

Термодинамика

- Задачей термодинамики
- Первое начало термодинамики
- Теплота, внутренняя энергия, работа
- Уравнение состояния (термическое, калорическое)
- Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы
- Процессы в идеальных газах
- Теплоемкость (идеального газа и твердых тел)
- Адиабатический процесс
- Политропический процесс

Модель идеального газа

Уравнение Клапейрона–Менделеева

- 1. Идеальный газ** – абстрактная модель, описывающая газ как совокупность материальных точек, не взаимодействующих друг с другом (за исключением абсолютно упругих соударений молекул, необходимых для установления равновесия в системе).
- 2. Возможно** и другое определение: **идеальным** называется газ, уравнение состояния которого описывается соотношением (**Уравнение Клапейрона–Менделеева**)

$$pV = \nu RT \text{ или } pV = Nk_B T$$

(Постоянная Бóльцмана $k_B = 1,380\,648\,52(79) \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$).

(Универсальная газовая постоянная $R \approx 8,314\,4598(48)$

Дж/(моль·К)

$$R = k_B N_A$$

Термодинамика

- **Задачей термодинамики** является феноменологическое исследование свойств материальных тел, характеризуемых макроскопическими параметрами, на основе общих законов, называемых началами термодинамики, без выяснения микроскопических механизмов изучаемых явлений.
- Любая изолированная термодинамическая система вне зависимости от начального состояния с течением времени придет в равновесное состояние.
- **Изолированная система** – система, не обменивающаяся с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Термодинамика

- **Термодинамическое равновесие** – состояние системы, не изменяющееся во времени и не сопровождающееся переносом через систему энергии, вещества, заряда, импульса и т.п.
- **Нулевое начало термодинамики.** При термодинамическом равновесии все части системы будут иметь одинаковую температуру.

Первое начало термодинамики

- **Первое начало термодинамики** основывается на законе сохранения энергии для термодинамических систем. Как известно, механическая энергия изолированной системы сохраняется только в том случае, если отсутствуют диссипативные силы. При наличии таких сил часть механической энергии может переходить в теплоту.
- В мире атомов и молекул диссипативные силы не существуют, а есть только силы межмолекулярного взаимодействия, являющиеся консервативными. Это позволяет расширить представление об энергии системы, если к макроскопической энергии тела добавить энергию беспорядочного молекулярного движения (внутреннюю энергию).

Первое начало термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A$$

Теплота δQ — мера энергии, переходящей от одного тела к другому в процессе теплопередачи.

Теплота δQ — это энергия в форме молекулярного движения, равная изменению внутренней энергии, происходящему без совершения работы.

Внутренняя энергия — это энергия хаотического теплового движения: кинетическая энергия движения молекул, потенциальная энергия их взаимодействия, кинетическая энергия движения атомов в молекулах и потенциальная энергия их взаимодействия.

Элементарная механическая работа сил давления $\delta A = p dV$ — это работа, совершаемая системой при бесконечно малом изменении объема dV против сил внешнего давления

Первое начало термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A$$

$\delta A > 0$ работа совершается системой

$\delta A < 0$ работа производится над системой

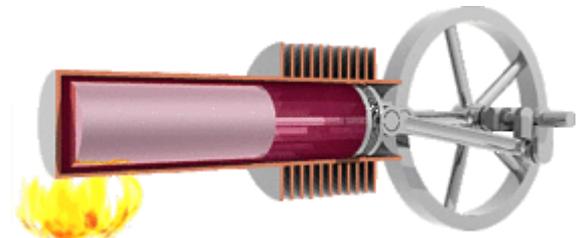
$\delta Q > 0$ система получает теплоту

$\delta Q < 0$ система отдает теплоту

Первое начало термодинамики часто формулируют как невозможность существования вечного двигателя первого рода, который совершал бы работу, не черпая энергию из какого-либо источника.



Двигатель



Внутренняя энергия идеального газа

- Внутренняя энергия идеального газа легко рассчитывается с использованием **теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы**.
- В состоянии термодинамического равновесия кинетическая энергия молекулы, приходящаяся на каждую поступательную и вращательную степень свободы, одинакова и равна $k_B T/2$.
- Внутренняя энергия молекул идеального газа равна сумме энергий теплового движения (поступательного, вращательного и колебательного) всех молекул, энергия каждой из которых $E = ik_B T/2$, где $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + i_{\text{кол}}$ — число степеней свободы молекулы.

$$U = N \frac{ikT}{2} = \frac{M}{\mu} N_A \frac{ikT}{2} = \frac{M}{\mu} i \frac{RT}{2}$$

Термодинамика

- **Уравнение состояния (термическое) для жидкостей и газов с фиксированным числом частиц** – это уравнение, которое связывает P , V , T физически однородной системы, находящийся в состоянии термодинамического равновесия: $f(P, V, T, N)=0$

$$pV=Nk_B T$$

- **Уравнение состояния (калорическое)** определяет внутреннюю энергию системы как функцию двух ее параметров: $U=(N, V, T)$.

Процессы в идеальных газах

- 1. Термодинамический процесс** – изменение состояния системы (хотя бы одного ее параметра состояния) со временем.
- 2. Равновесный процесс** – непрерывная последовательность равновесных состояний системы, которая может быть представлена на любой диаграмме (например, p - V , V - T , T - p и др.) в виде некоторой кривой процесса.
- 3. Обратимый процесс** – процесс перехода термодинамической системы из одного состояния в другое, который может протекать как в прямом, так и обратном направлении через те же промежуточные состояния.

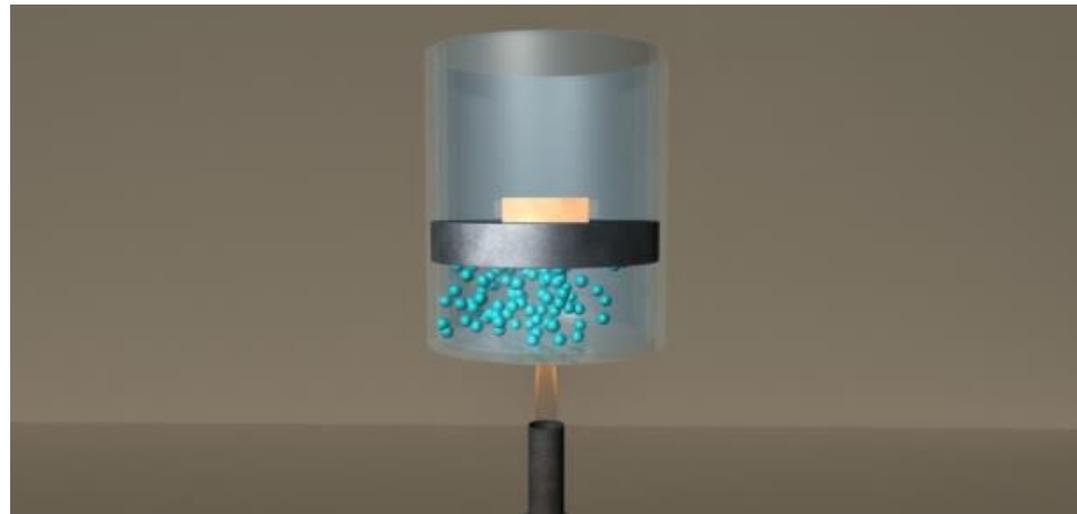
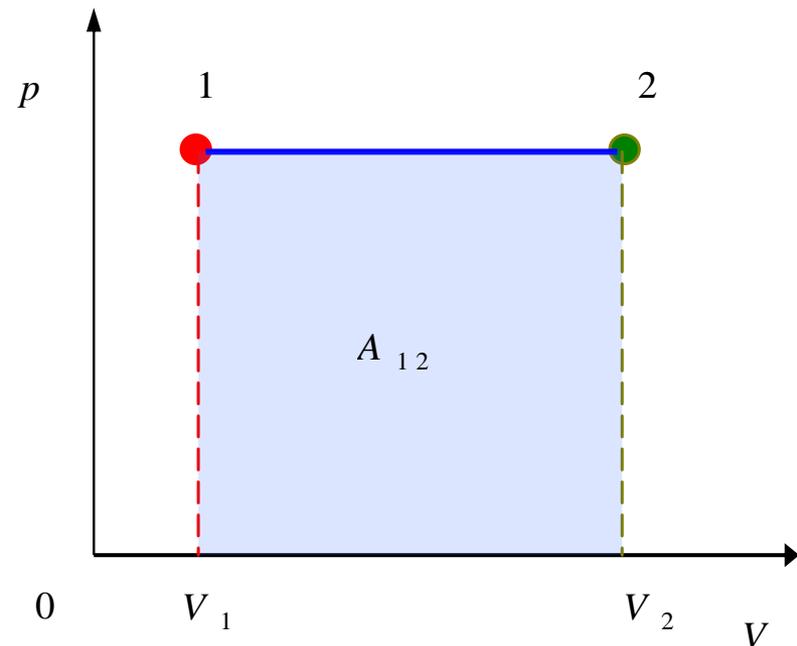
Процессы в идеальных газах

- **Уравнение процесса** – функциональная зависимость какого либо параметра системы при изменении другого параметра в ходе равновесного процесса.
- **Изобарический процесс** (*Закон Гей-Люссака*)
 $P = \text{const}$ (давление)
- **Изохорический процесс** (*Закон Шарля*)
 $V = \text{const}$ (объем)
- **Изотермический процесс** (*Закон Бойля–Мариотта*)
 $T = \text{const}$ (температура)

Элементарная механическая работа сил давления – это работа, совершаемая системой при бесконечно малом изменении объема dV против сил внешнего давления.

Изобарический процесс

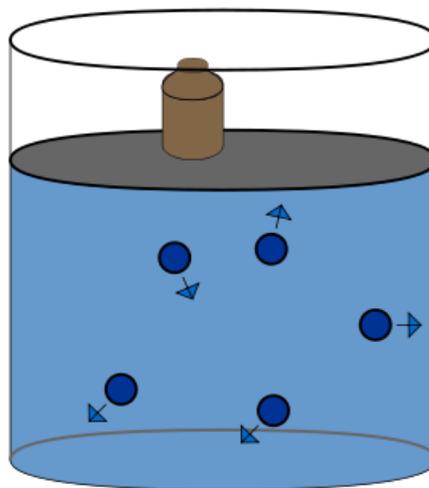
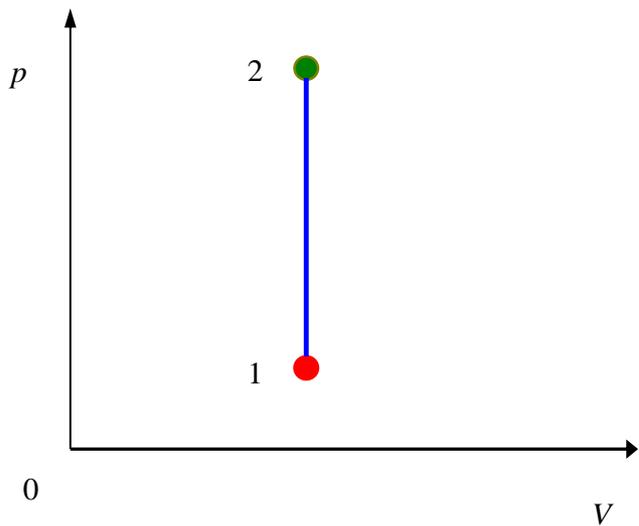
- **Изобарический процесс** (Закон Гей-Люссака)
 $P = \text{const}$ (давление)



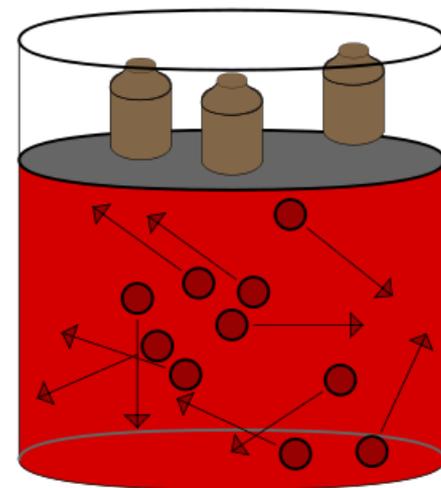
$$A_{12} = p_1 (V_2 - V_1)$$

Изохорический процесс

- Изохорический процесс (Закон Шарля)
 $V = \text{const}$ (объем)



$$T=T_0$$

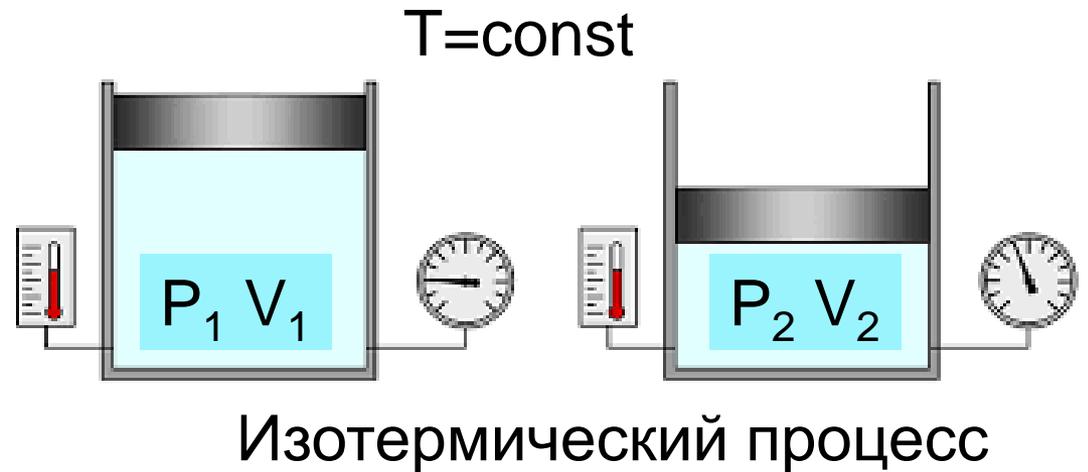
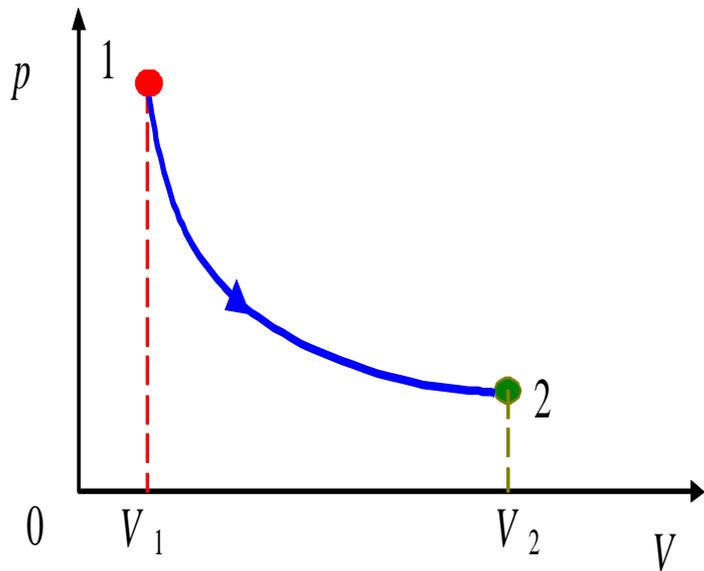


$$T=3T_0$$

$$A_{12}=0$$

Изотермический процесс

- **Изотермический процесс** (*Закон Бойля–Мариотта*)
 $T = \text{const}$ (температура)



$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Теплоемкость

- **Теплоемкость системы** – отношение количества теплоты δQ , которое следует подвести к системе, чтобы увеличить ее температуру на бесконечно малую величину dT , к этому изменению температуры.

$$C_s = \frac{\delta Q}{dT}$$

- **Удельная теплоемкость**

$$\bar{C} = \frac{\delta Q}{mdT}$$

- **Молярная теплоемкость**

$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT}$$

Теплоемкость

- Теплоемкость идеального газа в изохорическом процессе

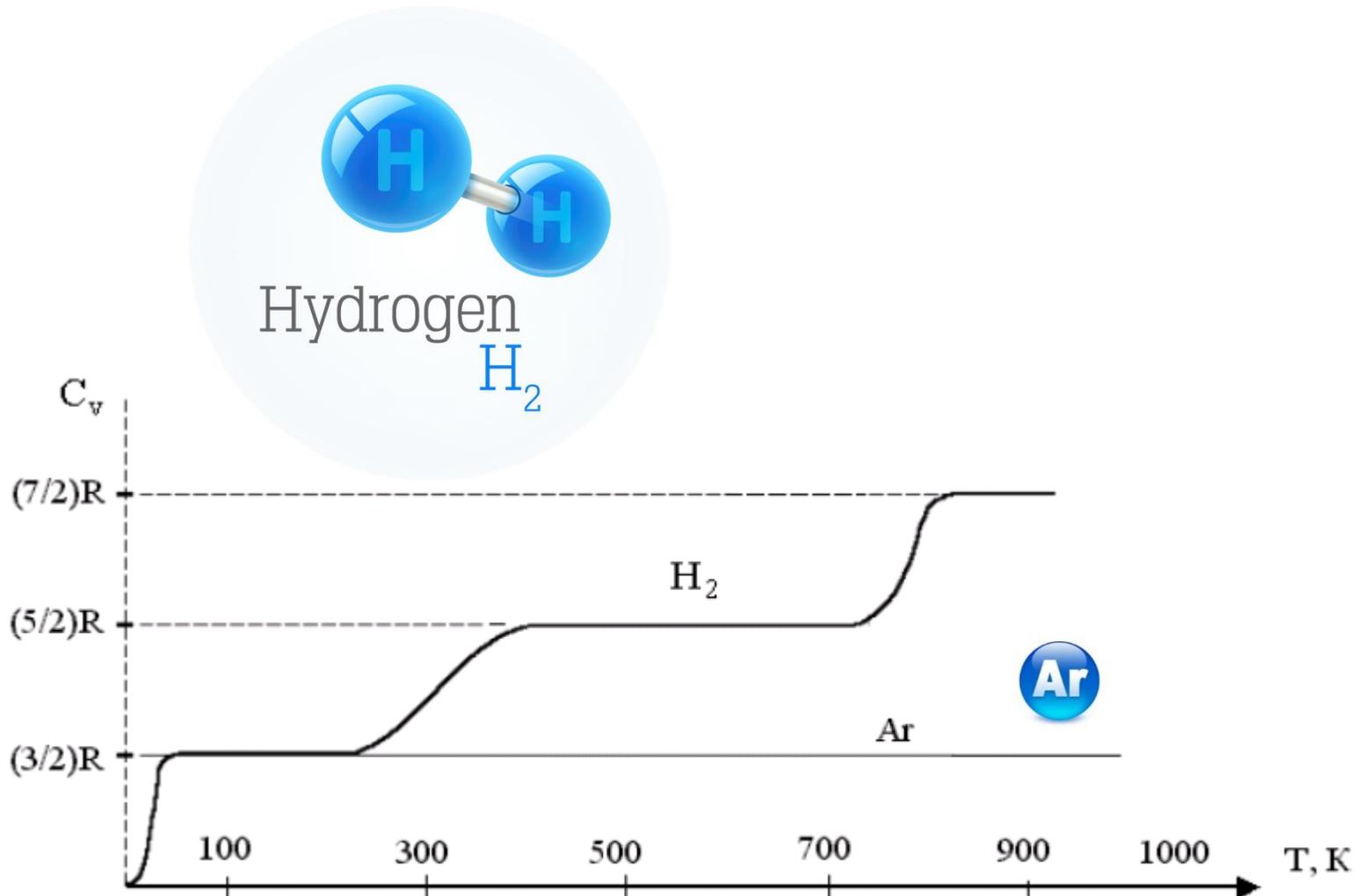
$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2}R$$

- Теплоемкость идеального газа в произвольном процессе

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = C_V + p \frac{dV}{dT}$$

- Формула Майера $C_p = C_V + R$

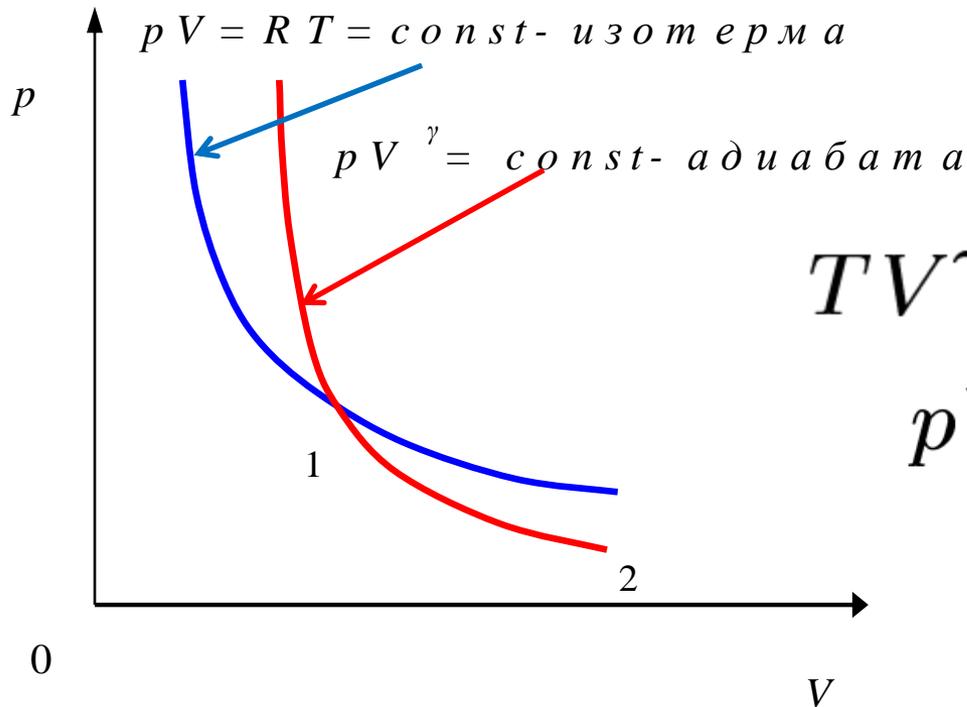
Зависимость теплоемкости от температуры



Адиабатический процесс

- **Адиабатический процесс**

$$Q = \text{const} \text{ (теплота)}$$



$$TV^{\gamma-1} = T_0V_0^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$pV^\gamma = p_0V_0^\gamma = \text{const}$$

- **Работа**

Политропический процесс

- **Политропический процесс** — это процесс, происходящий при постоянной теплоемкости $C = \text{const}$.

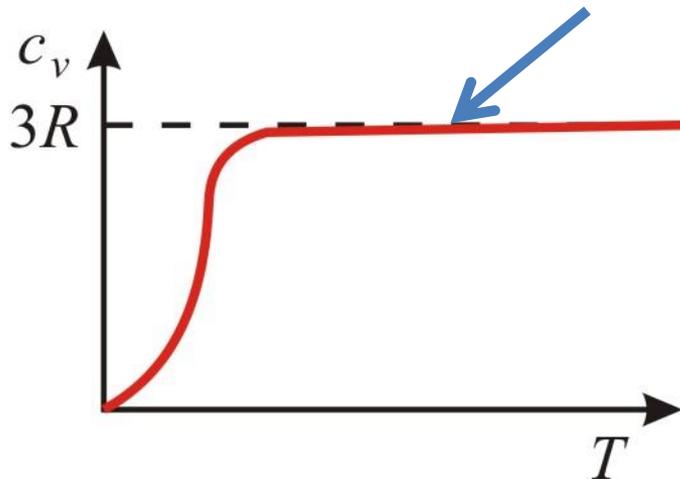
$$TV^{n-1} = T_0V_0^{n-1} = \text{const}$$

$$pV^n = p_0V_0^n = \text{const}$$

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}$$

Теплоемкость твердых тел

Закон Дюлонга и Пти $C_V=3R$



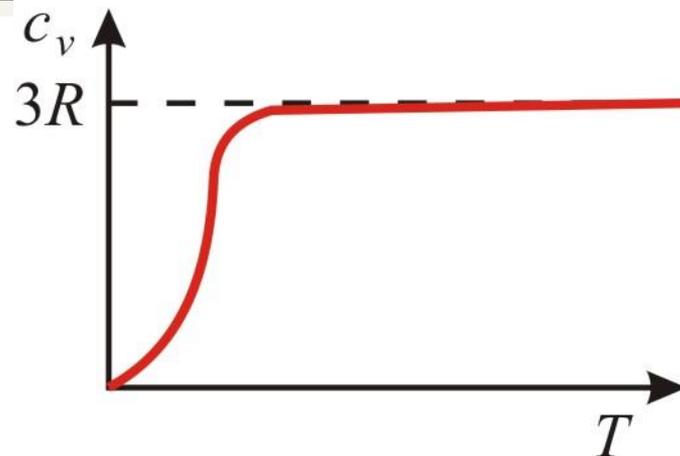
- Эксперименты показывают, что при приближении к $T = 0$ теплоемкость неметаллических твердых тел стремится к нулю по степенному закону $c_v \sim T^3$.
- Квантовая теория устранила трудности, на которые натолкнулась классическая теория в вопросе теплоемкости твердых тел. **Модель Эйнштейна.** Представим тело как систему N осцилляторов, не взаимодействующих друг с другом. Применим к этой системе закон распределения Больцмана, учитывая, что энергия гармонического осциллятора квант

$$\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

Теплоемкость твердых тел (Теория Дебая)

- Дебай рассматривал твердое тело, состоящее из N одинаковых атомов, как сплошную упругую среду, тепловое движение в которой сводится к акустическим колебаниям всевозможных частот распространяющихся упругих волн. Основную идею Эйнштейна Дебай сохранил, дополнив ее предположением о том, что гармонические осцилляторы колеблются с различными частотами, а их энергия квантована по Планку.
- В теории Дебая учитывается вклад в теплоемкость лишь колебаний с частотой меньше некоторой максимальной ω_D (энергией $\varepsilon_D = \hbar\omega_D$), которой соответствует минимальная длина волны λ_D , по порядку величины близкая к периоду кристаллической решетки.

Температура Дебая (Теория Дебая)



- В теории Дебая Θ_D – **характеристическая температура Дебая**, определяемая соотношением $k_B \Theta_D = \hbar \omega_D$; $D(\Theta_D/T)$.
- **Температура Дебая** представляет собой максимальный квант энергии, способный возбудить колебания решетки.
- **Температура Дебая** зависит от свойств вещества. Для большинства твердых тел она составляет 100÷400 К, но для Ве ($\Theta_D = 1440$ К) и алмаза ($\Theta_D = 2230$ К) она аномально высока из-за повышенной жесткости межатомных связей.
- **Температура Дебая** служит границей квантовых и классических представлений.