

10 Основы термодинамики

10.1 Внутренняя энергия

Система в целом определяется не поведением отдельных молекул, а поведением множества беспорядочно движущихся частиц. Законы массовых явлений изучает статистика. Они называются статистическими. Метод изучения явлений при помощи средних величин называется статистическим. Все параметры имеющие статистическую природу являются характеристиками системы в целом.

Рассмотрим первый такой параметр, который называется внутренняя энергия. В курсе механики мы рассматривали движение материальных точек и считали, что их внутреннее состояние остается неизменным при механических процессах. При этом в механических процессах могли происходить изменения механической энергии: кинетической и потенциальной. В термодинамике нас будет интересовать изменение энергии связанное с внутренним состоянием тел. Что же можно отнести к внутренней энергии тела?

Def. Внутренняя энергия это сумма кинетических энергий теплового движения всех молекул, сумма потенциальных энергий их взаимодействия и константа, связанная с внутренним строением молекул.

$$U = \sum_{i=1}^N K_0 + \sum_{i=1}^N \Pi_0 + const$$

Как вы думаете, откуда появилась константа. Константа равна ядерной энергии молекул, т.е. энергии связанной с внутренним строением атомов и молекул. Если сравнить эту константу с кинетической и потенциальной энергией молекул, то можно увидеть, что эта константа составляет мегаджоули, а кинетическая и потенциальная энергия молекул килоджоули.

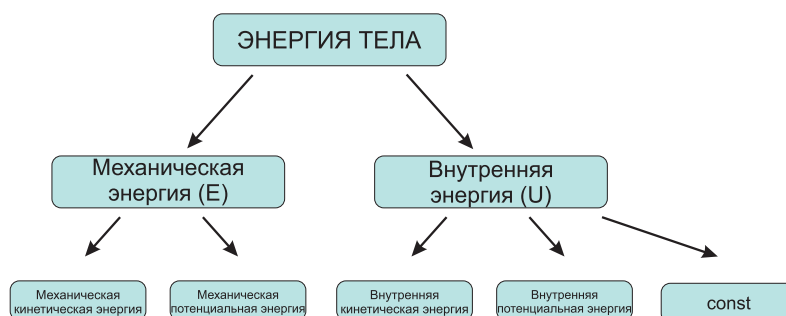
Но поскольку в молекулярной физике нас не интересует внутреннее строение молекул, мы считаем их материальными точками, то и на эту величину мы не будем обращать внимание.

$$K_0 = f(m_0, v) \quad \Pi_0 = f(m_0, V) \quad \Rightarrow \quad U = f(m_0, t, V, \text{род вещества})$$

Из определения видно, что внутренняя энергия тела не зависит от того, каким путем тело попало в это состояние, а определяется только состоянием.

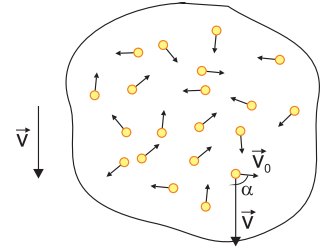
Def. Внутренняя энергия является функцией состояния.

Таким образом всю энергию тела можно разделить на следующие слагаемые:



Разбиение энергии тела на механическую и внутреннюю удобно тем, что зачастую в разных разделах физики мы можем исследовать изменения только какой-то одной величины, не касаясь другой. При этом в реальных процессах зачастую происходит изменения сразу всех составляющих энергии тела.

Рассмотрим в качестве примера кинетическую энергию падающего тела. Вся кинетическая энергия падающего тела может быть представлена в виде кинетической энергии хаотичного движения молекул и кинетической энергии поступательного движения тела вниз, т.к. каждая молекула участвует в двух движениях: хаотичном и поступательном. При этом скорость связанная с поступательным движением у всех молекул будет одна и та же. Тогда



$$\sum_{i=1}^N \frac{m_0(\vec{v} + \vec{v}_0)^2}{2} = \frac{\vec{v}^2}{2} \sum_{i=1}^N m_0 + \sum_{i=1}^N \frac{m_0 v_0^2}{2} + \sum_{i=1}^N \frac{2m_0 \vec{v} \vec{v}_0}{2}$$

Первое слагаемое является механической кинетической энергией, второе - внутренней кинетической энергией, а третье равно нулю в силу хаотичности движения молекул. В результате кинетическая энергия тела может быть представлена, как сумма механической кинетической энергии и внутренне кинетической энергии.

$$E_k = \frac{m\vec{v}^2}{2} + \sum_{i=1}^N \frac{m v_0^2}{2}$$

Ну и вообще говоря, полная энергия тела в соответствии со специальной теории относительности будет следующей формулой:

$$E_{\text{полн}} = E_{\text{мех}} + U = mc^2$$

Внутренняя энергия идеального газа:

$$\sum \Pi_0 = 0 \quad \text{const} = 0$$

В идеальном газе молекулы взаимодействуют только в момент столкновения, поэтому потенциальная энергия взаимодействия с другими молекулами равна нулю. В идеальном газе молекулы являются материальными точками, поэтому энергия связанная со строением молекул тоже отбрасывается.

Тогда

$$U = K_1 + K_2 + \dots + K_N = N \langle E_k \rangle = N \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \frac{N \cdot R}{N_A} T = \frac{3}{2} \nu RT$$

$$\boxed{U = \frac{3}{2} \nu RT = \frac{3}{2} \frac{m}{M} RT}$$

Внутренняя энергия идеального газа зависит от массы тел, рода вещества и температуры тела.

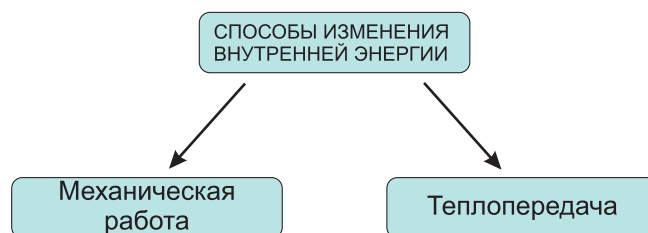
Но на самом деле в дальнейшем нас будет интересовать не сама внутренняя энергия, а ее изменение.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{3}{2} \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$

И тогда понятно, что пренебрегая константой, мы не вносим изменения в ΔU , поскольку в молекулярно-кинетической теории молекулы сохраняют свое строение, а следовательно эта константа в любом состоянии будет одинаковой.

10.2 Первое начало термодинамики.

Какие способы изменения внутренней энергии мы знаем?



Def. Работа и теплопередача - это два способа изменения энергии.

Эквивалентность работы и теплопередачи:

Количество теплоты мера изменения внутренней энергии без совершения механической работы.

$$Q = \Delta U$$

Различные методы исследования работы и теплоты привели к тому, что эти величины измерялись в различных единицах.

Исторически сложилось так, что количество теплоты измеряли в калориях:

1 калория - это такое количество теплоты, которое необходимо, чтобы нагреть 1 г воды на 1°C

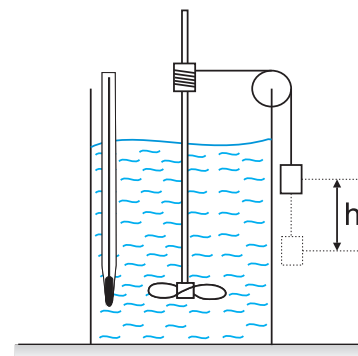
С другой стороны изменение внутренней энергии измеряется в Джоулях. Необходимо было найти механический эквивалент теплоты, т.е. переводной множитель из тепловых единиц в механические.

Для этого рассмотрим опыт Джоуля. Груз соединен с винтом опущенным в воду при помощи нити. Масса груза подобрана так, что при его отпускании он начинает двигаться вниз под действием силы тяжести. Винт при этом начинает вращаться, перемешивая воду, т.к. совершая над ней работу. Температура воды растет.

Измерив изменение температуры воды и зная массу воды в граммах, можно узнать сколько калорий тепла получила воды и чему равно изменение ее внутренней энергии:

$$\Delta U = m_{\text{воды в граммах}} \cdot \Delta t^\circ$$

Зная на какую высоту опустится груз, можно посчитать какую работу совершила сила тяжести в Джоулях:



$$A_{\text{тяж}} = mgh$$

Если пренебречь потерями, то

$$\Delta U = A_{\text{тяж}}$$

и можно будет определить переводной коэффициент из Джоулей в калории.

Def. Механическим эквивалентом тепла называется число, показывающее, какая работа должна быть совершена, чтобы вызвать такое же изменение внутренней энергии, как и при передачи единицы количества тепла.

Опыт Джоуля показал, что

Def. Количество переданной теплоты эквивалентно работе и механический эквивалент теплоты равен 4,2 Дж/кал

В общем случае, поскольку внутренняя энергия является функцией состояния, то ее изменение может произойти, как за счет совершения работы так и за счет теплопередачи. Тогда:

$$\Delta U = A^{\downarrow} + Q^{\downarrow}$$

$$A^{\downarrow} = -A^{\uparrow}$$

$$Q^{\downarrow} = \Delta U - A^{\downarrow} \Rightarrow \boxed{Q^{\downarrow} = \Delta U + A^{\uparrow}}$$

Последние уравнение удобно тем, что в нем все слагаемые записаны для данной системы.
Первое начало термодинамики:

Law →

Подведенное к системе тепло идет на изменение внутренней энергии системы и на совершение системой работы против внешних сил.

Правило знаков:

$A > 0$ - работу совершает система; $A < 0$ - работу совершают над системой; ΔU - показывает увеличилась или уменьшилась внутренняя энергия; $Q > 0$ - система тепло получает; $Q < 0$ - система тепло отдает.

Частные случаи:

1. $Q = 0$ - теплоизолированная система.

$$A = -\Delta U$$

В теплоизолированной системе работа совершаемая системой равна уменьшению ее внутренней энергии

2. $A = 0 \Rightarrow Q = \Delta U$. Этот случай соответствует различным видам теплопередачи. Когда изменение внутренней энергии осуществляется только за счет теплопередачи, т.е. никакая работа не совершается.

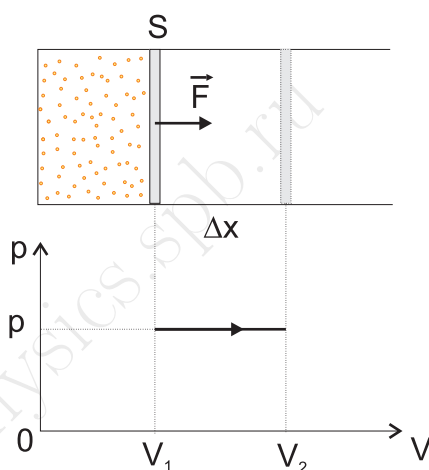
3. $Q = 0, A = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow U = const$

В замкнутой теплоизолированной системе полная энергия сохраняется.

Отсюда следует, невозможность создания вечного двигателя первого рода, т.е. двигателя совершающего работу в большем количестве, чем затрачено на работу самого двигателя.

10.3 Работа газа

Как найти работу газа? Рассмотрим работу газа при изобарическом расширении.

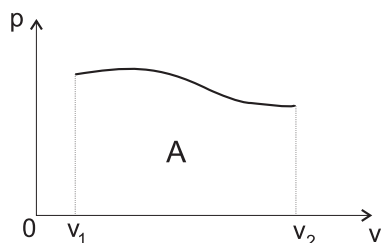


$$A = F\Delta x = pS\Delta x = p\Delta V = p(V_2 - V_1)$$

$$A_p = p(V_2 - V_1)$$

Площадь под графиком $p(V)$ численно равна работе, совершенной газом при изобарном расширении

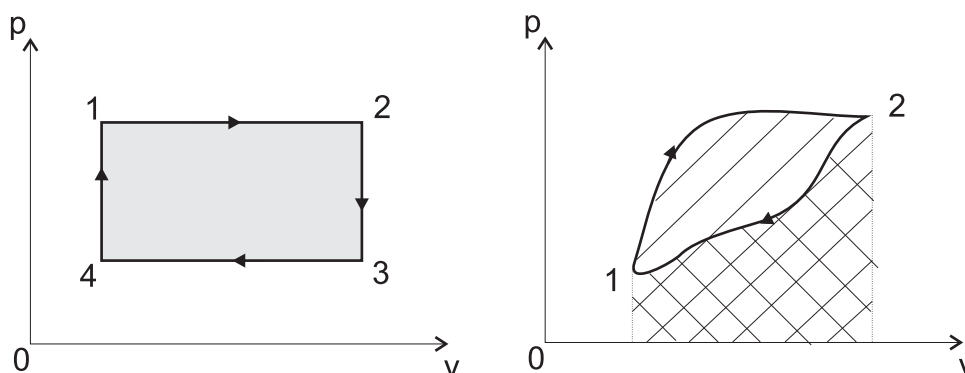
А что, если давление будет меняться произвольно?



$$A = \lim_{N \rightarrow \infty, \Delta V_i \rightarrow 0} \sum_{i=1}^N p_i \Delta V_i = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Def. Площадь под графиком $p(V)$ численно равна работе совершенной газом при расширении или над газом при сжатии.

Рассмотрим теперь циклический процесс.



$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} =$$

$$= 0 + p_2(V_3 - V_2) + 0 + p_1(V_1 - V_4) = (p_2 - p_1)(V_3 - V_2) = \Delta p \Delta V$$

Площадь ограниченная прямоугольником численно будет равна работе.

В общем случае:

Def. Работа газа за цикл численно равна площади, ограниченной графиком циклического процесса в координатах $p(V)$

10.4 Физический смысл постоянной Больцмана и универсальной газовой постоянной.

Вернемся к универсальной газовой постоянной. Из уравнения Клапейрона-Менделеева можно получить, что

$$p\Delta V = \nu R\Delta T \Rightarrow R = \frac{p\Delta V}{\nu\Delta T} = \frac{A}{\nu\Delta T}$$

Def. Универсальная газовая постоянная R показывает, какую работу может совершить 1 моль газа при изобарном нагревании на 1 К.

Вспомним, что постоянная Больцмана была введена через следующее соотношение:

$$k = \frac{R}{N_A}$$

То есть мы работу 1 моля газа приводим к числу молекул в этом моле, тогда

Def. Постоянная Больцмана k показывает какую работу совершает 1 молекула при изобарном нагревании 1 моля газа на 1 К.

10.5 Энергетическая трактовка изопроцессов

1. Изобарический процесс

$$Q = \Delta U + A, \quad \Delta U = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$$

$$A = p(V_2 - V_1) = \nu R \Delta T$$

$$\Rightarrow Q = \frac{i+2}{2} \nu R \Delta T$$

Все подведенное к газу тепло при изобарическом процессе, идет на изменение внутренней энергии и совершении газом работы против внешних сил.

2. Изохорический процесс

$$Q = \Delta U + A, V = const \Rightarrow A = 0 \Rightarrow \Delta U = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$$

$$Q = \Delta U = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$$

Все подведенное к системе тепло идет на изменение внутренней энергии.

3. Изотермический процесс

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT \Rightarrow \Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T$$

$$\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = \Delta U + A = A$$

Все сообщенное газу тепло идет на работу, совершенную газом. Если сжимаем газ, то совершенная над ним работа преобразуется в теплоту, которую газ отдает окружающей среде ($Q < 0, A < 0$), если газ расширяется, то он отбирает теплоту из окружающей среды и она превращается в механическую работу. ($Q > 0, A > 0$)

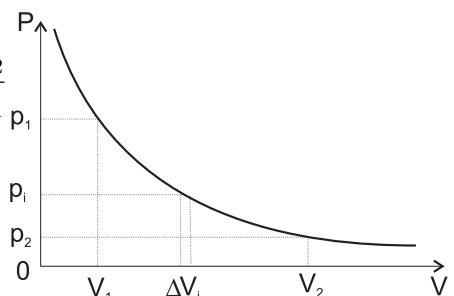
Т.к. при изотермическом процессе давление не остается постоянным, работу газа можно посчитать через площадь под графиком в координатах $p(V)$.

$$A = \lim_{\Delta V_i \rightarrow 0, N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N p_i \Delta V_i = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$A_T = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Пример: Пробирка, закрытая лейкоподвижным поршнем. В пробирке находится газ. Вне пробирки вакуум. Отпускаем поршень. Газ совершает работу. Пусть $T = const$. Откуда берется тепло? Из вакуума?

Тепла не нужно, т.к. при расширении в данном случае газ не совершает работу против внешних сил. Их просто нет. Соответственно и подвода тепла для этого не нужно.

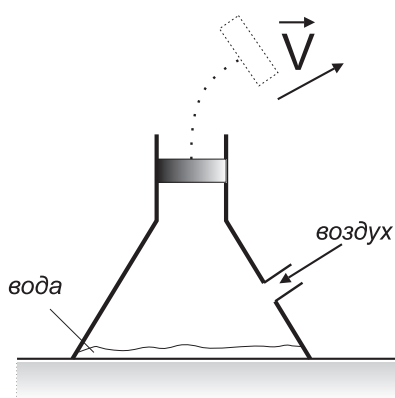


10.6 Адиабатический процесс

Def. Адиабатический - процесс протекающий без теплообмена с окружающей средой.

$$Q = 0$$

Для того, чтобы исключить теплообмен с окружающей средой, можно либо обеспечить хорошую теплоизоляцию, либо процесс должен протекать очень быстро, что не хватало времени на теплообмен.



Рассмотрим колбу закрытую пробкой. В колбе на дне находится небольшое количество воды. Это приведет к тому, что воздух в колбе будет повышенной влажности. Будем нагнетать воздух в колбу при помощи насоса. В некоторый момент, когда сила давления воздуха на пробку станет больше силы трения пробки о колбу, пробка начнет вылетать. При этом воздух в колбе, будет совершать работу по выталкиванию пробки.

Опыт показывает, что в момент вылета пробке в колбе образуется туман.

Туман образуется при резком понижении температуры, водяной пар начинает конденсироваться и воздух становится непрозрачным для света, свет рассеивается на капельках воды.

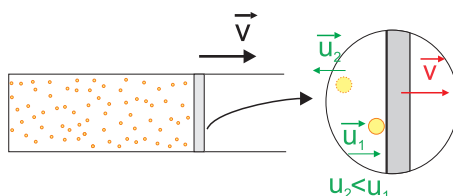
Таки образом в колбе в момент вылет пробки уменьшается температура.

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U + A = 0 \Rightarrow \boxed{-\Delta U = A}$$

$$A > 0 \Rightarrow \Delta U < 0 \Rightarrow U \downarrow, \Rightarrow T \downarrow$$

При адиабатическом расширении работа газа совершается за счет уменьшения внутренней энергии, при этом температура газа понижается.

МКТ трактовка:



Если молекулы сталкиваются с неподвижным поршнем, то отлетают с теми же по величине скоростями. При адиабатическом расширении они отлетают с меньшими скоростями, следовательно средний квадрат скорости молекул газа будет уменьшаться и температура газа при адиабатическом расширении будет уменьшаться.

$$p = \frac{1}{3}nm_0\langle v^2 \rangle = \frac{1}{3}\frac{N}{V}\langle v^2 \rangle$$

При адиабатическом расширении давление уменьшается не только за счет увеличения объема газа, как в изотермическом процессе, но и за счет уменьшения среднего квадрата скорости. Т.е. при адиабатическом расширении давление будет убывать быстрее, чем при изотермическом расширении.

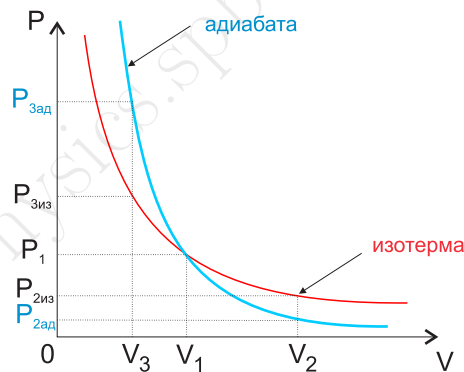
Графическое описание:

Def. График описывающий адиабатический процесс называется адиабатой.

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_{2\text{ад}} V_2}{T_2} \Rightarrow p_{2\text{ад}} = \frac{p_1 V_1 T_2}{V_2 T_1} = p_{2\text{из}} \frac{T_2}{T_1}$$

Поскольку при адиабатическом расширении $T_2 < T_1 \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} < 1$, отсюда следует

$$p_{2\text{ад}} < p_{2\text{из}}$$



Аналогично получится при сжатии, только $p_{3\text{ад}} > p_{3\text{из}}$

График адиабаты в координатах $p(v)$ круче графика изотермы.

Поскольку изотерма является гиперболой в координатах $p(V)$, адиабата будет описываться следующим уравнением:

$$pV^n = \text{const}, \quad n > 1$$

Но можно ли провести процесс строго без теплообмена. Вообще говоря нет.

На практике, процессы не носят строго адиабатического или изотермического характера. Действительные процессы называются политропными, при них меняются все процессы и происходит теплообмен с окружающей средой.

А возможен ли обмен энергией? Безусловно да, посредством совершения работы!

Быстро протекающие в природе процессы близки к адиабатическим, вследствие того, что не успевают произойти теплообмен. Но в этом случае адиабатический процесс не будет равновесным, а следовательно его нельзя будет изобразить графически.

Таким образом, с одной стороны, он должен протекать столь быстро, чтобы не успевал произойти теплообмен между системой и окружающей средой. С другой стороны, он должен происходить столь медленно, чтобы время его протекания превосходило время релаксации, возвращение системы в равновесное состояние.

10.7 Теплоемкость газов. Соотношение Майера.

Def. Теплоемкость показывает, сколько тепла необходимо сообщить газу для изменения его температуры на 1 К.

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U + A}{\Delta T}$$

1. $T = const$, C_T , $C_T \rightarrow \infty$ это означает, что передача газу тепла не приводит к увеличению температуры. Все тепло идет на работу газа.
2. $Q = 0$, C_A , $C_A = 0$
3. $V = const$, C_V , $C_V = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R$
4. $p = const$, $C_p = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{A}{\Delta T} = C_V + \frac{A}{\Delta T}$

Для идеального газа

$$A = p\Delta V = \frac{m}{M} R \Delta T \Rightarrow C_p = C_v + \nu R$$

Введем молярную теплоемкость

$$C^M = \frac{C}{\nu}$$

Тогда

$$C_p^M = C_v^M + R$$

последние уравнение называется соотношением Майера.

Справка:

Соотношение было получено в 1842 году немецким ученым **Юлиус Роберт фон Майером** (нем. Julius Robert von Mayer; 25 ноября 1814, Хайльбронн — 20 марта 1878).

Для двухатомных газов

$$C_p = \frac{5}{2}R + R \approx 3,5R \approx 29,1 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$$

$$n = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p^M}{C_v^M} = 1,4$$

Опыты показывают следующие значения для водорода, кислорода и азота.

	H_2	O_2	N_2
C_p (Дж/моль К)	28,83	29,38	29,12
C_p/C_v	1,385	1,397	1,389

Поскольку теоретические результаты были получены исходя из модели идеального газа, получается что эта модель хорошо предсказывает тепловые свойства газов в части их теплоемкостей.

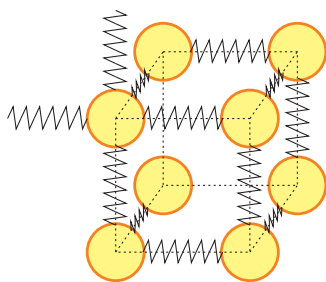
Оказывается, что степенной коэффициент в уравнении Пуассона для адиабатического процесса выражается через теплоемкости следующим образом:

$$pV^{C_p/C_v} = const$$

10.8 Теплоемкость твердых тел. Закон Дюлонга и Пти.

Придумаем механическую модель твердого тела. Для этого необходимо промоделировать межмолекулярные силы. Самый простой способ, это в качестве связей между молекулами использовать упругие пружинки.

Атомы будут совершать гармонические колебания в трёх направлениях, определяемыми структурой решетки, причём колебания по различным направлениям будут абсолютно независимы друг от друга.



В идеальном газе с количеством степеней свободы $i = 3$, средняя кинетическая энергия $\langle E_k \rangle = \frac{3}{2}kT$, т.е. на каждую степень свободы приходится энергия $\frac{1}{2}kT$.

В твердом теле имеет смысл говорить не о средней кинетической энергии молекул, а просто средней энергии молекул, в которую будет входить и потенциальная энергия взаимодействия:

$$\langle E \rangle = \frac{m\langle v_x^2 \rangle}{2} + \frac{m\langle v_y^2 \rangle}{2} + \frac{m\langle v_z^2 \rangle}{2} + \frac{k'x^2}{2} + \frac{k'y^2}{2} + \frac{k'z^2}{2}$$

где последние три слагаемых это потенциальная энергия упруго деформированных пружин по трем осям и k' это коэффициент жесткости пружин.

Добавим в модель еще одно предположение. Т.к. в идеальном газе на одну поступательную степень свободы приходилась энергия $\frac{1}{2}kT$, то и в твердом теле пусть каждое из слагаемых будет равно $\frac{1}{2}kT$. Это предположение будет частью нашей модели.

Тогда

$$\langle E \rangle = \frac{6}{2}kT = 3kT$$

Посмотрим, что получится для теплоемкости твердого тела при таких предположениях.

Внутреннюю энергию твердого тела можно посчитать, просуммировав энергии всех молекул

$$U = N \cdot \langle E \rangle = 3NkT = 3N \frac{R}{N_A} T = 3 \frac{N}{N_A} RT = 3\nu RT$$

$$\Delta U = 3\nu R \Delta T$$

Поскольку при сообщении тепла твердому телу его объем практически не меняется, то можно считать по аналогии с газом, что это "изохорический процесс тогда

$$C_V = \frac{\Delta U + A}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{3\nu R \Delta T}{\Delta T} = 3\nu R$$

Тогда молярная теплоемкость твердого тела будет равна

$$C_V^M = 3R \approx 24,93 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{МОЛЬ}}$$

Последнюю формула называется законом Дюлонга и Пти.

Закон был открыт в 1819 году французскими физиками **Пьером Луи Дюлонгом** (фр. Pierre Louis Dulong, член Парижской академии наук и её секретарь.) и **Алексисом Терезом Пти** (фр. Alexis-Therese Petit).

Т.е. получается, что молярная теплоемкость у всех твердых тел должна быть одинаковой. А что показывает эксперимент?

В-во	$C_V^M \left(\frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{МОЛЬ}} \right)$	$M (\text{Г/МОЛЬ})$
<i>Al</i>	24,4	27
<i>Fe</i>	25,0	56
<i>Cu</i>	24,5	64
<i>Pb</i>	26,4	207

Получается, что данная модель твердого тела с введенными предположениями очень хорошо описывает теплоемкость твердых тел.

Удельная теплоемкость равна

$$c = \frac{C}{m} = \frac{Q}{m\Delta T}$$

При этом удельная теплоемкость является характеристикой вещества, что можно увидеть в [опыте с плавлением парафина](#).

Рассчитаем теперь удельную теплоемкость твердых тел исходя из закона Дюлонга и Пти:

$$C_V^M = \frac{C_V}{\nu} = \frac{C_V}{m/M} = \frac{C_V}{m} M = cM \Rightarrow c = \frac{C_V^M}{M}$$

например удельная теплоемкость меди будет равна

$$c = \frac{24,5 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{МОЛЬ}}}{64 \cdot 10^{-3} \text{КГ/МОЛЬ}} = 382 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{КГ}}$$

При этом табличное значение удельной теплоемкости меди, т.е. значение установленное опытным путем равно

$$c_{\text{табл}} = 380 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{КГ}}$$

Таким образом все табличные величины, определенные опытным путем, можно рассчитать теоретически из закона Дюлонга и Пти с достаточно хорошей точностью.

10.9 Классификация тепловых процессов и их характеристики

Нагревание (Охлаждение)	Плавление (Кристаллизация)	Испарение (Конденсация)	Горение
$T \neq const$	$T = const$	$T = const$	
Тепло идет на увеличение скорости движения молекул	Тепло идет на разрушение кристаллической решетки	Тепло идет на переход молекул из жидкости в газ	Происходит выделение тепла
$Q \sim m, Q \sim \Delta t$ $\Rightarrow Q = cm\Delta t$ $\Rightarrow c = \frac{Q}{m\Delta t} = \frac{C}{m}$	$Q \sim m$ $\Rightarrow Q = \lambda m$ $\Rightarrow \lambda = \frac{Q}{m}$	$Q \sim m$ $\Rightarrow Q = Lm$ $\Rightarrow L = \frac{Q}{m}$	$Q \sim m$ $\Rightarrow Q = qm$ $\Rightarrow q = \frac{Q}{m}$
Удельная теплоемкость - физическая величина, которая показывает, какое количество теплоты необходимо сообщить телу массой 1 кг чтобы нагреть его на 1°C	Удельная теплота плавления - физическая величина, которая показывает, какое количество теплоты необходимо сообщить телу массой 1 кг, чтобы полностью его расплавить, при температуре плавления.	Удельная теплота парообразования - физическая величина, которая показывает, какое количество теплоты необходимо сообщить телу массой 1 кг, чтобы полностью его испарить, при температуре кипения.	Удельная теплота сгорания топлива - физическая величина, которая показывает, какое количество теплоты выделится при полном сгорании 1 кг данного вещества.

Уравнение теплового баланса для теплоизолированной системы:

$$\sum_{i=1}^N Q_i = 0$$

10.10 Метастабильные состояния.

Стабильное состояние - устойчивое равновесие.

Метастабильное - неустойчивое равновесие.

Оказывается, что можно получить воду при температурах ниже нуля и выше 100 градусов Цельсия. Для этого в воде не должно быть примесей, т.к. кристаллизация и парообразование идет на неоднородностях.

Ведь жидкие газы могут находиться в сосуде с температурой выше температуры кипения, но в конце концов газ конечно закипит, т.к. произойдет флуктуация плотности, т.е. изменение плотности в какой-то точке.

Переход из метастабильного состояния в стабильное происходит практически мгновенно.

Тело обладающее избытком внутренней энергии стремится перейти к устойчивому равновесию освобождаясь от избытка энергии. Такой переход происходит мгновенно.

Применение:

- Пузырьковая камера
- Спектрограф на пересыщенном паре.

10.11 Энтропия. Обратимые и необратимые процессы. Второе начало термодинамики.

Первое начало термодинамики это в некотором роде закон сохранения энергии. Давайте посмотрим, когда он применим. Нагретый чайник остывает в комнате. Энергия выделяется чайником с водой и поглощается воздухом комнаты. Таким образом первое начало термодинамики - выполняется.

Возможно ли обратное: горячий чайник в холодной комнате не остывает, а нагревается, за счет тепла, полученного из окружающего воздуха. Такой процесс без дополнительных устройств представить невозможно.

Будет ли справедливо в этом случае первое начало термодинамики? (Да, отданная и принятая энергии равны.)

Т.о. Первое начало термодинамики справедливо даже для тех процессов, которые не могут происходить в природе в естественных условиях.

Первое начало термодинамики не дает никаких указаний о том, в каком направлении развиваются процессы.

Еще пример: какой процесс провести легче - механическую работу преобразовать в тепло или наоборот?

При торможении машины, шлифовки поверх ости и т.д. - механическая энергия переходит во внутреннюю. Обратный процесс значительно сложнее и практически невозможен, необходимо создавать тепловые двигатели.

Из опыта видно, что разные виды энергии не равноценны в отношении способности превращаться в другие виды энергии.

О направленности не только тепловых, а вообще процессов в природе говорит второе начало термодинамики, полученное опытным путем:

Law →

Клаузиус: Невозможны процессы, единственным результатом которых был бы переход тепла от тела с более низкой температурой, к телу с более высокой температурой.

Law →

Томсон(лорд Кельвин): невозможен периодический процесс, единственным результатом которого, было бы совершение работы за счет тепла взятого от одного тела.

Томсон говорит о периодическом процессе, т.к. в это время появляются тепловые мшины, Сади Карно публикует работу "Движущая сила огня". Т.к. в тепловой машине должен быть элемент под названием "Холодильник именно об этом и говорит формулировка Томсона.

Энтропия

Для того, чтобы указать направление в которых развиваются тепловые процессы, Клаузиус вводит понятие энтропии.

Пусть система потребляет тепло в количестве ΔQ при температуре T , если температура постоянна, или возьмем маленький промежуток при котором T можно считать постоянной, тогда

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

эта формула определяет изменение ЭНТРОПИИ, можно доказать, что это есть функция состояния.

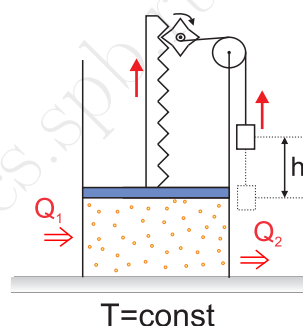
По определению, при $T = 0$ энтропия считается равной нулю.

$$T = 0 \Rightarrow S = 0$$

$\Delta S > 0$ - система поглощает тепло, $\Delta S < 0$ - система отдает тепло.

Рассмотрим следующий пример. Пусть есть легкий поршень, которые через шестеренку и блок соединен с грузом. Соединение сделано так, что при подъеме поршня груз также поднимается.

- Рассмотрим для начала случай, когда в системе нет трения. Подведем к газу некоторое количество теплоты Q_1 . Будем считать, что процесс протекает изотермически. Т.е. все подведенное тепло будет переходить в работу по перемещению поршня и в итоге в подъем груза на высоту h .



$$Q_1 = A = mgh$$

Возможен также и обратный процесс. Груз опускается, поршень опускается, совершается работа над газом и при изотермическом процессе, работа над газом перейдет в тепло, отданное окружающей среде - Q_2 .

В отсутствии трения механическая энергия запасенная в количестве равном переданному количеству теплоты и она же выделится при возвращении в первоначальное состояние.

Применим изменение энтропии к газу.

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T} > 0$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T} < 0$$

Т.к. $|Q_1| = |Q_2|$ получаем, что

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

- Предположим, что трение в системе присутствует.

При получении тепла, газ будет совершать работу против силы трения и силы тяжести. Груз поднимется на меньшую высоту и вернется в окружающую среду в итоге меньше тепла.

Т.е. $|Q_2| < |Q_1|$ поэтому

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$

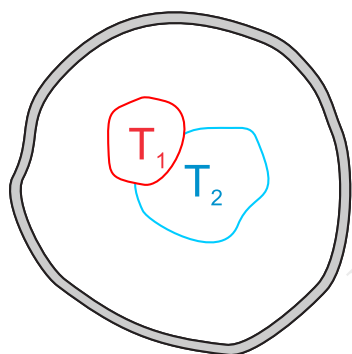
В этом случае энтропия растет.

В первом случае без трения мы имеем дело с обратимым процессом, во втором- с необратимым. В природе чаще всего встречаются необратимые процессы.

Вывод:

Диссипативные силы приводят к увеличению энтропии.

Рассмотрим теплообмен между двумя телами с разными температурами T_1 и T_2 , которые тепло изолированы от окружающих тел. Для определенности будем считать, что $T_1 > T_2$.



В этом случае при теплообмене, температура первого тела будет уменьшаться, а второго увеличиваться. При этом сколько тепла потеряет первое тело, столько же получит второе.

$$\Delta Q_1 < 0, \quad \Delta Q_2 > 0 \quad ' \quad |\Delta Q_1| = |\Delta Q_2| = \Delta Q$$

Через некоторое время после начала теплообмена у тел будут новые температуры:

$$T'_1 = T_1 - \Delta T_1, \quad T'_2 = T_2 + \Delta T_2$$

Изменению энтропии каждого тела будет равно:

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta Q_1}{T'_1}, \quad \Delta S_2 = \frac{\Delta Q_2}{T'_2}$$

Тогда изменение энтропии системы:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{\Delta Q}{T'_1} + \frac{\Delta Q}{T'_2} = \Delta Q \frac{T'_1 - T'_2}{T'_1 T'_2} > 0$$

Так как пока не установится тепловое равновесие $T'_1 > T'_2$

Таким образом

Теплообмен и выравнивание температур идет с увеличением энтропии и это необратимый процесс.

Def. Процессы, обратные которым самопроизвольно не происходят - необратимы. В них энтропия увеличивается.

Def. Процессы в которых система самопроизвольно возвращается в начальное состояние называются обратимыми. В таких процессах энтропия не меняется.

Формулировка второго начала термодинамики через энтропию

Law →

Энтропия замкнутой системы не уменьшается.

10.12 Физические основы работы тепловых машин

Мы говорили во втором начале термодинамики, что различные виды энергии по разному способны переходить друг в друга.

Def. Тепловой машиной (двигателем) называется механизм, способный преобразовывать внутреннюю энергию в механическую

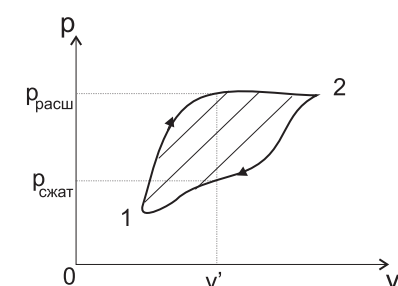
Каким образом можно осуществить такой переход? К примеру, заставить газ расширяться (газ - легко расширяется). Кто при этом будет работать? (газ)

Def. Вещество, которое в тепловых машинах совершает работу называют рабочим телом.

После расширения газа, его необходимо вернуть в исходное состояние, чтобы процесс был циклическим.

Def. Цикл - круговой процесс, при котором рабочее тело возвращается в исходное состояние.

Главной особенностью работы тепловых машин является цикличность.



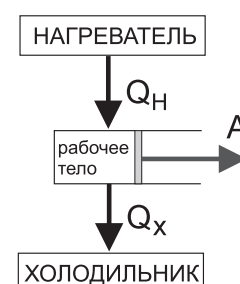
$$\Delta U_{\text{за цикл}} = 0, \quad \Delta S_{\text{за цикл}} = 0$$

Если газ вернется в исходное состояние по "тому же пути" будет ли совершена работа? (Нет) Как необходимо проводить обратный процесс?

Чтобы получить полезную работу, необходимо, чтобы каждому значению объема при сжатии соответствовало меньшее значение давления, чем было при расширении.

Чаще всего для расширения газа используют переданное ему тепло. В ДВС оно берется при сгорании топлива. Но для сжатия, внешняя сила совершает работу. Для того, чтобы уменьшить эту работу, необходимо первоначально охладить газ.

Для работы тепловой машины необходимо иметь хотя бы два тела с разными температурами. Более горячее называют нагревателем, более холодное холодильником.



Вывод: Тепло полученное рабочим телом, не может полностью в круговом процессе перейти в механическую энергию.

$$A = Q_H - |Q_X|$$

$$\eta = \frac{A}{Q_H} = \frac{Q_H - |Q_X|}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_X|}{Q_H}$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_X|}{Q_H}$$

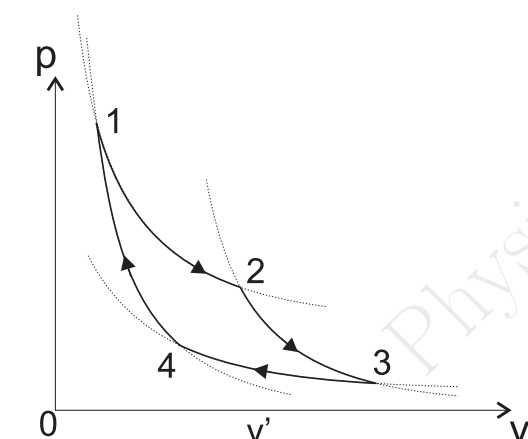
10.13 Цикл Карно

Французский физик Сади Карно предложил цикл с максимальным КПД. Тепловые двигатели появились в конце 18 века. Тепловые машины имели очень низкий КПД, около 4%. Это навело Карно на мысль о теоретическом исследовании тепловых машин. Стоит отметить, что время была принята идея о существовании теплорода.

В 1824 году Карно издает "Размышления о движущей силе огня и машинах, способных развивать эту силу."

"Если когда-нибудь улучшения тепловых машин зайдут настолько далеко, что сделают дешевой ее установку и использование, то она соединит в себе все желательные качества и будет играть в промышленности такую роль, всю величину которой трудно предвидеть"

1-2,3-4 – изотермы, 2-3,4-1 – адиабаты, рабочее тело – идеальный газ.



Почему на участках 2-3 и 4-1 именно адиабаты? Не будет происходить выравнивание температур холодильника и нагревателя. Использование изотерм, связано с тем, что полученное тепло не будет менять внутреннюю энергию рабочего тела.

Работа по циклу:

- 1-2 - Сжатый газ имеет температуру нагревателя. Получая тепло от нагревателя он изотермически расширяется.
- 2-3 - газ адиабатически расширяется до максимально возможного хода поршня, совершает механическую работу и остывает до температуры холодильника.
- 3-4 - охлажденный газ изотермически сжимают, приведя его в контакт с холодильником.
- 4-1 - газ продолжает сжатие, но уже адиабатически до исходного объема и температуры.

Нетрудно заметить, что на адиабатах совершается одинаковая работа, отличающаяся только знаком и совершающаяся за счет внутренней энергии (перепад температур одинаков).

Поэтому полезная работа за цикл определяется разностью работ в двух изотермических процессах и численно равна площади цикла.

Получим формулу КПД для цикла Карно. Поскольку машина идеальная, в ней отсутствует трение, поэтому

$$\Delta S_{\text{цикл}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{цикла}} = \Delta S_{\text{нагрев}} + \Delta S_{\text{охлаод}} = \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_X}{T_X} = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_X|}{T_X}$$

$$\eta_{\text{Карно}} = 1 - \frac{Q_X}{Q_H} = 1 - \frac{T_X}{T_H}$$

Оказывается, что даже у идеальной тепловой машины КПД не может быть равным 100%.

В реальных машинах невозможно осуществить цикл, состоящий из адиабат и изотерм, ибо в них процессы протекают настолько быстро, что нарушается изотермичность, поэтому КПД цикла реального газа всегда меньше при тех же параметрах, что и у идеального газа.

Для реальной тепловой машины

$$\frac{|Q_H|}{T_H} < \frac{|Q_X|}{T_X} \Rightarrow \frac{|Q_X|}{Q_H} > \frac{T_X}{T_H} \Rightarrow \eta_{\text{Карно}} > \eta_{\text{реальн.}}$$

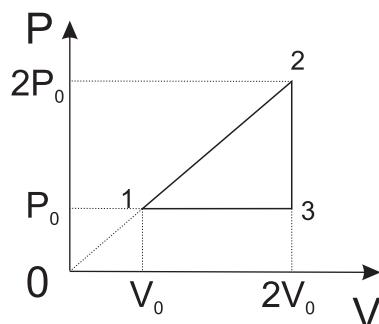
Law →

Теорема Карно: Невозможно создание тепловой машины, имеющей КПД больший, чем у машины Карно.

10.13.1 Решение задач на расчет КПД по графику

Рассмотрим циклический процесс в координатах $p(V)$. Если исходный график дан в других координатах, то его всегда можно перестроить в координаты $p(V)$.

Будем считать известными начальное давление p_0 и объем V_0 . Проведем анализ этого циклического процесса с точки зрения первого начала термодинамики и найдем: тепло полученное газом за цикл, работа совершенная газом за цикл и каков КПД циклического процесса.



	ΔU	A	Q
1-2	+	+	+
2-3	-	0	-
3-1	-	-	-

Участок 1-2

Это не изопроцесс, на нем $p \sim V$. Так как объем увеличивается, следовательно газ совершает работу против внешних сил. Внесем "+" в соответствующую ячейку таблицы. Так как температура тоже увеличивается, т.к. точка "2" лежит на более высокой изотерме, то внутренняя энергия растет. А следовательно $Q = \Delta U + A > 0$, т.е. газ на этом участке получал тепло. Внесем эти данные в таблицу.

$$A_{12} = \frac{p_0 + 2p_0}{2}(2V_0 - V_0) = \frac{3p_0V_0}{2}$$

$$\Delta U_{12} = \frac{3}{2}\nu R(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}(p_2V_2 - p_1V_1) = \frac{3}{2}(2p_0 \cdot 2V_0 - p_0V_0) = \frac{9p_0V_0}{2}$$

$$Q_{12} = A_{12} + \Delta U_{12} = \frac{3p_0V_0}{2} + \frac{9p_0V_0}{2} = \frac{12p_0V_0}{2} = 6p_0V_0$$

Участок 2-3

Участок 2-3 это изохорический процесс. Так как объем газа не меняется, следовательно он не совершает работу и над ним также не совершают работу.

$$A_{23} = 0$$

Так как, точка "3" лежит на более низкой изотерме, следовательно температура газа падает и внутренняя энергия уменьшается.

$$\Delta U_{23} = \frac{3}{2}\nu R(T_3 - T_2) = \frac{3}{2}(p_3V_3 - p_2V_2) = \frac{3}{2}(p_0 \cdot 2V_0 - 2p_0 \cdot 2V_0) = -3p_0V_0$$

$$Q_{23} = A_{23} + \Delta U_{23} = -3p_0V_0$$

Аналогичной первому участку, внесем все данные в таблицу.

Участок 3-1

Участок 3-1 это изобарический процесс. Так как, объем газа уменьшается, это означает, что над газом совершают работу по его сжатию.

$$A_{31} = p_0(V_1 - V_3) = p_0(V_0 - 2V_0) = -p_0V_0$$

Точка "1" лежит на более низкой изотерме, поэтому температура газа уменьшается и его внутренняя энергия также уменьшается.

$$\Delta U_{31} = \frac{3}{2}\nu R(T_1 - T_3) = \frac{3}{2}(p_1V_1 - p_3V_3) = \frac{3}{2}(p_0V_0 - p_0 \cdot 2V_0) = -\frac{3}{2}p_0V_0$$

$$Q_{31} = A_{31} + \Delta U_{31} = -p_0V_0 - \frac{3}{2}p_0V_0 = -\frac{5p_0V_0}{2}$$

Тепло полученное газом за цикл

Посмотрим на получившуюся таблицу. Газ получал тепло только на участке 1-2. Таким образом

$$Q \downarrow = Q_{12} = 6p_0V_0$$

Работа газа за цикл

Чтобы найти работу газа за цикл, нужно сложить работу совершенную газом на всех участках:

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{31} = \frac{3p_0V_0}{2} + 0 + -p_0V_0 = \frac{p_0V_0}{2}$$

Несложно заметить, что получившееся число соответствует площади ограниченной циклическим процессом. Это позволяет сделать самопроверку расчетов при анализе.

КПД циклического процесса

КПД в данном случае это отношение полезной работы, т.е. работы совершенной газом за цикл, к теплу, полученному газом за цикл:

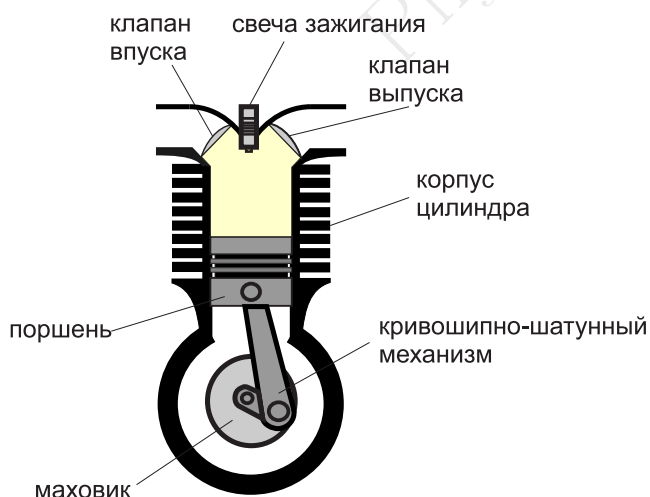
$$\eta = \frac{A}{Q \downarrow} = \frac{\frac{p_0V_0}{2}}{6p_0V_0} = \frac{1}{12}$$

10.14 Двигатель внутреннего сгорания (ДВС).

Рассмотрим работу 4-х тактного двигателя внутреннего сгорания. Для этого рассмотрим один из цилиндров двигателя. Он состоит из : корпуса, клапанов впуска и выпуска, свечи зажигания, поршня и кривошипно-шатунного механизма преобразующего поступательное движение поршня во вращение коленчатого вала. На коленчатом валу закреплен маховик.

Таким в данном двигателе считается движение поршня между двумя мертвыми точками. Мертвая точка, это такое положение поршня, когда его скорость становится равной нулю (соответствует двум крайним положениям поршня.)

Рабочим телом в ДВС является горючая смесь, т.е. смесь воздуха с парами топлива.



Двигатель является четырехтактным, т.к. за один цикл работы, поршень совершает четыре движения, т.е. 4 такта.

Такт 1. Впуск.

Впускной клапан открыт, выпускной клапан закрыт. Поршень идет вниз и под действием атмосферного давления горючая смесь поступает в цилиндр. К моменту когда поршень достигает нижнего положения, впускной клапан закрывается.

В атмосферных двигателях, впуск происходит при атмосферном давлении. Поэтому это изобарический процесс.

Такт 2. Сжатие.

За счет инерции маховика, находящегося на коленчатом валу, поршень начинает двигаться вверх. Оба клапана закрыты. Происходит адиабатическое сжатие горючей смеси.

В конце этого такта, электрическая свеча дает искру, и топливо взрывообразно сгорает. Образуются раскаленные газы.

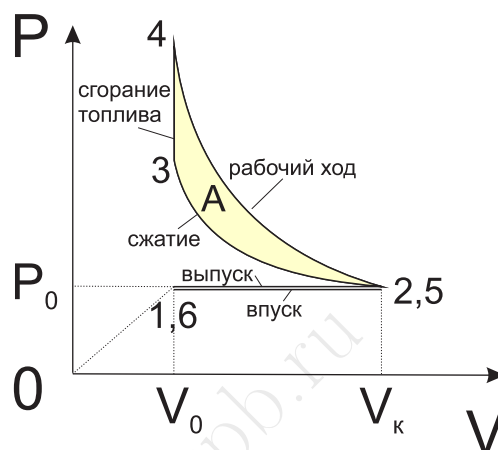
Такт 3. Рабочий ход

Оба клапана закрыты. Раскаленные газы толкают поршень и совершают полезную работу за счет своей внутренней энергии. Это адиабатический процесс, при этом т.к. химический состав изменился, угол наклона адиабаты будет другим по сравнению с таким сжатия.

Такт 4. Выпуск.

Клапан впуска закрыт, клапан выпуска открыт, поршень идет вверх и выталкивает отработанные газы в окружающую среду.

Получается следующий график в координатах $p(V)$.



Так как полезная работа совершается только на третьем такте, у ДВС достаточно маленький КПД, порядка 25% – 35%. Так же для обеспечения плавности хода, в двигателе применяется обычно 4 цилиндра, при этом каждый цилиндр находится на своем такте работы. В результате хотя бы один из цилиндров будет совершать полезную работу. Чтобы это обеспечивать, вал к которому подсоединены цилиндры имеет сложную изломанную форму, поэтому вал и называется коленчатым.



Пуск двигателя осуществляется за счет специального электродвигателя - стартера, который раскручивает коленчатый вал и вместе с ним поршни. Стартер работает за счет энергии аккумулятора. Когда обороты коленчатого вала достигают таких значений, что в цилиндрах начинает работать цикл описанный выше, стартер отключается от коленчатого вала и далее в работе двигателя не участвует. Обычно это происходит на оборотах порядка 100-200 об/мин.

Маховик необходим для обеспечения инерции вращения коленчатого вала, чтобы поршни не останавливались в мертвых точках.

С точки зрения теории работы тепловых машин в ДВС:

- Нагреватель - реакция горения горючей смеси
- Рабочее тело - горючая смесь после сгорания
- Холодильник - корпус двигателя и окружающая среда

Physics.spb.ru