RdT.$$

Т.о.,

$$C_P dT = dU + RdT. \quad (1.28)$$

Вычитая из (1.28) уравнение (1.25) и поделив на dT , снова получаем уравнение Роберта Майера.

Этот вывод уравнения Роберта Майера ясно показывает, что различие между теплоемкостями C_P и C_V для идеального газа обусловлено только работой, которую совершает газ при расширении против постоянного внешнего давления.

Теплоемкость и степени свободы. Зависимость теплоемкости от температуры.

Закон о равнораспределении энергии по степеням свободы мы обсудили, когда рассматривали средние значения энергии, приходящиеся на различные степени свободы молекул.

Рассмотрим идеальный газ. Один моль газа содержит N_A молекул, поэтому его внутренняя энергия может быть найдена как

$$U = N_A \langle \varepsilon \rangle = N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT,$$

где $\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} kT$ – средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы.

Определим теплоемкости C_V идеального газа в зависимости от строения его молекул.

- 1) Одноатомные молекулы - три поступательных степени свободы:

$$C_V = \frac{i}{2} R = \frac{3}{2} R. \quad (3.15)$$

- 2) Двухатомные молекулы с жесткой связью - 3 поступательных степени свободы + 2 вращательных степени = 5 степеней свободы. Тогда

$$C_V = \frac{5}{2} R. \quad (3.16)$$

- 3) Двухатомные молекулы с упругой связью - 3 поступательных степени свободы + 2 вращательных степени + 1 колебательная степень свободы. На колебательную степень свободы приходится две половинки $2 \times \frac{kT}{2}$, т.е. kT . Тогда

$$C_V = \frac{7}{2} R. \quad (3.17)$$

- 4) Многоатомная молекула - тогда введем $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}$ и теплоемкость:

$$C_V = \frac{i}{2} R, \quad C_p = \frac{i+2}{2} R \quad (3.18)$$

Эти простые формулы хорошо описывают теплоемкости многих реальных газов (одноатомных и многих двухатомных) вблизи комнатной температуры. Для газов, образованных 3-х атомными молекулами чаще наблюдаются отклонения от полученных значений.

Опыт показал, что в широком температурном диапазоне C_V существенно зависит от температуры.

Экспериментальная зависимость теплоемкости газа 2-х атомных молекул (типа H_2) от температуры, построенная в полулогарифмическом масштабе, приведена на рисунке.

Опыт показывает, что классический закон равнораспределения энергии по степеням свободы выполняется не при всех температурах. Понимание такой температурной зависимости теплоемкости было достигнуто в квантовой физике, где учитывается, что энергия молекул принимает дискретные значения.

Пусть расстояние между двумя уровнями энергии равно

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1.$$

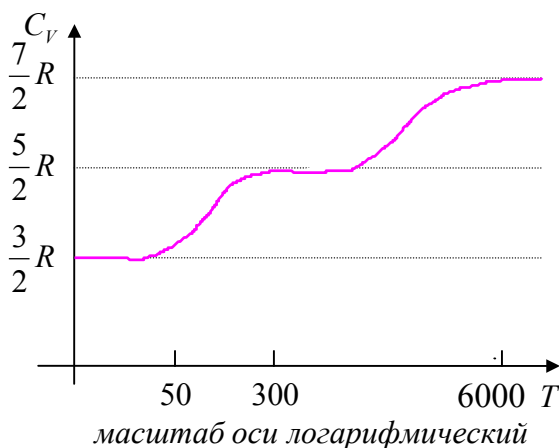
Тогда если внутренняя энергия теплового движения такая, что $kT \ll \Delta \varepsilon$, то этой энергии не хватает, чтобы возбудить уровень энергии ε_2 и соответствующую степень свободы. Тогда при расчете теплоемкости системы надо учитывать степени свободы, связанные только с уровнем энергии ε_1 . Степени свободы, связанные с уровнем ε_2 не будут давать вклад в теплоемкость.

Для типичной двухатомной молекулы получаются следующие температуры для полного включения различных степеней свободы:

$$\text{Для поступательного движения } \Delta \varepsilon_{\text{пост}} \leq 50K$$

$$\text{Для вращательного движения } \Delta \varepsilon_{\text{вращ}} \leq 300K$$

$$\text{Для колебательного движения } \Delta \varepsilon_{\text{кол}} \leq 6000K$$



С ростом температуры происходит включение соответствующих степеней свободы. И только при $kT > \Delta \epsilon_{\text{кол}}$ газ ведет себя в соответствии с классическим законом равнораспределения.

Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона.

Процесс, происходящий в системе без теплообмена с окружающей средой, называется адиабатическим. Установим связь между параметрами идеального газа, совершающего квазистатический адиабатический процесс. Положив в уравнении (38) $\delta Q = 0$ и $dU = C_V dT$, получаем

$$C_V dT + PdV = 0. \quad (1.25)$$

Дифференцируя уравнение Менделеева-Клапейрона, получим

$$d(PV) = PdV + VdP = RdT,$$

откуда

$$dT = \frac{PdV + VdP}{R} = \frac{PdV + VdP}{C_P - C_V}. \quad (1.26)$$

Выражая dT из (1.25), находим

$$C_P PdV + C_V VdP = 0.$$

Введем обозначение

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}. \quad (1.27)$$

Тогда

$$\gamma PdV + VdP = 0. \quad (1.28)$$

Мы получили дифференциальное уравнение, описывающее квазистатический адиабатический процесс, проводимый с идеальным газом.

Теплоемкости C_P и C_V идеального газа, вообще говоря, зависят от температуры, однако во многих случаях они остаются практически постоянными в широком интервале температур. Понятно, что постоянным будет и их отношение γ .

При этом условии уравнение (1.28) легко интегрируется

$$PV^\gamma = \text{const}. \quad (1.29)$$

Полученное соотношение называется *уравнением Пуассона* (1781 – 1840). Оно является уравнением *адиабаты* – кривой, изображающей квазистатический адиабатический процесс.

Величина γ называется *показателем адиабаты*, или *адиабатической постоянной*.

Поскольку переменные P , V и T для идеального газа связаны уравнением $PV = RT$, то уравнение адиабаты можно записать как

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (1.30)$$

или

$$\frac{P^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \text{const}. \quad (1.31)$$

Так как $\gamma > 1$, то из уравнения (1.30) следует, что при адиабатическом сжатии газ будет нагреваться (механизм воспламенения горючей смеси в дизелях), а при адиабатическом расширении – охлаждаться. Нагревание газа при адиабатическом сжатии объясняется тем, что производимая внешними силами работа идет на увеличение внутренней энергии газа. Если газ идеальный, то, как следует из (1.21), увеличение его внутренней энергии будет проявляться в повышении его температуры. Аналогично объясняется охлаждение газа при адиабатическом расширении.

Калорическое уравнение идеального газа.

$$\begin{cases} C_P - C_V = R \\ \frac{C_P}{C_V} = \gamma \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_V = \frac{R}{\gamma-1} \\ C_P = \frac{\gamma R}{\gamma-1} \end{cases} \quad U = \frac{RT}{\gamma-1}, \quad H = \frac{\gamma RT}{\gamma-1}.$$

Политропические процессы.

Процессы, идущие при постоянной теплоемкости $C = const$, называются *политропическими процессами*. Найдем уравнение политропического процесса. Из первого начала имеем для одного моля:

$$\delta Q = CdT = pdV + dU = pdV + C_V dT. \quad (3.9)$$

Откуда, учитывая

$$PV = RT,$$

получаем

$$\frac{dT}{T} = \frac{R}{C - C_V} \frac{dV}{V} \quad (3.10)$$

Решая дифференциальное уравнение (3.10), находим уравнение политропического процесса в переменных T и V :

$$TV^{-\frac{R}{C-C_V}} = const \quad (3.11)$$

Обозначим $n = \frac{C - C_p}{C - C_V}$, тогда уравнение политропического процесса принимает вид:

$$\begin{aligned} pV^n &= const \\ TV^{n-1} &= const \end{aligned} \quad (3.12)$$

В частности, все элементарные процессы (изобарический, изохорический и изотермический) являются политропическими и их уравнения получаются из (3.12).

Теплоемкость твердых тел. Закон Дюлонга и Пти.

Распределение Максвелла-Больцмана позволяет получить теплоемкость твердых тел при высоких температурах T , при которых применимо классическое описание.

Равновесное состояние кристалла - периодическое расположение атомов в пространстве. Однако, атомы не находятся в покое, они совершают малые тепловые колебания относительно положений равновесия. Пусть колебания совершаются вдоль оси ОХ, тогда энергия такого осциллятора равна:

$$\varepsilon = 2 \times \frac{1}{2} kT = kT,$$

т.е. ε — энергия, приходящаяся на одну колебательную степень свободы.

Если считать, что атомы кристаллической решетки могут совершать колебания в пространстве вдоль осей ОХ, ОУ, ОZ, то средняя энергия атома будет равна $\langle \varepsilon \rangle = 3kT$, а тела, состоящего из N атомов, равна:

$$U = 3\langle \varepsilon \rangle = 3NkT \quad (3.19)$$

Если рассматривать 1 моль твердого тела, т.е. $N = N_A$, то имеем:

$$U = 3N_A kT = 3RT. \quad (3.20)$$

Эта энергия играет роль внутренней энергии в термодинамике, поэтому молярная теплоемкость при постоянном объеме твердого тела:

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = 3R. \quad (3.21)$$

Это закон Дюлонга и Пти: при высоких температурах молярная теплоемкость всех твердых тел не зависит от температуры и равна постоянному значению:

$$C_V = 3R = 25 \frac{\text{Дж}}{\text{Кмоль}}. \quad (3.22)$$

При низких температурах наблюдается отклонение теплоемкости твердых тел от закона Дюлонга и Пти.