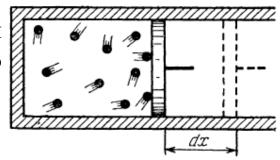
7. Механическая работа термодинамической системы. Графическое представления работы

Существует две формы изменения внутренний энергии – работа и теплота.

Рассмотрим цилиндрический сосуд с подвижным поршнем поперечным сечением S который очень медленно смещается и заставляет равновесно расширяться газ.



При малом смещение dx газ совершит работу: $\partial A = F \cdot dx = P \cdot S \cdot dx = P \cdot dV \Rightarrow$

$$\partial A = P \cdot dV$$

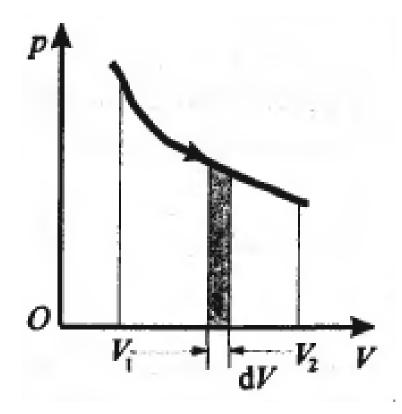
При расширении газ совершит положительную работу, при сжатии – отрицательную. (положительную работу, совершают внешние силы).

Если процесс идет при конечном изменении объема от V_1 до V_2 , то работу можно определить интегрированием:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

7. Механическая работа термодинамической системы. Графическое представления работы

$$\partial A = P \cdot dV$$



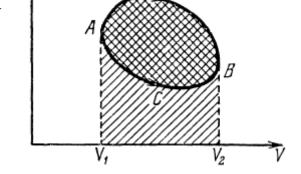
$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

7. Механическая работа термодинамической системы. Графическое представления работы

Предположим, что тело может перейти из состояния A в состояния B в результате двух различных равновесных процессов.

Первому из них соответствует кривая ACB, а второму кривая $-A \cancel{\square} B$. Тогда:

$$A_1 = \int_{(ACB)} P \cdot dV$$
 и $A_2 = \int_{(ADB)} P \cdot dV \Rightarrow$



$$A_2 - A_1 \neq 0$$

- разность работ численно равна площади, фигуры ограниченой крывыми процессов, что и доказывает *зависимость работы от пути проведения процесса*.

Изменение внутренней энергии не зависит от пути проведения теплового процесса, а только от начального и конечного состояний, $\oint dU = 0$.Внутренная энергия — функция состояния, а работа $\oint dA \neq 0$ - функция процесса.

8. Теплообмен. Количество теплоты. Теплоемкость

Количество теплоты — энергия, которую получает или теряет тело при теплопередаче.

Различные тела, обладающей одной и той же массой, нагреваются поразному при сообщении им одного и того же количества тепла — различаются *теплоемкостями*.

Теплоемкостью тела называется количество тепла, которое телу необходимо сообщать, чтобы его температура изменилась на 1°C:

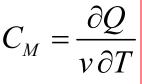
$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\partial Q}{\partial T}$$

8. Теплообмен. Количество теплоты. Теплоемкость

Теплоемкость единицы массы – это *удельная теплоемкость*. А одному моля – молярная теплоемкость

$$c = \frac{\partial Q}{m \, \partial T}$$

Основные формулы





Закон сохранения энергии, устанавливающий связь между изменением внутренней энергии, работой и количеством теплоты — первое начало термодинамики.

Первое начало термодинамики: теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение ее внутреннею энергии и на совершение ею работы против внешних сил

$$Q = \Delta U + A$$

Количество теплоты является функцией процесса, а не функцией состояния, то есть количество теплоты, полученное системой, зависит от способа, которым она была приведена в текущее состояние.

В дифференциальной форме:

$$\partial Q = dU + \partial A$$

Если система периодически возвращается в первоначальное состояние, то изменение ее внутренней энергии $\Delta U = 0$ (A = Q) т.е. вечный двигатель первого poda — периодически действующий двигатель, который совершал бы большую работу, чем сообщенная ему извне энергия — невозможен.

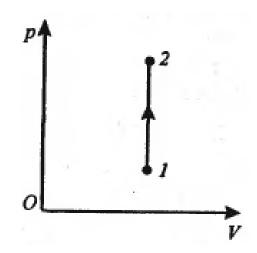
а) изохорный процесс:

$$V = const$$
, $m = const \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \partial A = pdV = 0$

$$(\partial Q)_{V=const} = (dU)_{V=const} = v \frac{i}{2} R dT$$

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{v \, dT}\right)_{V=const} = \frac{i}{2}R$$

 C_V – молярная теплоемкость при постоянном объеме.



изохорное нагревание

$$Q = v \frac{i}{2} R \Delta T = v C_V \Delta T$$

б) изобарный процесс: $p = const, m = const \Rightarrow \partial A = pdV$

$$\left(\partial Q\right)_{p=const} = dU + \left(p\,dV\right)_{p=const} \Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial Q}{v\,dT}\right)_{p=const} = \frac{dU}{v\,dT} + \frac{p\,dV}{v\,dT} \quad \begin{cases} pV = vRT\\ p\,dV = vR\,dT \end{cases} \Rightarrow$$

$$C_p = \frac{v\frac{i}{2}RdT}{vdT} + \frac{vRdT}{vdT} = \frac{i}{2}R + R \Rightarrow C_p = \frac{i+2}{2}R$$

$$C_p = C_V + R$$
 - уравнение Майера

 C_p – молярная теплоемкость при постоянном давлении.

$$Q = v \frac{i+2}{2} R \Delta T = v C_p \Delta T$$

изобарное расширение

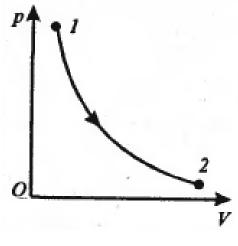
 $\partial A = p \, dV = vR \, dT \Rightarrow \frac{\overline{R} \, vucленно \, paвна \, paботе \, uзобарного \, pacuupeния \, 1 \, моля \, udeaльного \, raза \, npu \, нaгревании \, ero \, нa \, 1 \, K$

в) изотермический процесс: $T = const, m = const \Rightarrow dU = 0$

$$\partial Q = \partial A = p \, dV \Rightarrow \begin{cases} pV = vRT \\ p = \frac{vRT}{V} \end{cases} \Rightarrow \partial Q = \partial A = vRT \frac{dV}{V}$$

$$Q = A = vRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = vRT \ln \frac{V_2}{V_1} = vRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$Q = A = vRT \ln \frac{V_2}{V_1} = vRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$



изотерма

г) адиабатический процесс:
$$\partial Q = 0 \Rightarrow 0 = dU + \partial A \Rightarrow \partial A = -dU$$

$$\partial A = -vC_V dT. \qquad vC_V dT + pdV = 0$$

$$pV = vRT \Rightarrow pdV + Vdp = vRdT$$

$$\Rightarrow dT = \frac{pdV + Vdp}{vR}$$

$$\Rightarrow dT = \frac{pdV + Vdp}{vR}$$

$$vC_V \cdot \frac{pdV + Vdp}{vR} + pdV = 0 \Rightarrow \frac{C_V}{R}(pdV + Vdp) + pdV = 0 \Rightarrow pdV(\frac{C_V}{R} + 1) + \frac{C_V}{R}Vdp = 0$$

$$pdV(\frac{C_{V}}{R}+1) + \frac{C_{V}}{R}Vdp = 0 \Rightarrow pdV\left(\frac{C_{V}+R}{R}\right) + \frac{C_{V}}{R}Vdp = 0 \Rightarrow \frac{C_{p}}{R}pdV + \frac{C_{V}}{R}Vdp = 0$$

$$\frac{C_p}{R} p dV + \frac{C_V}{R} V dp = 0 \times \left(\frac{1}{C_V V p}\right) \Rightarrow \frac{C_p}{C_V} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \Rightarrow$$

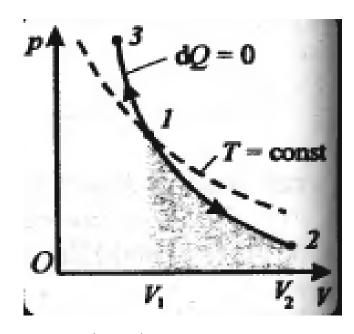
$$rac{C_p}{C_v}$$
 = γ — показателем адиабаты $pV^{\gamma}=const$ уравнение Пуассон

$$pV^{\gamma} = const$$

$$TV^{\gamma-1} = const$$

$$\frac{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{T} = const$$

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$$



адиабата

Круговым процессом, или циклом, называется процесс, в результате которого система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное состояние.

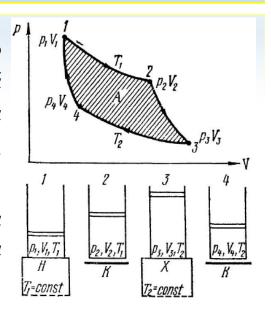
Если круговой процесс идет *по часовой стрелке* $(a \rightarrow 1 \rightarrow b \rightarrow 2 \rightarrow a)$, то работа будет *положительной* (A > 0 - цикл называется прямым); если же круговой процесс идет *против часовой стрелки* $(a \rightarrow 2 \rightarrow b \rightarrow a)$, то *отрицательной* (A < 0 - цикл называется обратным). Прямой цикл используется в *тепловых*, а *обратный* цикл – в *холодильных машинах*.

Термодинамический процесс называется *обратимым*, если он может происходить как в прямом, так и в обратном направлении, причем при проведение его сначалв в прямом а затем в обратном направлении система возвращается в исходное состояние, при этом ни в окружающей среде, ни в этой системе не происходит никаких изменений.

Всякий процесс, не удовлетворяющий этим условиям, является необратимым.

В 1824 г. французский инженер Сади Карно теоретически рассмотрел работу идеальной тепловой машины, состоящей из одного моля идеального газа {рабочее тело}, заключенного в цилиндр под поршнем, нагревателя и холодильника.

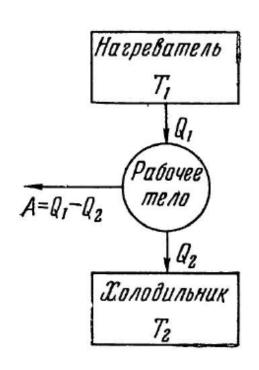
Цикл проводился по часовой стрелке. В результате цикла газ, получив количество теплоты Q1 от нагревателя и передав часть этого количества теплоты Q2 холодильнику, совершает положительную работу, равную



$$A = Q_1 - Q_2 \Rightarrow A < Q_1$$

Невозможен процесс в котором все получаемое от нагревателя количество теплоты целиком расходуется на совершение работы, часть этого количества теплоты должна быть отдана холодильнику - одна из формулировок второго начала термодинамики.

Из теоремы Карно следует что *тепловая машина* должна работать по схеме:



Коэффициент полезного действия идеальной тепловой машины:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$
 или $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

откуда следует, что коэффициент полезного действия идеальной тепловой машины меньше единицы. Для его повышения необходимо увеличивать разность температур нагревателя и холодильника.

Периодически действующая установка, в которой за счет работы внешних сил теплота передается телу с более высокой температурой — *холодильная*





Для кругового процесса Q = A, но, согласно условию $Q = Q_2 - Q_1 < 0$, поэтому A < 0 и $Q_2 - Q_1 = -A$ или $Q_1 = Q_2 + A$

т.е. количество теплоты Q_1 , отданное системой источнику теплоты при более высокой температуре T_1 , больше количества теплоты Q_2 , полученного от источника теплоты при более низкой температуре T_2 , на величину работы, совершённой над системой.

Эффективность холодильной машины характеризуют холодильным коэффициентом:

 $\eta' = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2},$

где A — работа которая затрачивается на приведение холодильной машины в действие.

11. Второе начало термодинамики

Первая теорема Карно гласит, что коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей по циклу Карно, зависит только от температуры нагревателя T_1 и T_2 холодильника, но не зависит от устройства машины, а также от вида рабочего вещества.

Вторая теорема Карно гласит — коэффициент полезного действия всякой тепловой машины не может превосходить коэффициент полезного действия машины, работающей по циклу Карно (идеальной) с теми же температурами нагревателя и холодильника.

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \le \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Формулировка Кельвина второго начала термодинамики - невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение всей теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу.

11. Второе начало термодинамики

<u>Формулировка Томпсона — Планка</u> - невозможен вечный двигатель второго рода.

<u>Формулировка Клаузиуса</u> - невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии в форме теплоты от холодного тела к горячему.

12. Приведенная теплота. Неравенства Клаузиуса

Из второй теоремы Карно имеем: $Q_1 - Q_2 \le \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

$$\Rightarrow 1 + \frac{Q_2}{Q_1} - 1 + \frac{T_2}{T_1} \le 0 \begin{cases} \text{знак} = - \text{ относятся к обратимыми процессами} \\ \text{знак} < - \kappa \text{ необратимым процессам} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \le 0$$
 неравенства Клаузиуса

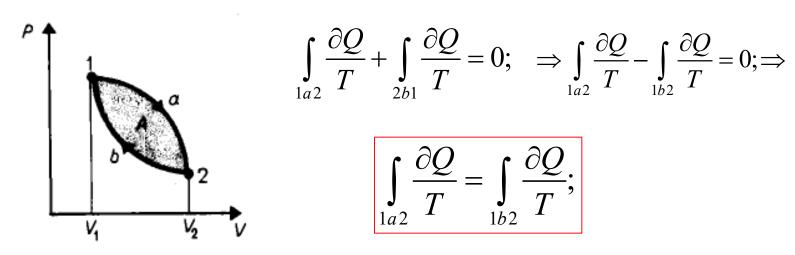
$$\Rightarrow \frac{Q}{T}$$
 приведенная теплота.

$$\oint \frac{\partial Q}{T} \le 0$$

Для кругового процесса: $\oint \frac{\partial Q}{T} \leq 0$ неравенства Клаузиуса для элементарного количество теплоты.

13. Приведенная теплота. Неравенства Клаузиуса

Покажем, что в случае обратимого кругового процесса сумма приведенных теплот сообщаемых телу, не зависит от пути по которому шел процесс.



Приведенное тепло, получаемое системой в квазистатическом процессе, не зависит от пути перехода и определяется только начальным и конечным состояниями системы.

14. Энтропия термодинамической системы и закон ее возрастания

 Φ ункция состояния, дифференциалом которой является $\partial Q/T$, называется энтропией и обозначается S.

$$dS = \left(\frac{\partial Q}{T}\right)_{\text{обратимом}} \Rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\partial Q}{T}$$

Свойства энтропии:

- а) энтропия системы нескольких тел равна сумме энтропии каждого телат.е. является аддитивной величиной.
- б) в равновесных процессах без передачи тепла энтропия не меняется. Поэтому равновесные адиабатические процессы называют также изоэнтропическими.
- в) при постоянном объеме энтропия является монотонно возрастающей функцией внутренней энергии тела.
- г) энтропия определяется только с точностью до произвольной постоянной.

14. Энтропия термодинамической системы и закон ее возрастания



тимый переходы между состояниями А и В.

Для необратимого кругового процесса *AC1BC2A* имеем:

$$\int_{AC_1B} \frac{\partial Q}{T} + \int_{BC_2A} \frac{\partial Q}{T} \le 0$$

для обратимого процесса
$$\Rightarrow \int_{BC_2A} \frac{\partial Q}{T} = S_A - S_B \Rightarrow$$

$$\int_{AC_1B} \frac{\partial Q}{T} + (S_A - S_B) \le 0 \Rightarrow S_B - S_A \ge \int_{AC_1B} \frac{\partial Q}{T}; \Delta S \ge \int_{AC_1B} \frac{\partial Q}{T}$$

для теплоизолированной системы $\partial Q = 0 \Rightarrow \Delta S \ge 0$

При совершении в изолированной системе обратимых процессов, ее энтропия остается неизменной. А необратимых - энтропия возрастает. Энтропия изолированной системы не может уменьшаться ни при каких процессах.

14. Энтропия термодинамической системы и закон ее возрастания

Изменение энтропии идеального газа участвующего в различных квазистатических процессах:

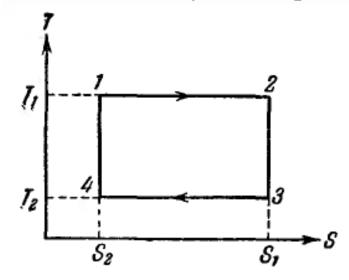
1) Адиабатический процесс (изоэнтропийный процесс):

$$\delta Q = 0$$
 \longrightarrow $\Delta S = \int_{1}^{2} \frac{\delta Q}{T} = 0$ \longrightarrow $S = \text{const.}$

- 2) Изотермический процесс: $\Delta S = \frac{m}{M} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)_{T=\text{const}} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}$
- 3) Изохорный процесс: $\Delta S = \frac{m}{M} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)_{V=\text{const}} = \frac{m}{M} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$
- 4) Изобарный процесс: $\Delta S = \frac{m}{M} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)_{p={\rm const}} = \frac{m}{M} C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

14. Энтропия термодинамической системы и закон ее возрастания

Используя понятие энтропии, можно сказать, что цикл Карно состоит из двух изотерм и двух изоэнтроп.



$$dS = \frac{\partial Q}{T} \Rightarrow \partial Q = TdS \Rightarrow Q = \int_{1}^{2} TdS = T(S_{2} - S_{1})$$

$$Q_{12} = T_1(S_1 - S_2); \ Q_{34} = T_2(S_2 - S_1)$$

$$A = Q_{12} + Q_{34} = T_1 S_1 - T_1 S_2 + T_2 S_2 - T_2 S_1 = (T_1 - T_2)(S_1 - S_2)$$

$$\eta = \frac{A}{Q_{12}} = \frac{(T_1 - T_2)(S_1 - S_2)}{T_1(S_1 - S_2)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

15. Статистическое толкование второго закона термодинамики

Более глубокий смысл энтропии раскрывается в статистической физике, энтропия связывается с термодинамической вероятностью состояния системы.

Термодинамическая вероятность W состояния W=2 системы — это число способов, которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической системы, или число микросостояний, осуществляющих данное W=4-макросостояние.

Согласно Больцману (1872), энтропия системы и термодинамическая вероятность и связаны между собой следующим образом:

$$S = k \ln W$$

Формула Больцмана позволяет дать энтропии следующее *статистическое* толкование: энтропия является мерой неупорядоченности системы.

