

ТЕРМОДИНАМІКА

1. Внутрішня енергія системи як функція стану системи. Кількість теплоти. Перший закон термодинаміки.

1⁰. Робота і внутрішня енергія в термодинаміці

Розглянемо процес зміни об'єму газу, що знаходиться в циліндрі закритому поршнем, на який діє стиснена пружина. Якщо вийняти фіксатор Φ_1 , що утримує поршень, то пружина стисне газ, виконавши роботу A^l . Поршень затримається фіксатором Φ_2 . Механічна енергія газу, як цілого, не зміниться.

Оскільки робота повинна змінювати енергію системи, розумно допустити, що в даному випадку змінилась деяка внутрішня енергія газу (U), сутність якої належить з'ясувати.

Отже, в досліді

$$A^l = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (1)$$

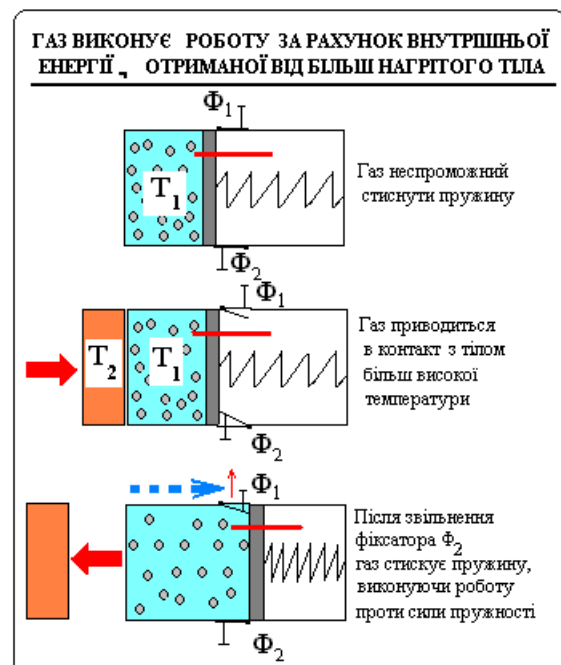
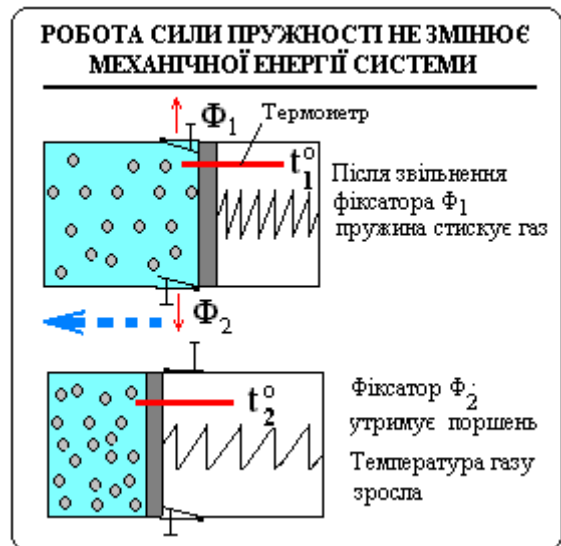
Розглянемо випадок, коли поршень при виведених фіксаторах зберігає стан рівноваги, а газ нездатний виконувати роботу. Ввімкнемо фіксатори і приведемо газ в контакт з тілом більш високої температури. Через деякий час вийнемо фіксатор Φ_2 . Газ стисне пружину, спрацює фіксатор Φ_1 . Отже, газ набув здатності виконувати роботу проти зовнішньої сили (пружності). Так як механічна енергія газу не змінилась, можна зробити висновок, що газ виконав роботу за рахунок внутрішньої енергії, яку, очевидно, отримав від тіла з вищою температурою.

Таким чином, в цьому досліді

$$A = U_1 - U_2 = -\Delta U \quad (2)$$

Якщо врахувати, що робота газу A рівна роботі зовнішніх сил A^l з протилежним знаком

$$A^l = -A,$$



то стане очевидною еквівалентність записів (1) і (2).

На основі термодинамічного підходу можна встановити лише те, що **внутрішня енергія газу є функцією його параметрів, тобто його стану. Враховуючи зв'язок між параметрами, можна записати**

$$U = f(v, p, V).$$

Зрозуміло, що в рівноважному стані внутрішня енергія не змінюється. В **рівноважному процесі** система має проходити послідовність рівноважних станів. Оскільки встановлення термодинамічної рівноваги вимагає достатньо великого часу (часу релаксації), то такий процес має бути гранично повільним, а послідовні стани гранично мало відрізнятися. Реальні повільні процеси можуть вважатися рівноважними лише **наближено, в межах заданої точності.**

Рівноважні процеси є **оборотними процесами**. Оскільки для прямого і зворотного переходу між послідовними станами системі потрібна однакова і протилежна за знаком зміна енергії.

Сутність внутрішньої енергії з'ясовується на основі уявлень про атомно-молекулярну будову речовини.

2⁰. Робота при ізобарній зміні об'єму газу

При сталому тиску, сила тиску газу ($F = pS$) також буде такою самою.

Розглянемо переміщення поршня в циліндрі на величину h . За формулою роботи постійної сили, робота газу буде

$$A = F h = p S h = p (V_2 - V_1).$$

При розширенні газу

$$S h = V_2 - V_1 = \Delta V.$$

Тому робота газу при розширенні

$$A = p \Delta V.$$

При стисненні газу

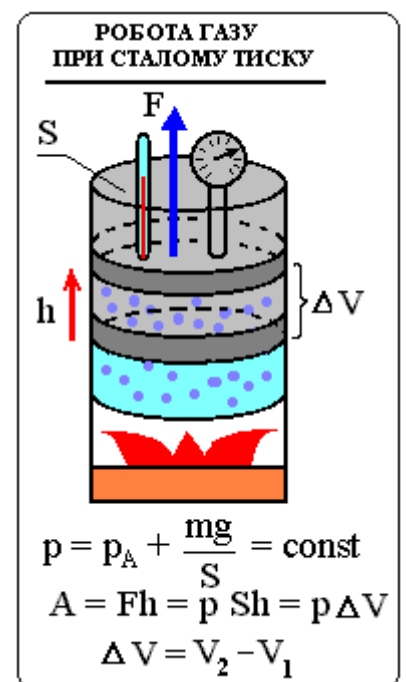
$$S h = V_1 - V_2 = -\Delta V.$$

Тому робота газу при стисненні

$$A = -p \Delta V.$$

Робота сили зовнішнього тиску на газ (A^l) буде відрізнятися від роботи газу (A) протилежним знаком.

$$A^l = -A.$$



Так як

$$pV = \nu RT,$$

то **робота в ізобарному процесі**

$$A_p = pV_2 - pV_1 = \nu RT_2 - \nu RT_1 = \nu R\Delta T.$$

3^{0*}. **Робота газу при змінному тиску**

Якщо тиск змінний, то робота наближено знаходиться сумуванням елементарних робіт, тобто робіт на таких частинах загальної зміни

об'єму ($\Delta V_i = \frac{\Delta V}{n}$), для яких тиск можна вважати незмінним.

Елементарна робота (A_i) на частковій (елементарній) зміні об'єму (ΔV_i)

$$A_i = p_i \Delta V_i.$$

Графічно елементарна робота зобразиться площею смужки на (p;V) діаграмі процесу (див. мал.).



Загальна робота при повній зміні об'єму від V_1 до V_2 буде рівна сумі всіх послідовних елементарних робіт.

$$A = \sum_{i=1}^n A_i = \sum_{i=1}^n p_i \Delta V_i.$$

Графічно загальна робота буде рівна сумі площ всіх смужок на (p;V) діаграмі.

Для обчислення точного значення роботи слід знайти попередню суму при зменшенні часткової зміни об'єму до 0., тобто знайти граничне значення суми при

$\Delta V_i \rightarrow 0$, або при $n \rightarrow \infty$

$$A = \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ \Delta V \rightarrow 0}} \sum_{i=1}^n p_i \Delta V_i = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n p_i \Delta V_i.$$

Остання границя є означеним інтегралом, а також площею криволінійної трапеції під графіком процесу.

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

2. Внутрішня енергія з точки зору МКТ

Розглядаючи хаотичний молекулярний рух, звернемо увагу на те, що при стисненні газу молекули вдаряються об поршень, що рухається назустріч і пружно відбиваючись, відлітають з більшою швидкістю. При розширенні газу молекули вдаряються об поршень, що рухається в супутньому напрямку, і відлітають з меншою швидкістю, ніж мали.

Це означає, що при стисненні газу, кінетична енергія його молекул збільшується, при розширенні - зменшується.

Також слід врахувати, що при зміні об'єму газу змінюється відстань між його молекулами, що може приводити до зміни потенціальної енергії молекул, яка залежить від цієї відстані.

Оскільки раніше було з'ясовано, що при стисненні газу має змінюватись його внутрішня енергія, то на основі аналізу процесу стиснення з точки зору атомно-молекулярної будови речовини, можна дійти до висновку, що цей процес означає зміну енергії його молекул.

В підсумку впливає, що **внутрішня енергія** – це енергія частинок, з яких складається тіло.

$$U = E_k + E_p = N \overline{\epsilon_k} + N \overline{\epsilon_p},$$

де N – число частинок, $\overline{\epsilon_k}$ та $\overline{\epsilon_p}$ – середні кінетична та потенціальна енергія однієї частинки.

Для ідеального газу $\overline{\epsilon_k} \approx 0$, тому

$$U = N \overline{\epsilon_k}.$$

3. Внутрішня енергія ідеального газу та число ступенів вільності молекул. Розподіл енергії по ступеням вільності молекул

1⁰. Ступені вільності і гіпотеза рівнорозподілу енергії по ступеням вільності

Нехтуючи потенціальною енергією взаємодії молекул на середній відстані запишемо для ідеального газу

$$U = N \overline{\epsilon_k} = \frac{m}{M} N_A \overline{\epsilon_k}.$$

Внутрішня енергія ідеального газу є сумою середніх кінетичних енергій його частинок $\overline{\epsilon_k}$, оскільки потенціальною енергією їх взаємодії на середній відстані можна знехтувати.

Плющай І.І. Термодинаміка

$$U = N \bar{\epsilon}_k = \nu N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \nu RT.$$

Отже

$$U = \frac{i}{2} \nu RT.$$

Оскільки за рівнянням газového стану $pV = \nu RT$, то також

$$U = \frac{i}{2} pV.$$

З доведення основного рівняння МКТ зрозуміло, що формула Больцмана

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2} kT.$$

справедлива лише для точкової молекули і не враховує можливу її будову з декількох атомів. З доведення також випливає, що множник три в останній формулі пов'язаний з трьома незалежними напрямками руху – числом координатних осей.

Це дозволяє сформулювати *принцип рівнорозподілу енергії по незалежних напрямках руху (по ступенях вільності)*. Аргументом на користь цього служить також адитивність енергії.

За сформульованим принципом на кожний ступінь вільності мікрочастинки припадає енергія $\frac{kT}{2}$.

Отже для обрахунку середньої кінетичної енергії молекули слід визначити число ступенів вільності (i).

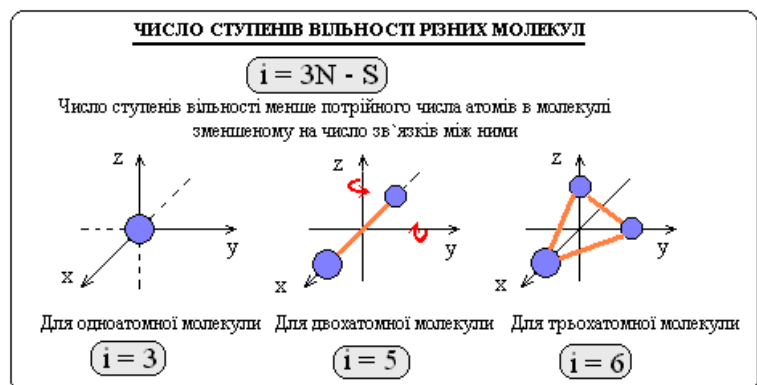
Для одноатомної молекули існує три незалежні напрямки поступального руху (по трьом координатним осям), тому для неї число ступенів вільності $i=3$.

Для двоатомної молекули, крім трьох незалежних напрямків поступального руху, існують ще два незалежні напрямки обертання у взаємно-перпендикулярних площинах.

Така молекула має $i=5$ ступенів вільності.

Для трьохатомної молекули додається ще один обертальний ступінь вільності пов'язаний з додатковою можливістю повороту площини атомів навколо

прямої, що з'єднує яку-небудь пару їх. Тут $i=6$.



Можна помітити, що число ступенів вільності молекули рівне сумарному числу ступенів вільності окремо взятих атомів (потроєному числу атомів) зменшеному на число зв'язків між ними.

$$i = 3N - S,$$

Де N – число атомів в молекулі, S – число зв'язків між ними.

Отже, *середня кінетична енергія багатоатомної молекули пов'язана з абсолютною температурою формулою*

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{i}{2} kT.$$

Зауваження. В наведених міркуваннях нехтується ступенями коливального руху частинок. Повний аналіз гіпотези рівнорозподілу енергії по ступеням вільності здійснюється на основі квантовомеханічних уявлень.

4. Перший закон термодинаміки. Кількість теплоти

Цей закон в загальному вигляді є формою закону зміни енергії, а в частковому вигляді стверджує існування двох способів зміни внутрішньої енергії тіла, виконанням роботи та без виконання роботи (теплопередачею).

Попередні виклади, якраз ілюструють такі два способи. Спочатку внутрішня енергія збільшилась внаслідок роботи зовнішньої сили (пружини), а потім таке збільшення відбулось в результаті теплового контакту з тілом більш високої температури.

Якщо одночасно з тепловим контактом виконується робота, то зміну внутрішньої енергії можна подати у вигляді двох доданків: зміни за рахунок роботи і без виконання роботи.

$$\Delta U_A + \Delta U_Q = \Delta U.$$

Як вже встановлено

$$\Delta U_A = A^l.$$

Величину рівну зміні *внутрішньої енергії без виконання роботи називають кількістю теплоти* Q .

Таким чином, сума роботи зовнішніх сил та кількості теплоти переданої системі рівна зміні внутрішньої енергії системи

$$A^l + Q = \Delta U.$$

Це твердження є *формою першого закону термодинаміки*.

Слід зауважити, що в термодинаміці зазвичай розглядають не роботу зовнішніх сил над системою A^l , а роботу системи $A = -A^l$, і перший закон записують у вигляді

$$Q - A = \Delta U.$$

Наведені форми запису справедливі і для елементарних величин $\delta Q - \delta A = dU$.

Спеціальні диференціальні позначення елементарних кількостей роботи та теплоти δ застосовуються, щоб підкреслити той факт, що робота та кількість теплоти не є повними диференціалами і залежать не тільки від стану системи, а і характеру здійснюваного процесу.

Використовуючи терміни вищої математики, можна сказати, що на відміну від теплоти та роботи, внутрішня енергія є повним диференціалом. Фізично, це означає, що при здійсненні системою процесу, в результаті якого вона повертається в початковий стан, внутрішня енергія не змінюється.

Математично це виражається рівності нулю інтегралу від енергії по замкненому контуру

$$\Delta U = \oint dU = 0.$$

Подальший розгляд показує, що робота над газом може супроводжуватись як зміною його внутрішньої енергії так і механічної енергії «в цілому».

Наприклад, на малюнку, в процесі стиснення газу пружиною, збільшується як внутрішня енергія газу, так і механічна, оскільки газ набуває загальної швидкості. Тому, в загальному випадку,

$$A^l + Q = \Delta U + \Delta E,$$

або

$$A^l + Q = \Delta W,$$

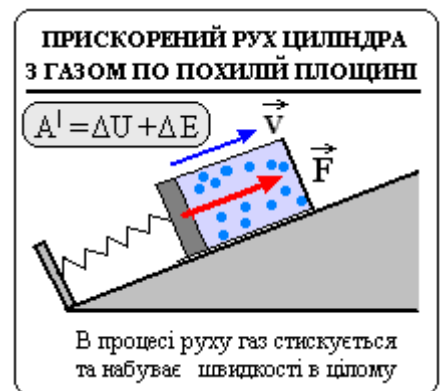
де $W = U + E$ – повна енергія системи, яка складається в даному випадку з механічної і внутрішньої енергії. В загальному випадку слід враховувати всі інші види енергії.

Останнє рівняння виражає **закон зміни повної енергії**, який стверджує, що сума зовнішньої роботи та кількості теплоти переданої системі рівна зміні повної енергії цієї системи. При цьому $A^l + Q = \Delta U$, якщо інші види енергії не змінюються.

Бачимо, що **перший закон термодинаміки** є частковим випадком закону зміни повної енергії, який стосується механічних та теплових процесів і з цієї точки зору він стверджує, що **сума зовнішньої роботи та кількості теплоти рівні зміні внутрішньої енергії системи, якщо інші види енергії не змінюються**.

З іншого боку закон зміни повної енергії можна розглядати як загальну форму першого закону термодинаміки.

Спеціалізованим випадком I закону термодинаміки є закон збереження внутрішньої енергії системи, який виражається **рівнянням теплового балансу**.



Запишемо

$$\Delta U = A^l + Q - \Delta E.$$

Очевидно, якщо зовнішня робота, кількість теплоти передана системі та зміна її механічної енергії рівні нулю, то внутрішня енергія системи не змінюється, зберігається сталою.

Тобто при

$$\begin{aligned} A^l + Q - \Delta E &= 0, \\ \Delta U &= 0. \end{aligned}$$

Врахувавши, що зміна енергії системи є сумою змін енергій кожного тіла взятого окремо, матимемо

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta U_1 + \dots + \Delta U_n, \\ \Delta U_1 + \dots + \Delta U_n &= 0. \end{aligned}$$

Якщо всередині системи не виконується робота, то кожна зміна внутрішньої енергії рівна кількості теплоти, тобто:

$$Q_1 + \dots + Q_n = 0.$$

Останнє є *рівнянням теплового балансу*, яке свідчить, що сума переданих кількостей теплоти в замкненій, теплоізовованій (адіабатичній), консервативній системі рівна нулю.

Під *замкненою системою* розуміємо систему, на яку не впливають зовнішні сили (їх робота рівна 0). Під *консервативною системою* розуміємо таку, між тілами якої діють лише консервативні сили.

5. Розрахунок кількості переданої теплоти

1). Теплота згоряння

Реакція горіння є ланцюговою реакцією сполучення. Сполученні атомів в молекулу може супроводжуватись виділенням значної енергії у вигляді випромінювання та кінетичної енергії утворених в результаті реакції мікрочастинок. При ланцюговій реакції на кожному етапі виділяється енергія, яка створює умови для самопідтримання реакції, при цьому на всіх послідовних етапах зростає число атомів, що вступають в реакцію (реакція розгоряється).

Прикладом реакції горіння є реакція сполучення атома вуглецю, який входить до складу основних видів палива, (вугілля, нафта, газ, деревина, тощо) та кисню з утворенням вуглекислого газу.

Енергія атомів палива, що вступають в реакцію, змінюється на величину енергії ($\Delta \varepsilon$), яка переходить у внутрішню у вигляді теплоти Q . Якщо прореагувало N частинок, то кількість теплоти виділена при згорянні:

$$Q = \Delta U = N\Delta\varepsilon = \frac{m}{M} N_A \Delta\varepsilon.$$

Тут

$q = \frac{N_A \Delta\varepsilon}{M}$ – стала, що характеризує паливо і називається питомою теплотою згорання, яка вимірюється в Дж / кг .

Отже *кількість теплоти виділена при згорянні палива*

$$Q = q m.$$

2). *Теплота передана при зміні температури*

За першим законом термодинаміки в частковому вигляді

$$Q = A + \Delta U.$$

Якщо знехтувати зміною об'єму тіла при зміні температури, то можна вважати $A = 0$. Це допустимо у випадку твердих та рідких тіл, температурним розширенням яких можна знехтувати. При цьому:

$$Q = \Delta U.$$

тобто кількість теплоти можна обчислити за зміною внутрішньої енергії

$$Q = \Delta U = N \Delta \bar{\varepsilon} = N (\Delta \bar{\varepsilon}_k + \Delta \bar{\varepsilon}_p).$$

Знехтувавши зміною об'єму тіла, ми нехтуємо зміною середньої відстані між його частинками, а тим самим і зміною середньої потенціальної енергії частинок, яка залежить від цієї відстані

$$\Delta \bar{\varepsilon}_p = 0.$$

Тоді

$$Q = N \Delta \bar{\varepsilon}_k$$

$$\text{Так як } N = \frac{m}{M} N_A, \text{ то}$$

за формулою Больцмана

$$\Delta \bar{\varepsilon}_k = \frac{i}{2} k \Delta T,$$

Плющай І.І. Термодинаміка

де i – число ступенів вільності мікрочастинки (молекули),

Врешті отримаємо

$$Q = \frac{i}{2} \frac{m}{M} N_A k \Delta T = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T.$$

$c = \frac{i}{2} \frac{R}{M}$ є величиною сталою для даної речовини (її питомою теплоємністю).

Таким чином *кількість теплоти передана при зміні температури на ΔT тіла масою m буде:*

$$Q = cm \Delta T.$$