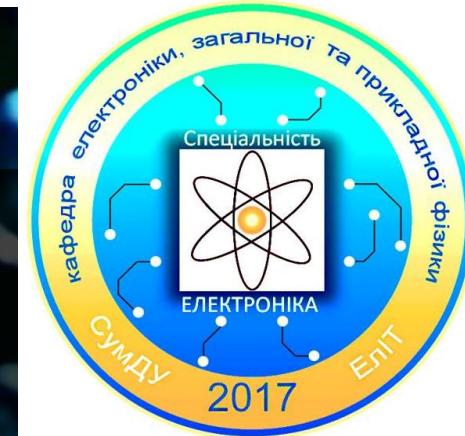


# Лекція №6

## Закони термодинаміки

*Викладач – д.ф.-м.н., професор Шкурудо Ю.О.*

Суми 2021



# Молекулярна фізика вивчає фізичні властивості тіл у різних агрегатних станах на основі розгляду їх молекулярної будови

## Методи вивчення



Статистичний  
(молекулярно-кінетичний)  
ґрунтуються на основні уявлень про молекули речовини, їхньому рух і взаємодію.



## Термодинамічний

Не враховує молекулярну природу речовини, а теплові явища описує макроскопічними параметрами

$$(p, V, T, m, \dots)$$

Дослідним шляхом встановлюється зв'язок між ними, а пояснення дається на основі фундаментальних законів фізики.

# Внутрішня енергія тіла (ВЕ)

Енергія руху і взаємодії  
частинок, з яких складається  
тіло

Функція, яка визначає  
стан системи  
 $U=f(p, V, T, \dots)$

## Способи зміни внутрішньої енергії

Механічна робота  
 $A=FS \cos\alpha$

Теплообмін

Теплопровідність

Конвекція

Випромінювання

$Q$

# ЗМІНА ВНУТРІШНЬОЇ ЕНЕРГІЇ ПРИ ТЕПЛООБМІНІ

## Способи теплообміну:

### Конвекція –

**Теплопровідність** – обмін перенесення енергії енергією між частинами тіла або потоками рідин або тілами, що перебувають у безпосередньому контакті.

**Випромінювання** – перенесення енергії електромагнітними хвильами



# I Закон

## термодинаміки

Закон збереження енергії стосовно теплових процесів складає суть першого закону термодинаміки .

Закон зміни енергії для будь-яких термодинамічних процесів записується у вигляді:

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (1)$$

Вираз (1) можна переписати у вигляді

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (2)$$

*Кількість теплоти надана системі йде на зміну її внутрішньої енергії та на виконання системою роботи проти зовнішніх сил.*

# I Закон термодинаміки

При переході із стану 1 в стан 2 зміна внутрішньої енергії

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1,$$

оскільки енергія однозначно пов'язана з станом, не залежить від шляху переходу, а визначається тільки початковим і кінцевим станом.

Це означає, що  $dU$  є повним диференціалом деякої функції стану.

Шляхом здійснення роботи даний вид енергії можна перетворити в будь-якій іншій.

*Теплообмін служить тільки для перетворення внутрішньої енергії однієї системи у внутрішню енергію іншої системи.*

# I Закон термодинаміки

$$\oint dU = \oint \delta Q - \oint \delta A,$$

$$A = \oint \delta A = \oint \delta Q \equiv Q,$$

*Неможливо створити такий періодично діючий пристрій, який здійснював би роботу тільки за рахунок власної енергії, тобто без запозичення енергії ззовні.*

Іншими словами, в процесі термодинамічного циклу система, що виконала роботу  $A$ , обов'язково повинна дістати еквівалентну кількість теплоти  $Q$  з навколишнього середовища.

Якщо  $Q = 0$ , то і  $A = 0$ .

# Рівняння стану ідеального газу

$$\frac{PV}{T} = \frac{m}{\mu} R$$

МОЛЬ

$$R = N k = \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$$

8,31

еси:

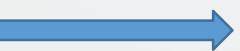
$m=\text{const}$

+  $T=\text{const}$



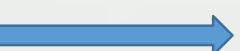
ізотермічний  
 $PV=\text{const}$

+  $P=\text{const}$



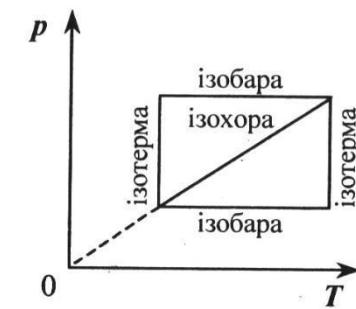
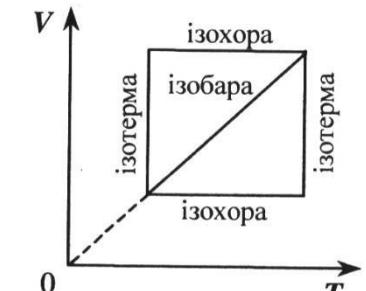
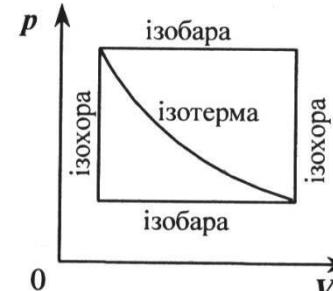
ізобарний  
 $V/T=\text{const}$

+  $V=\text{const}$



ізохорни  
й  
 $P/T=\text{const}$

Графіки ізопроцесів.



# I Закон термодинаміки

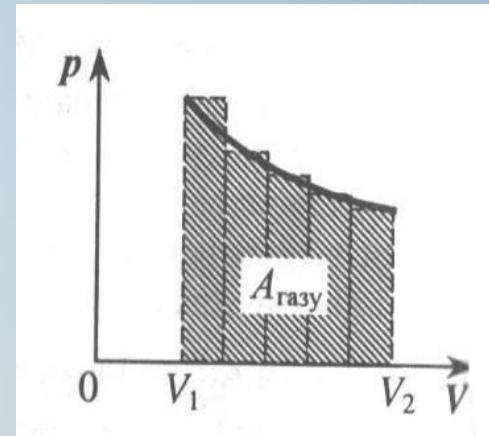
$$Q = \Delta U + A_{\text{газу}}$$

$Q = \Delta U$ , якщо  $V = \text{const}$  і  $m = \text{const}$  (ізохорний)

$Q = A_{\text{газу}}$ , якщо  $T = \text{const}$  і  $m = \text{const}$  (ізотермічний)

$Q = \Delta U + A_{\text{газу}}$ , якщо  $P = \text{const}$  і  $m = \text{const}$  (ізобарний)

$A_{\text{газу}} = -\Delta U$ , якщо  $Q = 0$  (адіабатний)



# I Закон

Важливим класом термодинамічних процесів є процеси, що відбуваються при постійній теплоємності, тобто *політропічні* процеси.

$$\frac{m}{\mu} C dT = \frac{m}{\mu} C_V dT + P dV,$$

$$P dV = \frac{m}{\mu} (C - C_V) dT.$$

$$V dP = \frac{m}{\mu} R dT - \frac{m}{\mu} (C - C_V) dT.$$

$$V dP = \frac{m}{\mu} (R + C_V - C) dT = \frac{m}{\mu} (C_P - C) dT.$$

Домноживши вираз на  $\frac{C - C_P}{C - C_V}$  за умови, що  $C \neq C_V$ , отримаємо рівняння  $n P dV + V dP = 0$ ,

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V} \quad \text{- показник політропи}$$

# I Закон

## термодинаміки

*Рівняння політропічного процесу в різних термодинамічних координатах:*

$$PV^n = \text{const}$$

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

$$P^{1-n}T^n = \text{const}$$

Показник адіабати:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

Термодинамічний процес	$n$	$C$	Робота
Ізотермічний	1	$\infty$	$\frac{m}{\mu} RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$
Ізобаричний	0	$C_P$	$P(V_2 - V_1)$
Ізохоричний	$\infty$	$C_V$	0
Адіабатичний	$\gamma$	0	$\frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$

# I Закон термодинаміки

$Q=cm(t_2 - t_1)$  - нагрівання та охолодження

$Q=m\lambda$  - плавлення та кристалізація

$Q=r m$  - пароутворення та конденсація

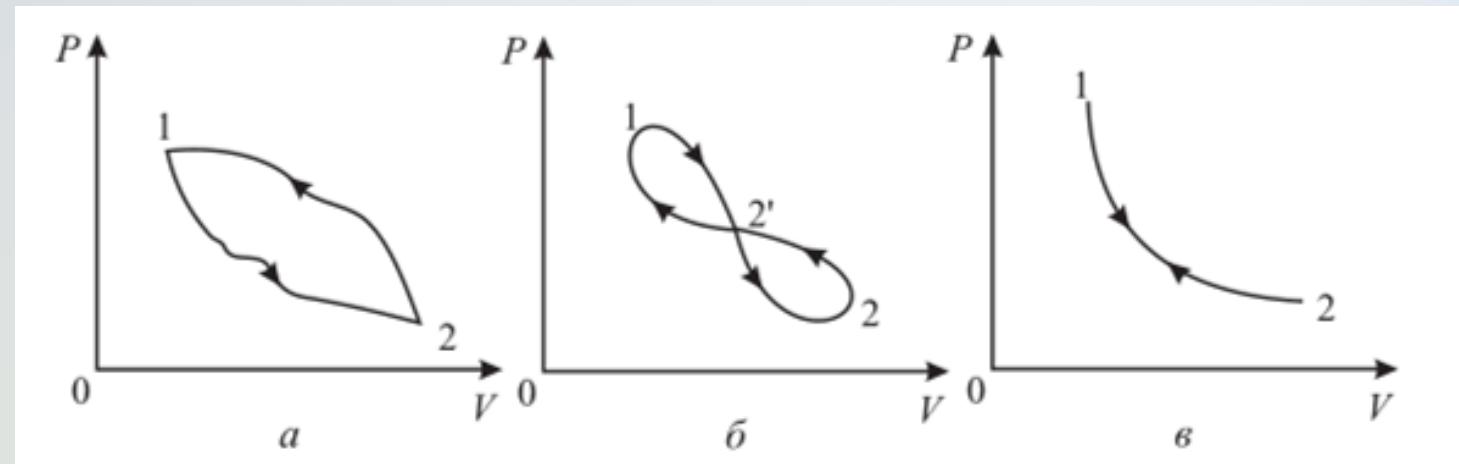
$Q=qm$  - згоряння палива

***Кількість теплоти*** – це енергія, якої набуває тіло, або втрачає під час теплообміну

# II Закон термодинаміки

## *II закон термодинаміки для зворотних процесів*

Із I закону термодинаміки випливає, що оскільки внутрішня енергія – функція стану, то для будь-якого термодинамічного циклу ( $dU = 0$ ) теплоізольованої системи ( $\delta Q = 0$ ), тобто для адіабатичного процесу повинна виконуватись рівність:  $\int \delta A = 0$



► Випадок а неможливий, оскільки

$$\int \delta A \neq 0$$

► Випадок б неможливий, оскільки він зводиться до випадку а, якщо вибрati цикл так, щоб він проходив тільки через точки 1 і 2' або 2' і 2.

► Випадок в можливий, існує функція  $S(p, V)$ , яка не змінюється при адіабатичному процесі.

## II Закон термодинаміки

### *II закон термодинаміки для зворотних процесів*

- Із експериментів випливає, що кожну систему можна характеризувати деякою величиною  $S$ , яка зберігається при адіабатичних процесах і є однозначною функцією стану – *ентропією*.
- Ентропія, як і внутрішня енергія може бути визначена лише з точністю до деякої константи.
- При досліженні термодинамічних процесів нас буде цікавити зміна ентропії. Ентропія є адитивною величиною: ентропія складної системи рівна сумі ентропій всіх її однорідних частин  $S = S_1 + S_2$ .
- Неможливо створити такі періодично діючі пристрої, які б виконували роботу тільки за рахунок відбору теплоти від одного і того ж джерела. Ніякі дві адіабати не можуть перетинатися. Отже, одному і тому ж стану відповідає тільки одне значення функції  $S(P,V)$ .

## II Закон термодинаміки

**Ентропія ( $S$ )** – міра безпорядку (невпорядкованості) системи, яка прямує до  $\max$  (уведена Р. Клаузіусом)

Її називають елементарною приведеною теплотою процесу.

Ентропія – функція стану системи, яка вимірюється у Дж/(моль·К)

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

## II Закон термодинаміки

Неможливим є такий процес, єдиним результатом якого є виконання роботи, еквівалентної кількості теплоти, отриманої від зовнішніх тіл.

Тобто, процес перетворення енергії впорядкованого руху тіла як цілого у енергію невпорядкованого руху частинок з яких воно складається є необоротним.

Енергія впорядкованого руху → енергія невпорядкованого руху  
(кінетична цілого тіла у внутрішню) без будь-яких додаткових процесів.

Але зворотній перехід енергії невпорядкованого руху у енергію впорядкованого руху не може бути єдиним результатом термодинамічного процесу.



## ІІ Закон термодинаміки

Робота необоротного процесу менша за роботу оборотного процесу. А зміна внутрішньої енергії – однакова.

Теплота необоротного процесу менша за теплоту оборотного процесу.

$$\frac{\delta Q_{\text{оборот}}}{T} > \frac{\delta Q_{\text{необорот}}}{T} \quad dS > \frac{\delta Q_{\text{необорот}}}{T}$$

Аналітичний вираз ІІ закону термодинаміки для оборотних та необоротних процесів:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

### *Ентропія ізольованої системи*

- ✓ в оборотних процесах не змінюється ( $S_2 = S_1$ )
- ✓ в необоротних (самодовільних) – збільшується ( $S_2 > S_1$ )
- ✓ самовільний процес прямує до рівноважного стану (ентропія досягає максимуму)

## II Закон термодинаміки

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (I \text{ закон термодинаміки} \\ \text{для оберотного процесу})$$

Враховуючи, що

$$\delta Q = TdS, \quad dU = C_V dT, \quad \delta W = pdV,$$

одержуємо:

$$TdS = C_V dT + pdV,$$

звідки:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T}.$$

## II Закон термодинаміки

$$p = \frac{R T}{V}$$

$$d S = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Інтегруючи це рівняння в інтервалі від  $T_1$  до  $T_2$ , отримуємо:

$$S_2 - S_1 = C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

## II Закон термодинаміки

Другий закон термодинаміки носить статистичний характер, тобто застосовується для систем, що складаються з великого числа частинок.

Один термодинамічний стан, що характеризується тиском, об'ємом, температурою може відповідати різним положенням молекул у просторі і різним розподілом енергії між ними.

## II Закон термодинаміки

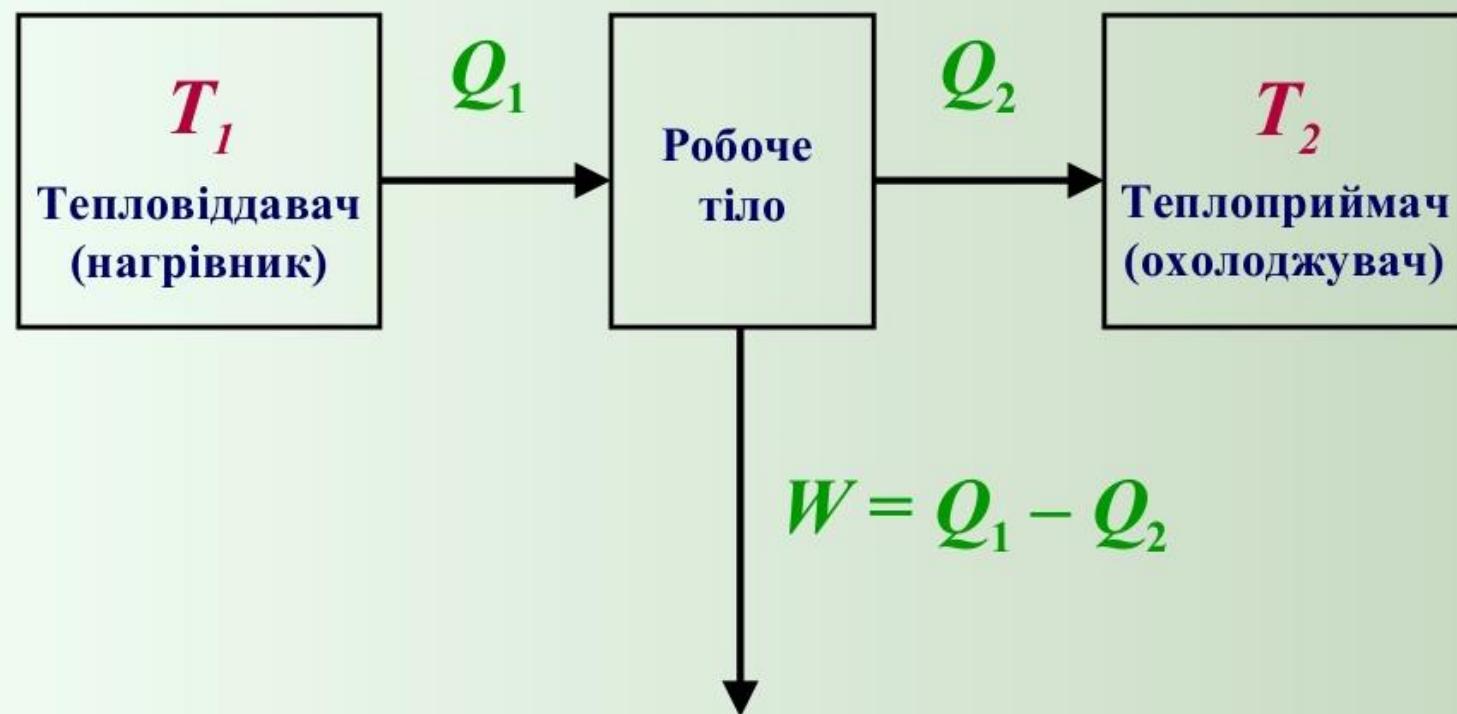
Кількісна залежність між ентропією і термодинамічною ймовірністю стану системи виражається **рівнянням** Больцмана:

$$S = k \cdot \ln W,$$

де  **$W$**  – термодинамічна ймовірність стану системи,  **$k$**  – стала Больцмана.

## II Закон термодинаміки

*Робота теплової машини ( $T_2 < T_1$ )*



## II Закон термодинаміки

Відношення кількості виконаної роботи до кількості теплоти, отриманої робочим тілом від нагрівника — *термодинамічний коефіцієнт корисної дії*  $\eta$  (к.к.д.):

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Розглянувши цикл Саді Карно, на якому заснована робота теплової машини, отримуємо:

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

## II Закон термодинаміки

максимальне значення  $\eta$  залежить лише від температури нагрівника та охолоджувача

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

### ІІІ Закон термодинаміки

Експериментально встановлено, що при  $T \rightarrow 0$  величина  $S(V, T)$  не залежить від об'єму:  $S(V, 0) = S_0$ .

**Принцип Нернста (Вальтер Герман Нернст - Нобелівська премія в області хімії 1920 р.) або ІІІ закон термодинаміки:**

при наближенні температури до абсолютноного нуля  $T \rightarrow 0$  ентропія  $S$  прямує до скінченої границі  $S_0$ , що не залежить ні від тиску, ні від густини або складу системи .

Ентропія однорідної системи:

$$S(V, T) = \int_0^T \frac{C_V(T)}{T} dT + S_0,$$

$$S(P, T) = \int_0^T \frac{C_P(T)}{T} dT + S_0,$$

де  $C_P$  – теплоємність системи при сталому тиску. Оскільки, на досліді завжди вимірюється тільки різниця ентропій, то граничне значення ентропії можна взяти рівним нулю  $S_0 = 0$ .