

Тема. Основи термодинаміки

1. Основні поняття: термодинамічна система, термодинамічні параметри, термодинамічна рівновага.
2. Робота, кількість теплоти.
3. Внутрішня енергія.
4. Перше начало термодинаміки.
5. Теплоємність.
6. Адіабатний процес.
7. Оборотні і необоротні процеси. Цикл Карно.
8. Друге начало термодинаміки. Ентропія. Висновки із другого начала термодинаміки.

1. Основні поняття: термодинамічна система, термодинамічні параметри, термодинамічна рівновага.

Предмет **термодинаміки** становить дослідження закономірностей різноманітних явищ, зумовлених тепловим рухом у макроскопічних системах поблизу стану рівноваги в них без аналізу мікроскопічної будови тіл системи.

Вихідними уявленнями і поняттями термодинаміки є:

Система – тіло (або сукупність тіл будь-якої фізико-хімічної природи), яке характеризується деяким числом незалежних макроскопічних параметрів. Система може бути однорідною і неоднорідною

Якщо для даної системи можливий **теплообмін і дифузія** між тілами, що її складають, то така система називається **термодинамічною**.

Термодинамічну систему, яка не обмінюється з навколишніми тілами ні енергією, ні речовиною, називають **ізолюваною**.

Термодинамічні параметри – фізичні величини, які характеризують макроскопічний стан системи. Для газів такими величинами (параметрами) є **температура, об'єм, тиск і концентрація**. Параметри, які визначаються положенням зовнішніх тіл, називають **зовнішніми параметрами**; параметри, які залежать від стану внутрішніх частинок, називають **внутрішніми параметрами**. Прикладом зовнішнього параметру є **об'єм** системи, прикладом внутрішнього – **тиск**.

Якщо параметри стану термодинамічної системи з часом не змінюються, то система перебуває в стані **термодинамічної рівноваги**. Будь-яка зміна в термодинамічній системі, пов'язана зі зміною хоча би одного із термодинамічних параметрів, називається **термодинамічним процесом**.

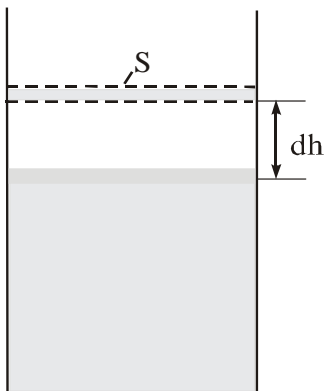
Рівноважні процеси – це процеси, які проходять ряд рівноважних станів. **Нерівноважні процеси** – це процеси, при яких за певний проміжок часу відбувається певна зміна параметрів системи і, значить, рівновага системи порушується.

Оборотний процес – це процес, який відбувається в обох напрямках, і система повертається у вихідне положення без будь-яких змін в навколишньому середовищі.

2. Робота, кількість теплоти.

Встановлено, що теплота є однією із форм існування матерії, тому існує кількісне співвідношення між теплотою і роботою. Звідси випливає висновок, що обмін енергією між будь-якими матеріальними об'єктами може відбуватися через роботу або через нагрівання, тобто в формі роботи або в формі теплоти.

Розрахуємо роботу, яка виконується в найпростішому термодинамічному процесі при розширенні газу. Уявимо собі газ, який міститься в циліндрі під легко рухомим поршнем, рухом якого змінюється об'єм газу (рис. 12.2). Якщо підвищити дещо температуру газу, він ізобарично розшириться і поршень переміститься на відстань dh внаслідок дії на нього сили $F = PS$, де P – тиск газу, S – площа поршня. Робота, яку виконує газ при переміщенні поршня на нескінченно малу відстань dh , дорівнює:



$$dA = Fdh = PSdh = PdV, \quad (7.1)$$

де $dV = Sdh$ – зміна об'єму.

Прийнято, що **робота, яка виконується над газом зовнішніми силами (при цьому об'єм газу зменшується $dV < 0$), має від'ємний знак, а робота, яка виконується газом при збільшенні його об'єму ($dV > 0$), має додатний знак.**

При кінцевій зміні об'єму від V_1 до V_2 робота, виконувана газом, запишеться у вигляді

$$A = \int dA = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1). \quad (7.2)$$

Якщо скористатися рівнянням стану ідеального газу (6.14) і записати його для станів до розширення

$$PV_1 = \nu RT_1$$

і після розширення

$$PV_2 = \nu RT_2,$$

та відняти почленно перше рівняння від другого, то отримаємо:

$$\boxed{A = P(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1)}, \quad (7.3)$$

де ν – число молів газу, R – універсальна газова стала, T_2 і T_1 – відповідно кінцева і початкова температура газу.

Отже, робота ізобарного розширення ідеального газу дорівнює добутку різниці температур кінцевого і початкового станів на число молів газу та на універсальну газову сталу.

Далі припустимо, що розширення газу відбувається ізотермічно ($T = const$). Робота, яку виконує ідеальний газ при ізотермічному розширенні, визначається формулою

$$dA = PdV$$

Згідно рівняння Менделєєва-Клапейрона (6.14)

$$P = \nu \frac{RT}{V},$$

тоді

$$dA = \nu RT \frac{dV}{V}, \quad \text{або} \quad A = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}. \quad (7.4)$$

Після інтегрування (7.4) маємо

$$\boxed{A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}}, \quad (7.5)$$

де ν – число молів газу, V_1 і V_2 – відповідно початковий і кінцевий об'єм газу. Формула (7.5) виражає роботу газу при його ізотермічному розширенні.

3. Внутрішня енергія.

Будь-яку термодинамічну систему можна характеризувати внутрішньою енергією U , яка залежить від стану цієї системи. **Внутрішньою енергією називають повну суму всіх видів енергії всіх молекул, які належать до термодинамічної системи.** Внутрішня енергія має мікроскопічну природу. В першому наближенні вона визначається: кінетичною енергією поступального і обертального рухів молекул, потенціальною енергією взаємодії молекул, кінетичною та потенціальною енергією коливального руху атомів в молекулах, внутрішньоатомною та внутрішньоядерною енергією:

$$U = \sum W_{\kappa} + \sum W_n \quad (7.6)$$

Внутрішня енергія може змінюватися за рахунок роботи, виконаної даною системою, або роботи, виконаної зовнішніми силами над системою, а також в результаті теплообміну системи з більше або менше нагрітим тілом (нагрівником або холодильником).

Внутрішня енергія є функцією стану системи і для даного стану має цілком певне значення. Різниця двох значень внутрішньої енергії ΔU відповідає різниці внутрішніх енергій кінцевого і початкового станів:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (7.7)$$

Кількість теплоти, яка є кількісною мірою теплообміну, як і робота, є функцією процесу, а не стану. І кількість теплоти, і роботу неможливо виразити у вигляді різниці двох значень якогось параметра в кінцевому і початковому станах.

Не слід ототожнювати внутрішню енергію з теплою і температурою. Відмінність між цими трьома поняттями можна зрозуміти за допомогою молекулярно-кінетичної теорії. Температура є мірою середньої кінетичної енергії окремих молекул системи. Внутрішня енергія (іноді її називають **тепловою енергією**) системи характеризує повну енергію всіх молекул системи. Теплота характеризує передачу енергії від однієї системи (тіла) до іншої із-за відмінності (різниці) температур.

Обчислимо внутрішню енергію ν молів ідеального газу. Оскільки для ідеального газу ми нехтуємо будь-якою взаємодією

Ю молекул, крім пружної, то це означає, що його потенціальна енергія рівна нулю. Отже внутрішня енергія є сумою кінетичних енергій поступального руху всіх молекул. Тобто

$$U = \sum W_{\kappa}, \quad (7.8)$$

або

$$U = \sum W_{\kappa} = N \frac{mv^2}{2}, \quad (7.9)$$

де N – повне число молекул системи.

Далі, використовуючи формули (6.26) $PV = \frac{2}{3}N \langle W_{\kappa} \rangle$ і (6.27) $\langle W_{\kappa} \rangle = \frac{3}{2}kT$, отримаємо, що

$$U = \frac{3}{2}NkT. \quad (7.10)$$

Якщо праву частину формули (7.10) помножимо і поділимо на N_A , то отримаємо

$$\boxed{U = \frac{3}{2}\nu RT}. \quad (7.11)$$

де $R = N_A k$ – універсальна газова стала, $\nu = N/N_A$ – число молів ідеального газу.

Таким чином, внутрішня енергія ідеального газу є лише функцією від температури.

4. Перше начало термодинаміки

В результаті численних дослідів був сформульований **закон збереження і перетворення енергії в механічних і теплових процесах**. Згідно цього закону підведена до системи теплота δQ йде на виконання системою роботи δA і на зміну внутрішньої енергії системи dU . Тобто

$$\delta Q = \delta A + dU, \quad \text{або} \quad dU = \delta Q - \delta A. \quad (7.12)$$

Зауважимо, що якщо робота виконується над системою, то вона буде від'ємною і внутрішня енергія буде збільшуватися. Тобто

$$\delta Q = -\delta A + dU, \quad \text{або} \quad dU = \delta Q + \delta A. \quad (7.13)$$

Рівняння (7.13) є кількісним виразом першого закону термодинаміки, згідно якого теплота δQ , яку система отримала внаслідок нагрівання, частково перетворюється у внутрішню енергію dU системи, а частково повертається середовищу через роботу, виконану системою. Оскільки теплота і робота виражають способи передачі енергії в систему або із неї, внутрішня енергія змінюється у відповідності з ними. Отже, перший закон термодинаміки є просто формулюванням закону збереження енергії в

теплових процесах. Його принциповою відмінністю від закону збереження енергії в механіці є наявність величини δQ , яка називається нескінченно малою кількістю теплоти.

Зауважимо, що даний закон не може передбачати напрямок розвитку процесу, він тільки дозволяє вказувати, як змінюється величина енергії при розвитку процесу.

Наведемо деякі формулювання першого начала термодинаміки:

1. Неможливість виникнення або зникнення енергії.
2. Вічний двигун першого роду неможливий, тобто неможлива машина, що діє періодично, яка б виконувала роботу без одержання енергії ззовні або виконувала б роботу більшу, ніж одержана ззовні енергія.
3. Зміна внутрішньої енергії довільної системи дорівнює сумі кількості теплоти і роботи.

5. Теплоємність

Дослідним шляхом встановлено, що кількість теплоти dQ , необхідна для зміни температури тіла, пропорційна його масі m і зміні температури dT :

$$dQ = mcdT, \quad (7.14)$$

де c – величина, яка характерна для даної речовини, і називається **питомою теплоємністю**, яка дорівнює кількості теплоти, необхідної для нагрівання одиниці маси (1 кг) речовини на 1 K (або на 1 °C),

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}. \quad (7.15)$$

Теплоємність одного моля речовини називають молярною теплоємністю і позначають через C ($C = Mc$, де M – молярна маса).

Кількість теплоти dQ , необхідну для нагріву ν моль газу на dT Кельвінів, можна записати у вигляді

$$dQ_V = \nu C_V dT, \quad (V = \text{const}), \quad (7.16)$$

$$dQ_P = \nu C_P dT, \quad (P = \text{const}). \quad (7.17)$$

Із визначення молярної теплоємності маємо:

$$C_V = M c_V,$$

$$C_P = M c_P,$$

де M – молярна маса газу. Зауважимо, що питомі теплоємності позначають малими, а молярні – великими літерами.

6. Адіабатний процес.

Адіабатний процес – це процес, при якому відсутній теплообмін з навколишнім середовищем. При адіабатному процесі система не отримує і не віддає тепла ($\delta Q = 0$) і обмінюється енергією з середовищем тільки в результаті виконання роботи. Тому перший закон термодинаміки для цього процесу записується у вигляді

$$dU + dA = 0. \quad (7.18)$$

Враховуючи, що $dA = PdV$ та формулу зміни внутрішньої енергії $dU = \nu C_V dT$, яка є справедливою для будь-якого процесу, в якому бере участь ідеальний газ (внутрішня енергія ідеального газу є функція тільки температури), формулу (7.18) запишемо так:

$$\nu C_V dT + PdV = 0. \quad (7.19)$$

Очевидно, що коли газ адіабатно розширяється ($dV > 0$), то $dT < 0$. Це означає, що робота виконується за рахунок його внутрішньої енергії. Якщо газ адіабатно стискається ($dV < 0$) то $dT > 0$, і робота, яка виконується над газом, призводить до збільшення його внутрішньої енергії і підвищення його температури.

Далі скористаємось рівнянням стану ідеального газу

$$PV = \nu RT,$$

Припускаючи, що P , V , T можуть змінюватись:

$$PdV + VdP = \nu R dT. \quad (7.20)$$

Виразивши із (7.19) dT і підставивши його в (7.20), та використавши, що $C_p - C_v = R$, отримаємо:

$$VdP + \frac{C_p}{C_v} PdV = 0. \quad (7.21)$$

Останнє рівняння можна переписати у вигляді

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0, \quad (7.22)$$

де $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ – показник адіабати. Після інтегрування (7.21) маємо:

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{const}, \quad (7.23)$$

або

$$\boxed{PV^\gamma = \text{const}}, \quad (7.24)$$

де $\gamma = C_p / C_v$ – показник адіабати.

Рівняння (7.20) називають **рівнянням Пуассона**, яке встановлює зв'язок між тиском P і об'ємом V для адіабатного розширення або стиску газу.

Отже при адіабатному розширенні ідеального газу добуток PV^γ повинен залишатись сталим, тобто

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma. \quad (7.25)$$

7. Оборотні і необоротні процеси. Цикл Карно

Оборотним називається термодинамічний процес, для якого можливий оборотний перехід із кінцевого стану в початковий через ті ж проміжні стани, що і в прямому процесі, без будь-яких остаточних змін в оточуючому середовищі.

Необоротний процес – це процес, який не можна реалізувати в оберненому напрямку, без відповідних змін або в самій системі або в оточуючих систему тілах. Не рівноважний процес завжди є необоротним.

Важливе теоретичне значення в термодинаміці має розгляд колових (замкнених) процесів – циклів. **Циклом** називають термодинамічний процес, при якому всі термодинамічні параметри повертаються до своїх початкових значень, тобто система повертається в початковий стан.

Термодинамічну систему, яка здійснює циклічний процес, обмінюючись енергією з іншими системами, називають **робочим тілом**. Часто робочим тілом є газоподібна речовина.

Повторюючи цикл необмежене число раз, можна одержати за рахунок теплоти, яку отримує робоче тіло ззовні, певну роботу. Якщо робоче тіло здійснює додатну роботу, тобто, коли частина підведеної теплоти перетворюється в роботу, а інша передається холодильнику, то цикл називають **прямим**. Процес при цьому здійснюється за годинниковою стрілкою. Прямий цикл є цикл **теплової машини**, в ньому робота розширення є більша за роботу стиску.

Зауважимо, що при циклічному процесі газ спочатку розширюється від об'єму V_1 до об'єму V_2 , а потім знову стискається до об'єму V_1 (рис. 13.2.). Цикл буде прямим, якщо при розширенні тиск вищий, ніж при стиску. Для цього необхідно в першому випадку надати газу певну кількість теплоти, а в другому передати її зовнішньому середовищу.

Отже, система, яка виконує циклічний процес, що здійснюється за годинниковою стрілкою (рис. 13.2), представляє собою схему роботи будь-якої теплової машини, яка перетворює теплоту в роботу (рис. 13.3.). Чим більша кількість теплоти, що поступає від нагрівника, перетворюється в роботу, тим більш ефективна машина. Ефективність машини характеризується коефіцієнтом корисної дії η , який визначається відношенням виконаної машиною роботи A за один цикл до кількості теплоти Q_1 , отриманої машиною від термостата:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (7.26)$$

Із (7.26) видно, що коефіцієнт корисної дії теплової машини тим вищий, чим меншою буде теплота Q_2 , тобто та теплота, яка віддається системою зовнішньому середовищу.

Процес перетворення теплоти в механічну енергію докладно вивчав на початку XIX ст. французький фізик і інженер Саді Карно (1796 – 1832). Він, вивчаючи основи термодинаміки, винайшов (теоретично) ідеалізований тип двигуна, який зараз називають **циклом Карно**. Цикл Карно – це цикл ідеальної теплової машини, в якій відсутні втрати на теплопровідність, теплове випромінювання, тертя тощо. Цикл Карно крім практично теплотехнічного значення має важливе теоретичне значення. Він дозволив пояснити принцип дії теплових двигунів та вніс істотний вклад в обґрунтування і осмислення другого закону термодинаміки.

Цикл Карно складається із двох ізотерм при температурах T_1 і T_2 між станами 1-2 (ізотермічне розширення) і 3-4 (ізотермічний стиск), та двох адіабат ($\delta Q = 0$) між станами 2-3 (адіабатне розширення) і 4-1 (адіабатний стиск). При ізотермічному розширенні при температурі T_1 газу передається кількість теплоти Q_1 ($Q_1 > 0$). Далі в процесі адіабатного розширення на шляху 2-3 передача теплоти (теплообміну) не відбувається. Температура газу при цьому зменшується до значення T_2 . На наступному третьому етапі циклу відбувається ізотермічний стиск газу на шляху 3-4, тут газ перебуває в тепловому контакті з термостатом – холодильником з температурою T_2 ($T_2 < T_1$), якому він віддає кількість теплоти Q_2 ($Q_2 < 0$). Накінець, газ адіабатно стискається на ділянці циклу 4-1, повертаючись знову у вихідний стан 1. Температура газу при цьому підвищується.

Коефіцієнт корисної дії циклу Карно залежить тільки від абсолютних температур термостат-нагрівника T_1 і термостата-холодильника T_2 :

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (7.27)$$

8. Друге начало термодинаміки. Ентропія. Висновки із другого начала термодинаміки.

Перший закон термодинаміки є законом збереження енергії і може описати будь-який процес, в якому бере участь теплота. Однак, він не показує напрямку протікання процесу. Згідно другого закону термодинаміки **теплота може передаватися лише в одному напрямку: від більш нагрітого тіла до менш нагрітого**.

Перший закон термодинаміки заперечує побудову вічного двигуна першого роду, машини, яка б працювала сама по собі, тобто ізольовано від навколишнього середовища і передавала енергію назовні. Подібна машина повинна б володіти безмежним внутрішнім джерелом енергії, що суперечить закону збереження енергії. Але перший закон термодинаміки не заперечує можливість побудови такої машини, яка б всю теплову енергію перетворювала в роботу. При цьому в міру виконання роботи відбувалось би поступове охолодження джерела енергії. Така машина була б рівнозначна вічному двигуну, який називають **вічним двигуном другого роду**. **Другий закон термодинаміки** стверджує, що **неможливе пряме перетворення теплоти в роботу**. При здійсненні реального процесу перетворення теплоти в роботу в ньому повинні брати участь три тіла: термостат-нагрівник, робоче тіло і термостат-холодильник. Це означає, що така машина може перетворювати в роботу лише частину теплоти ($\Delta Q = Q_1 - Q_2$), яку термостат-нагрівник передає робочому тілу.

Існує **кілька формулювань другого закону термодинаміки**:

1. Не існує вічного двигуна другого роду.
2. неможливий періодичний процес, єдиним результатом якого було б перетворення відібраної від джерела теплоти в роботу при незмінній температурі.
3. Теплота не може сама по собі переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого.

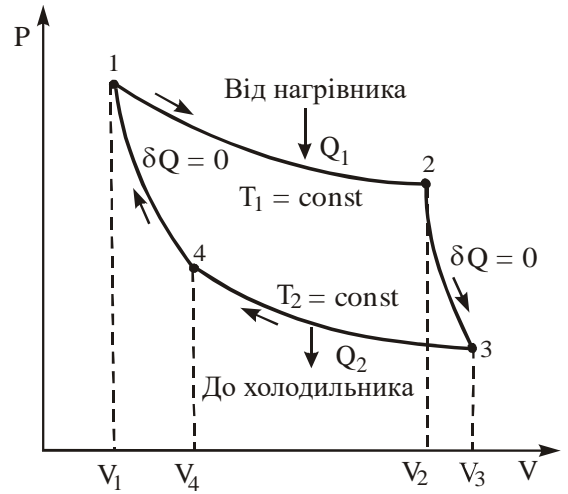


Рис. 13.6

4. При будь-якому процесі повна ентропія довільної ізольованої системи або збільшується, або залишається сталою.

Ми підійшли до поняття **ентропії**.

Відомо, що стан системи багатьох частинок (наприклад, газу) можна описати за допомогою таких параметрів як тиск, об'єм і температура.

Існує і інший спосіб опису стану системи. Уявімо собі, що в силу якихось умов в одній половині посудини (наприклад, зліва) зібрані молекули газу, які володіють великою енергією, а в другій половині (справа) – молекули з малою енергією. Внутрішня енергія системи буде такою ж, як і у випадку, коли б молекули були рівномірно змішані по всьому об'єму. Не існує закону, який забороняв би описаний миттєвий розподіл, хоча імовірність реалізації його дуже мала. Описана ситуація служить прикладом високого **ступеня порядку**. Однак, ми прекрасно знаємо, що молекули газу не можуть знаходитися в такому стані, вони в силу їх хаотичності руху достатньо швидко розподіляються по всій посудині. Це є прикладом високого ступеня **безпорядку**.

В природі будь-яка впорядкована система, якщо вона представлена сама собі, старасться самовільно перейти в стан з меншим ступенем впорядкованості, тобто природні процеси протікають в такому напрямку, що призводять до збільшення **безпорядку**.

Кількісною мірою неупорядкованості системи багатьох частинок є **ентропія**. **Впорядкована система має низьку ентропію; хаотична (безладна) система має високу ентропію.**

Ентропія системи формально визначається так:

$$S = k \ln P, \quad (7.28)$$

де k – стала Больцмана, P – імовірність того, що система буде знаходитися в стані безпорядку.

Ентропія є параметром стану – її значення залежить лише від стану системи і не залежить від процесу, завдяки якому система прийшла в цей стан.

Якщо в ізольованій системі відбуваються оборотні процеси, то

$$dS = 0, \quad a \quad S = const, \quad (7.29)$$

тобто, **ентропія ізольованої системи**, в якій відбуваються оборотні процеси, залишається сталою. Якщо в ізольованій системі відбуваються необоротні процеси, то

$$dS > 0, \quad (ентропія зростає). \quad (7.30)$$

Отже, **при необоротному процесі в ізольованій системі ентропія системи зростає.**

Оскільки всі реальні процеси є необоротними, то можна зробити висновок: **в замкнутих системах всі процеси відбуваються в напрямку зростання ентропії.**

Зрозуміло, що будь-який фізичний закон діє лише в певній просторово-часовій області, тобто він має свої межі застосування. Наприклад, закон Ома застосовний до металічних провідників, але не застосовний до напівпровідників, електронних ламп, транзисторів тощо. Важливим є і питання про межі застосування другого закону термодинаміки. Тут йде мова про нижню і верхню межі. Оскільки термодинаміка справедлива для макросистем, то вона не може бути застосована до мікросистем, тобто до систем з лінійними розмірами одного порядку з розмірами молекул. Верхня межа застосування другого закону термодинаміки також пов'язана зі структурою термодинамічної системи. До галактичних та метагалактичних структур другий закон термодинаміки не застосовний. Ці системи не є термодинамічними.