

Термодинаміка

План лекції

- Адіабатний процес. Рівняння Пуассона.
- Оборотні і необоротні процеси. Коловий процес (цикл).
- Теплові двигуни і холодильні машини.
- Цикл Карно та його коефіцієнт корисної дії для ідеального газу.
- Ентропія і її властивості.
- Другий закон термодинаміки. Статистичний зміст другого закону термодинаміки.
- Теорема Нернста (третій закон термодинаміки).

Адіабатним називається процес, який протікає без теплообміну $dQ = 0$ із зовнішнім середовищем

Рівняння Маєра: $C_p - C_V = R$ $\frac{C_p}{C_V} - 1 = \frac{R}{C_V}$

$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ - показник Пуассона $\Rightarrow \gamma - 1 = \frac{R}{C_V}$

Перший закон термодинаміки:

$$dQ = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R dT + p dV \Rightarrow C_V \frac{m}{M} dT + p dV = 0$$

$$p = \frac{m}{M} R T \frac{1}{V} \quad \text{з рівняння Менделєєва – Клапейрона}$$

$$\frac{m}{M} C_V dT + \frac{m}{M} \frac{RT}{V} dV = 0 \Rightarrow C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0 : TC_V$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{або} \quad d\left(\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V\right) = 0$$

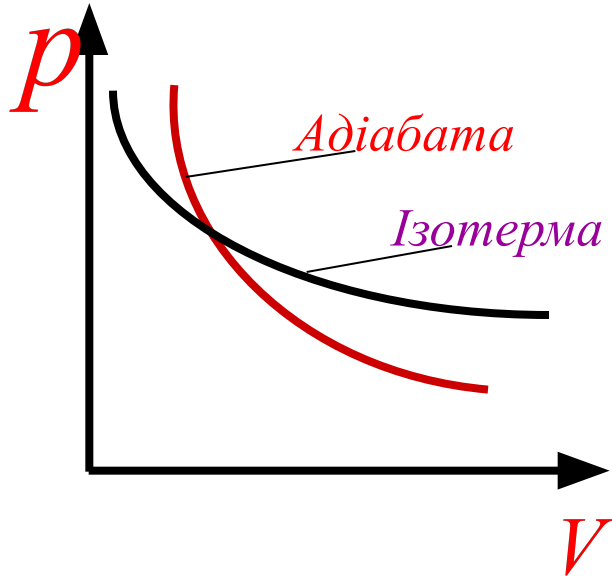
$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = \text{const} \quad \ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const},$$

$$\ln T + \ln V^{\gamma-1} = \text{const} \Rightarrow \ln(T \cdot V^{\gamma-1}) = \text{const} \Rightarrow T \cdot V^{\gamma-1} = \text{const}$$

$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{const}$ - рівняння адіабати

З рівняння Менделєєва Клапейрона: $T = \frac{M}{m} \frac{pV}{R}$

$$\frac{M}{m} \frac{pV}{R} \cdot V^{\gamma-1} = \text{const} \Rightarrow pV \cdot V^{\gamma-1} = \frac{mR\text{const}}{M} \Rightarrow pV^\gamma = \text{const}$$



Рівняння адіабати:

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{const}$$

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

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i} \quad - \text{показник адіабати}$$

Для одноатомного газу: $\gamma = \frac{5}{3} = 1,67$

Для двоатомного газу: $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$

Для трьохатомного газу: $\gamma = \frac{8}{6} = 1,33$

Адіабата спадає крутіше ніж ізотерма. Це пояснюється тим, що при адіабатичному стисненні збільшення тиску газу зумовлено не тільки зменшенням його об'єму, як при ізотермічному стисненні, а й підвищенням температури.

Перший і другий закони термодинаміки

Інше формулювання першого закону
термодинаміки: **неможливо створення вічного
двигуна першого роду, тобто двигуна в якому
вся енергія перетворювалася б на роботу.**

Якщо перший закон термодинаміки – це одна з форм запису закону збереження енергії, то другий закон термодинаміки встановлює напрямок перебігу і характер процесів, що відбуваються у природі.

У термодинаміці важливе значення мають такі процеси, коли термодинамічна система після проходження ряду станів повертається до початкового стану $(P_1, V_1, T_1) \Leftrightarrow (P_2, V_2, T_2)$. Такі процеси називаються **коловими процесами або циклами**.

Колові процеси, при яких виконується корисна робота теплового двигуна, називають **прямими**, а ті, при яких відбувається охолодження робочих тіл до температур, нижчих за температуру навколишнього середовища, - **зворотними**. За зворотним циклом працює **холодильна машина**.

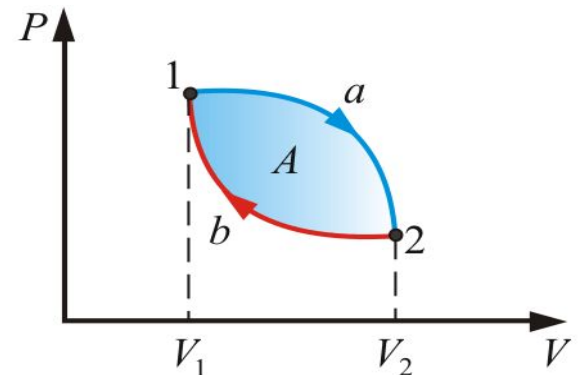
Процес називається **оборотним**, якщо він допускає можливість повернення системи до початкового стану без будь-яких змін у навколишньому середовищі

1. В кожному напрямку система проходить через одні і ті ж проміжні стани в двох зворотних напрямках
2. Система повертається в початковий стан

Якщо не виконується один з пунктів - процес **необоротний**

Необоротні процеси:

- розширення газу у вакуум
- перехід при дії сили тертя мех. енергії у внутрішню
- дифузія
- теплообмін



II закон

термодинаміки

Процес, при якому теплота передається від менш нагрітих тіл до більш нагрітих без виконання роботи ззовні – неможливий.

Клаузиус Рудольф: 1850

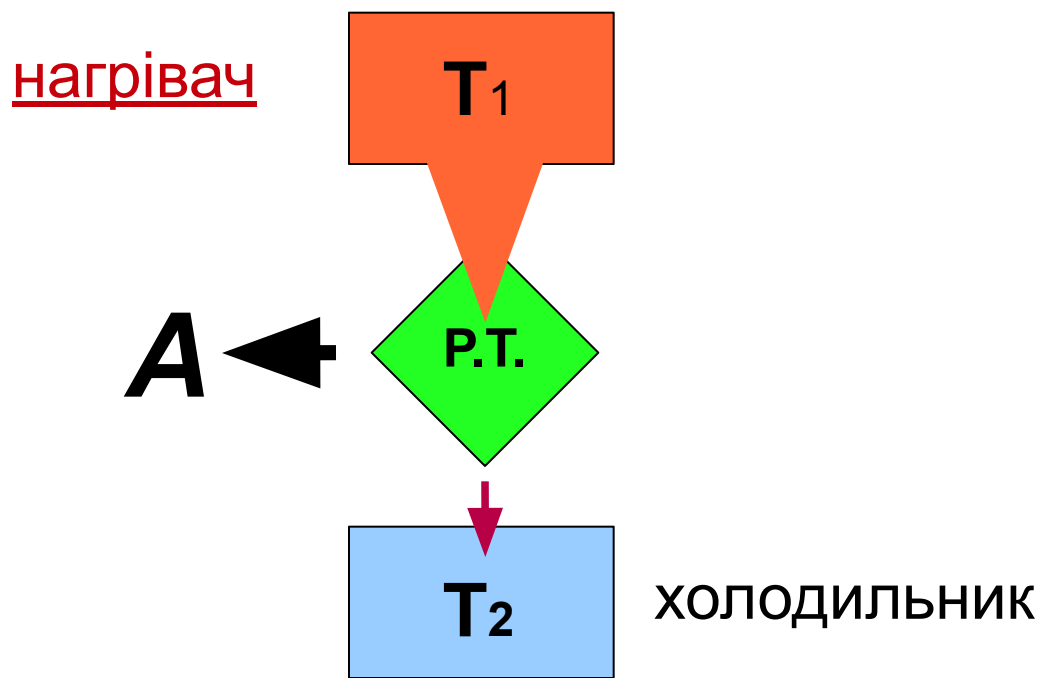
Періодичний процес, єдиним результатом якого було б перетворення теплоти в роботу — неможливий.

Макс Планк

Неможливо побудувати теплову машину, яка б виконувала роботу за рахунок внутрішньої енергії найбільш холодного тіла в системі. Вічний двигун 2-го роду – неможливий.

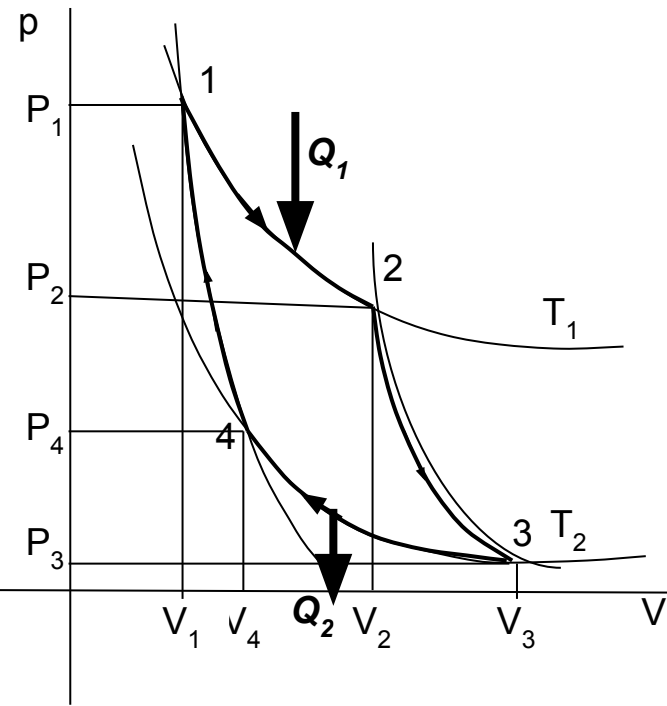
Уільям Томсон, лорд Кельвін

- Тепловий двигун – машина, що перетворює внутрішню енергію палива на механічну енергію
- Три основних частини двигуна:
 - 1 **нагрівач** (T_1) – джерело внутрішньої енергії
 - 2 **робоче тіло** (газ або пара), що виконує механічну роботу за рахунок внутрішньої енергії, отриманої від нагрівача
 - 3 **холодильник** (T_2 менше T_1) – забезпечує природний процес передачі теплоти від більш нагрітого тіла до холоднішого, чим здійснює компенсацію процесу перетворення теплової енергії на механічну.



Прямий цикл Карно складається з двох ізотерм: $1 \rightarrow 2$ за температури T_1 і $3 \rightarrow 4$ за температури T_2 та двох адіабат: $2 \rightarrow 3$ і $4 \rightarrow 1$.

В ізотермічному процесі $1 \rightarrow 2$ робоче тіло знаходиться в прямому контакті з нагрівачем за температури T_1 та забирає від нього кількість теплоти Q_1 . В точці 2 припиняється тепловий контакт з нагрівачем, робоче тіло ізолюється і в адіабатичному розширенні робочого тіла продовжує виконуватись робота за рахунок запасеної внутрішньої енергії робочого тіла. В точці 3 робоче тіло знову приводиться в прямий тепловий контакт але уже з холодильником за температури T_2 . В ізотермічному процесі $3 \rightarrow 4$ холодильник відбирає від робочого тіла кількість теплоти Q_2 . В точці 4 припиняється тепловий контакт з холодильником, робоче тіло знову ізолюється і в адіабатичному процесі $4 \rightarrow 1$ виконується робота стискування робочого тіла. При цьому температура робочого тіла зростає і в точці 1 робоче тіло знову матиме температуру T_1 . Цикл закінчено, робоче тіло знову ізолюється і приводиться в контакт з нагрівачем – цикл може повторюватись.



$$A = Q_1 - Q_2$$

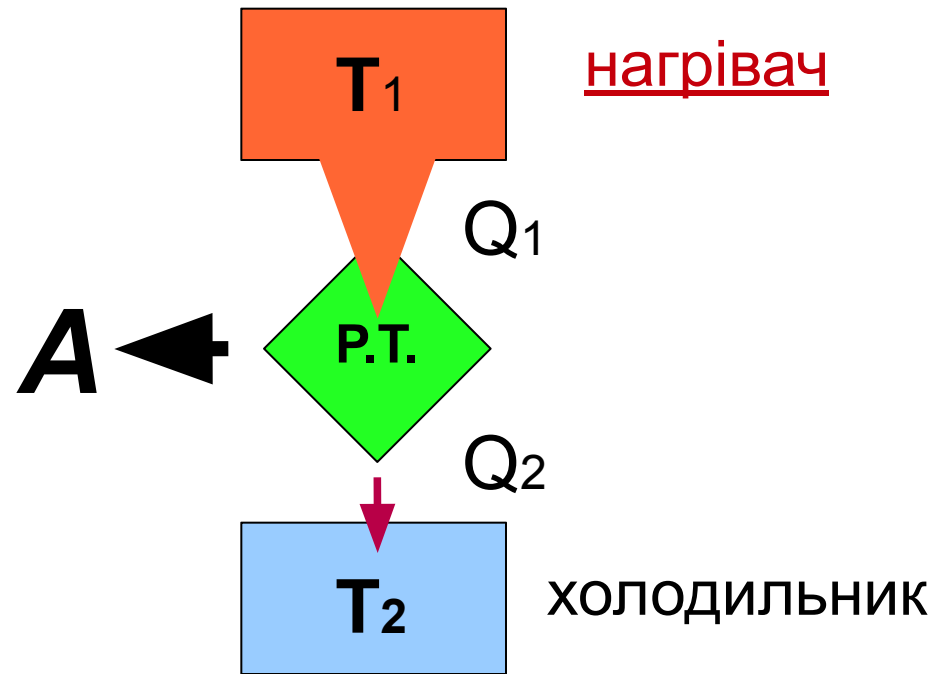
ККД теплової машини

- Термодинамічний ККД теплового двигуна

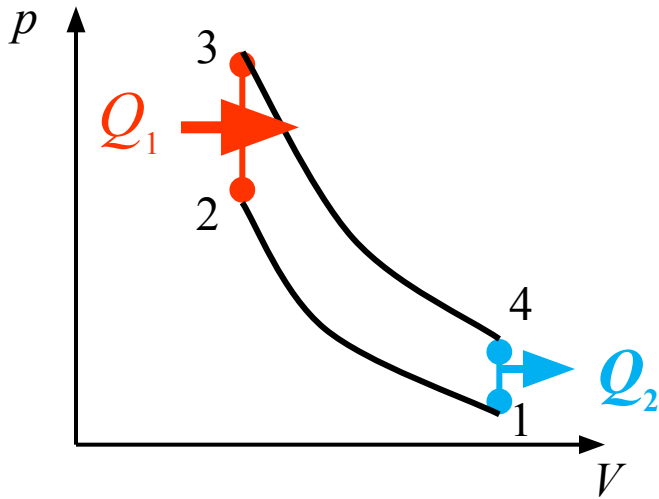
$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

- ККД ідеальної теплової машини

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

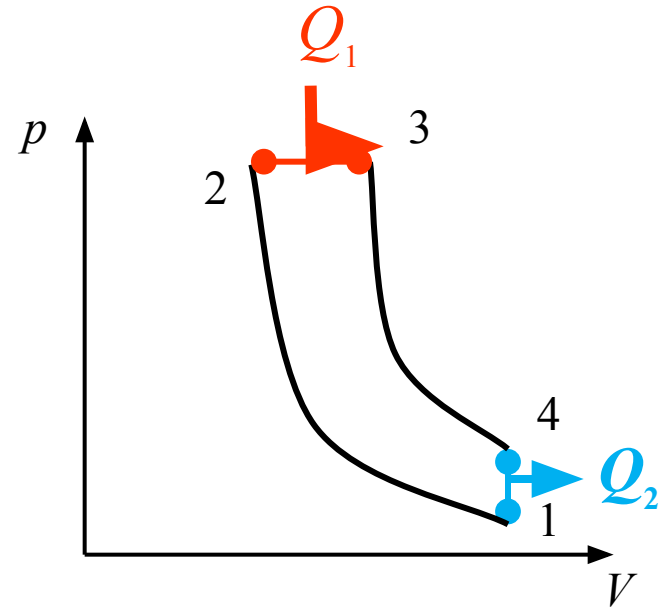


Цикл Отто



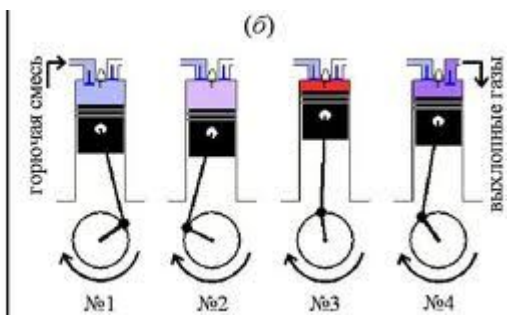
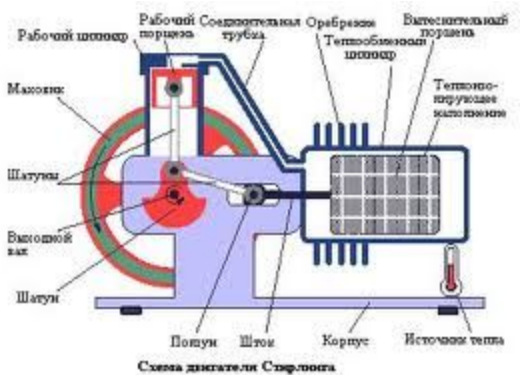
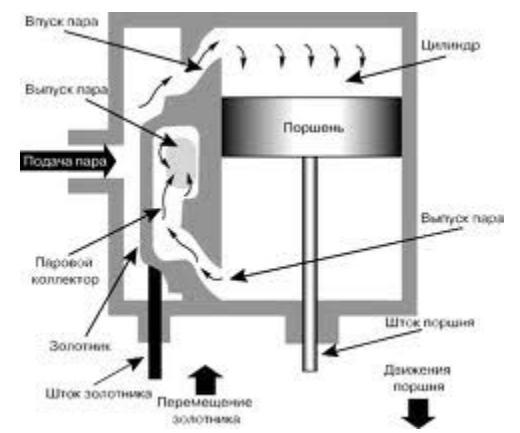
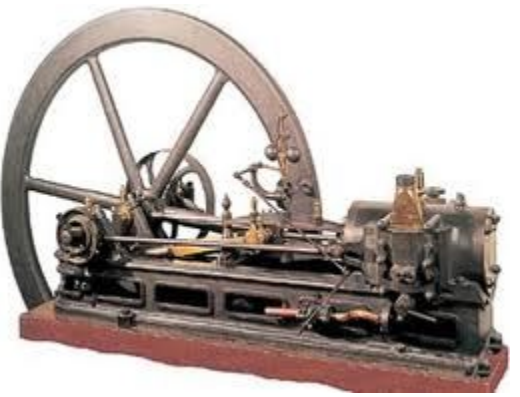
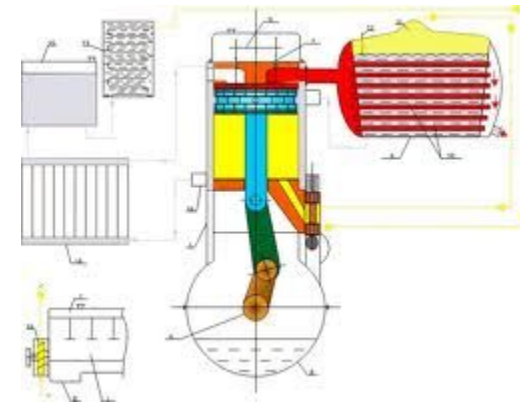
- 1-2 адіабатний стиск робочого тіла
- 2-3 ізохорне підведення теплоти
- 3-4 адіабатне розширення робочого тіла
- 4-1 ізохорне відведення теплоти від робочого тіла до холодильника

Цикл Дизеля



- 1-2 адіабатний стиск робочого тіла
- 2-3 ізобарне підведення теплоти
- 3-4 адіабатне розширення робочого тіла
- 4-1 ізохорне відведення теплоти від робочого тіла до холодильника

Теплові машини

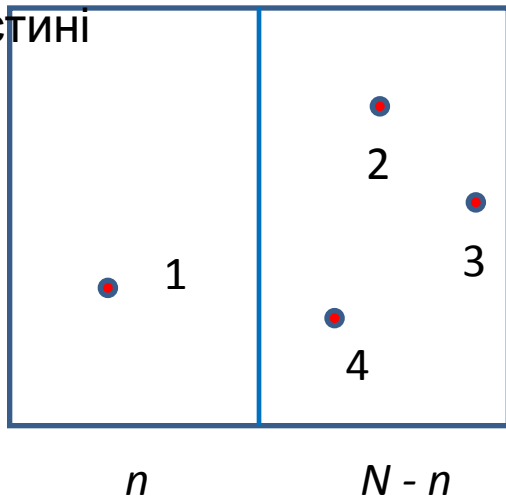


Стан макроскопічної системи (тіла)

- Макростани – задаються інтегральними параметрами (P, V, T, U).
- Мікростани – стан макросистеми, описаний настільки детально, що враховує стан кожної молекули.
- *Число мікростанів, що відповідає певному макростану (число мікростосовів, якими може бути представлений макростан) – статистична вага, або термодинамічна вірогідність Ω .*

Ентропія

Характеристика макростану газу –
кількість молекул в лівій /правій частині



$$\Omega(n, N - n) = \frac{N!}{n!(N - n)!}$$

$$\Omega(n, N - n) = \frac{N!}{n!(N - n)!}$$

Ентропія – функція стану системи

Стан (кількість молекул справа-зліва)		Способи реалізації стану (№ молекул)		Число способів реалізації стану Ω
0	4	-	1,2,3,4	1
1	3	1	2,3,4	4
		2	1,3,4	
		3	1,2,4	
		4	1,2,3	
2	2	1,2	3,4	6
		1,3	2,4	
		1,4	2,3	
		2,3	1,4	
		2,4	1,3	
		3,4	1,2	
3	1			4
4	0			1

Розрахунок зміни ентропії в різних процесах

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1)$$

1) $T = \text{const}$

$$\delta Q = dU + PdV \quad (2)$$

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} \quad (3)$$

$$(dU)_T = 0, \quad P = \frac{nRT}{V} \quad (4)$$

$$dS = nR \frac{dV}{V} = nR d \ln V \quad (5)$$

$$\int_1^2 dS = nR \int_1^2 d \ln V$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (6)$$

Розрахунок зміни ентропії в різних процесах

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

2) $V = \text{const}$

$$dS = \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{dU}{T} = \frac{C_V dT}{T}$$

$$dU = C_V dT$$

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{C_V dT}{T}$$

a) $C_V = \text{const}$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

3) $P = \text{const}$

$$dS = \frac{\delta Q_P}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_P dT}{T}$$

$$dH = C_P dT$$

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{C_P dT}{T}$$

a) $C_P = \text{const}$

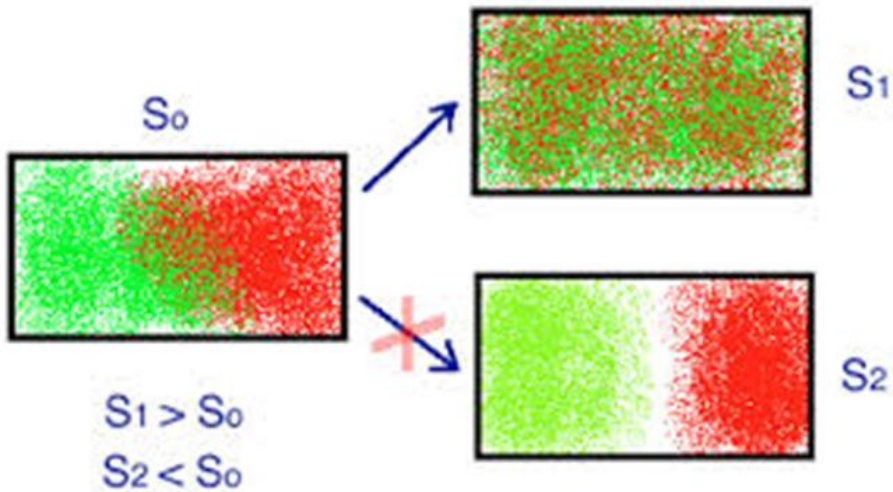
$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

б) $C_V, C_P = f(T), \quad C = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{(a + bT + cT^2 + c'T^{-2})dT}{T} = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{c'}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right)$$



Ентропія. Другий закон термодинаміки



Ентропія – міра безладу в системі
 Ентропія ізольованої системи при необоротньому процесі зростає
 Ентропія системи в рівноважному стані – максимальна.

$$\Omega(n, N-n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Закон зростання ентропії
 (II закон термодинаміки)

$$\Omega(n, N-n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

оборотні процеси

$$\Omega(n, N-n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Необоротні процеси

$$\Omega(n, N-n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$$\Omega(n, N-n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

При абсолютному нулі $T=0$

$$\Omega=1$$

$$\Omega(n, N-n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Теорема Нернста (3-й закон термодинаміки) – неможливо досягти абсолютного нуля температур