

Ел іТ



Тема 1. Закони термодинаміки

Суми 2023

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

Методи вивчення

Статистичний

(молекулярно-кінетичний)
ґрунтується 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

Q

Теплопровідність

Конвекція

Випромінювання

ЗМІНА ВНУТРІШНЬОЇ ЕНЕРГІЇ ПРИ ТЕПЛООБМІНІ

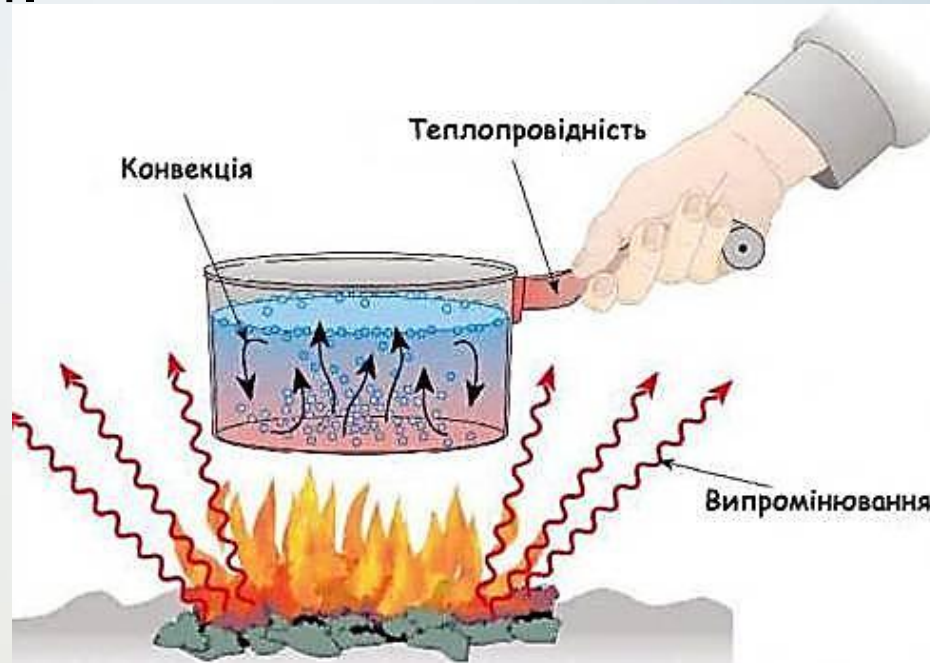
Способи теплообміну:

Конвекція —

Теплопровідність — обмін енергією між частинами тіла або потоками рідин або тілами, що перебувають у безпосередньому контакті.

перенесення енергії газів.

Випромінювання — перенесення енергії електромагнітними хвилями



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.

І 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

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

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

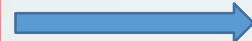
8,31

Ізопроцеси:

$m = \text{const}$

+

$T = \text{const}$



ізоермічний
 $PV = \text{const}$

+

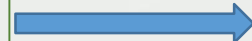
$P = \text{const}$



ізобарний
 $V/T = \text{const}$

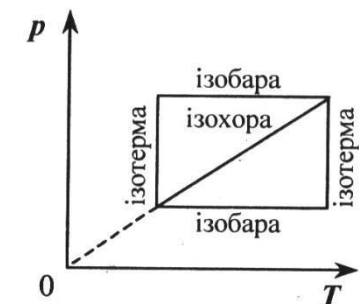
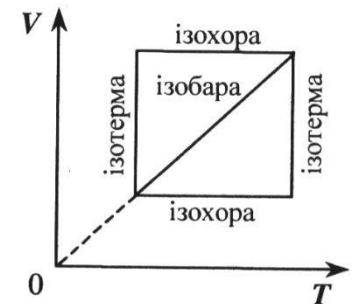
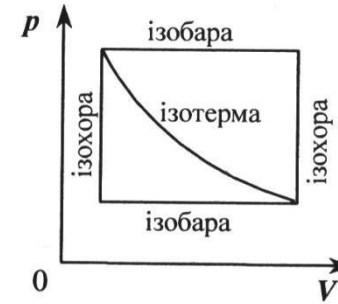
+

$V = \text{const}$



ізохорний
 $P/T = \text{const}$

Графіки ізопроцесів.



І Закон

термодинаміки

$$Q = \Delta U +$$

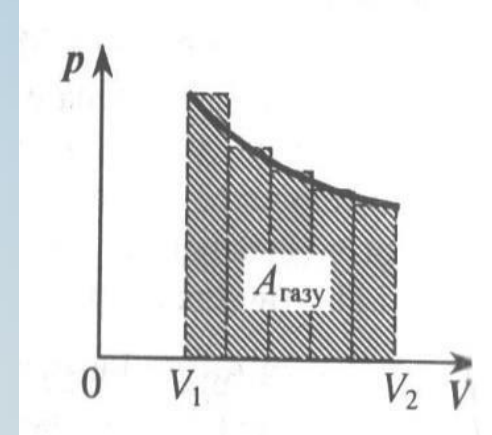
$A_{\text{газу}}$

$Q = \Delta U$, 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

термодинаміки

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
 $n P dV + V dP = 0,$

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

І 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 адиабати:

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

Термодинамічний процес	n	C	Робота
Ізотермічний	1	∞	$\frac{m}{\mu} RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$
Ізобаричний	0	C_P	$P(V_2 - V_1)$
Ізохоричний	∞	C_V	0
Адіабатичний	γ	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

$Q = rm$ - пароутворення та
конденсація

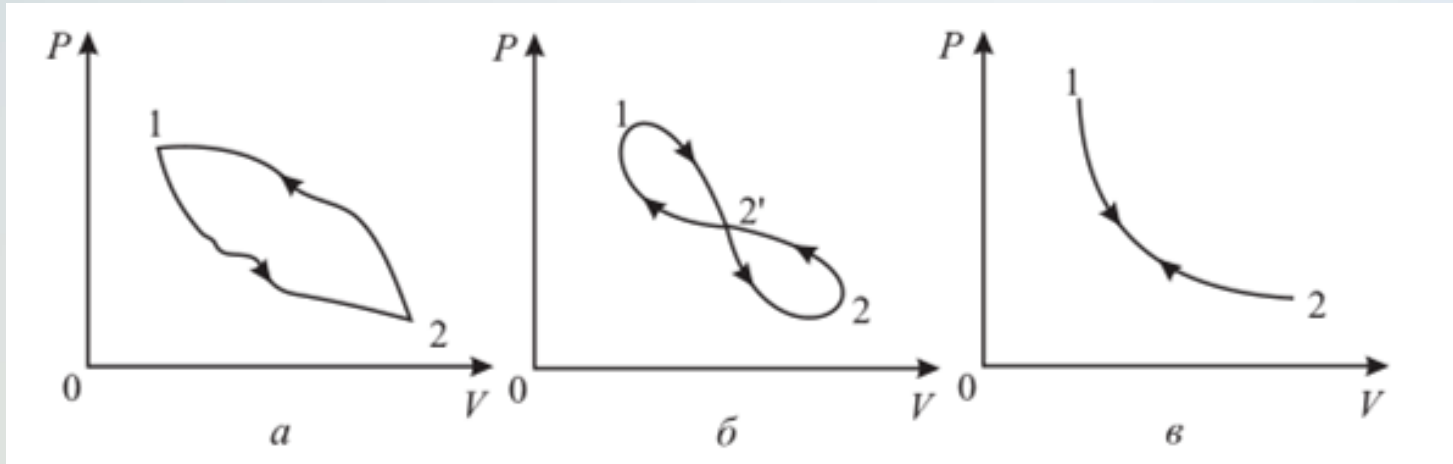
$Q = qm$ - згоряння палива

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 ($dU = 0$) теплоізолюваної системи ($\delta Q = 0$), тобто для адіабатичного процесу повинна виконуватись рівність: $\oint \delta A = 0$



► Випадок а неможливий, оскільки

$$\oint \delta A \neq 0$$

► Випадок б неможливий, оскільки він зводиться до випадку а, якщо вибрати 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 кожен 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 дослідженні 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)

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

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 неупорядкованого руху частинок з яких воно складається є необоротним.

Енергія впорядкованого руху \rightarrow енергія неупорядкованого руху
(кінетична цілого тіла у внутрішню) без будь-яких додаткових процесів.

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



II 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 II 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

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

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

$$p = \frac{RT}{V}$$

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

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

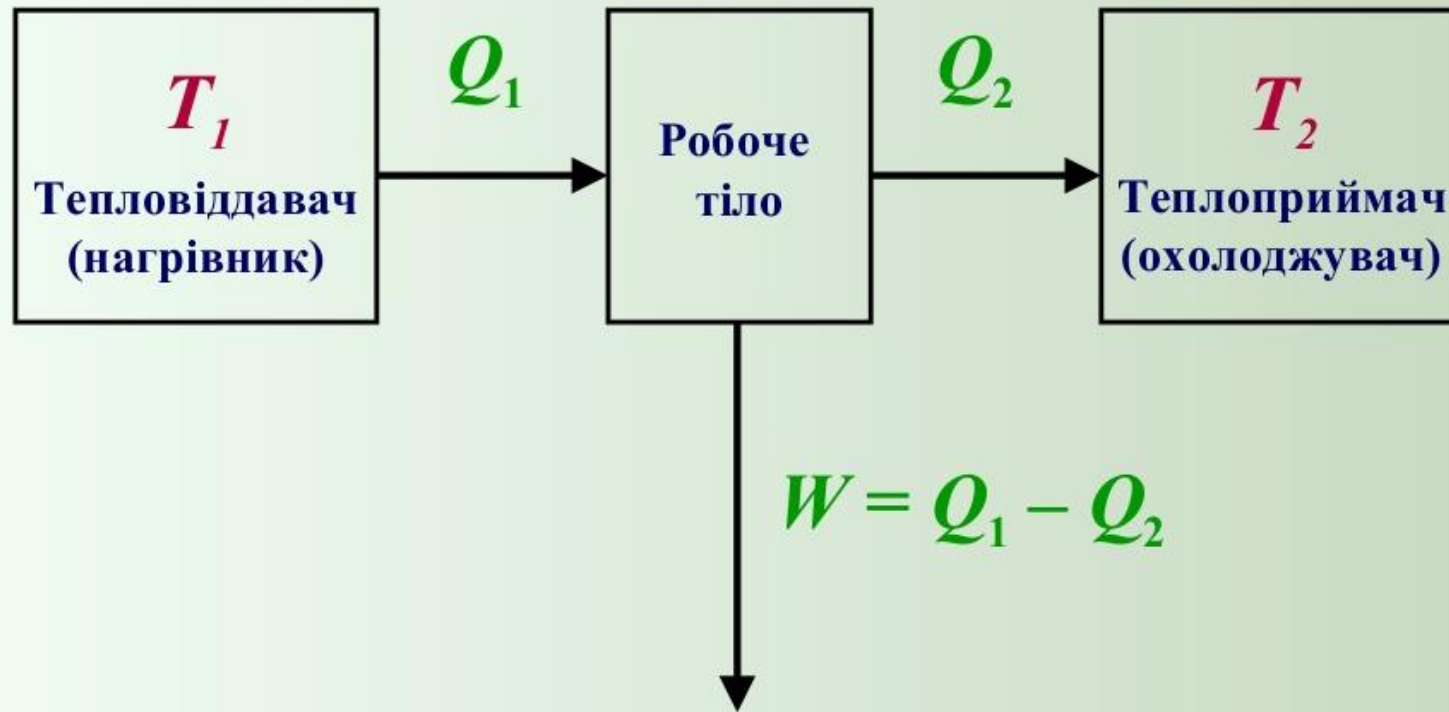
Кількісна залежність між ентропією і термодинамічною ймовірністю стану системи виражається **рівнянням Больцмана**:

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

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 η (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 η залежить лише від температури нагрівника та охолоджувача

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

III 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 III закон термодинаміки:

при наближенні температури до абсолютного 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 $S_0 = 0$.