

ТЕМА 14: ТЕРМОДИНАМИЧНА СИСТЕМА. ПЪРВИ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА. АДИАБАТЕН ПРОЦЕС

1. Основни понятия

Термодинамиката е наука за движението на топлината и неговото влияние върху свойствата на телата. Тя не отчита строежа на веществото и разглежда топлинните явления феноменологично.

В класическата термодинамика се изучават взаимните превръщания на различните видове енергия, свързани с топлина и работа. Основава се на два принципа, които са опитно установени. На базата на тези закони, с помощта на логически разсъждения и математическия апарат, се правят изводи за свойствата на обектите, намиращи се при определени условия, и за процесите, протичащи в системите при изменение на тези условия.

Макроскопична система – всяко тяло или материален обект, изграден от голям брой частици.

Макроскопични параметри – параметри, характеризиращи системата като цяло. Биват външни – зависят от външни фактори (обем), и вътрешни – плътност, налягане, температура, вътрешна енергия.

Съвкупността от всички макроскопични параметри на системата описват нейните макросъстояния.

Равновесно състояние – макроскопичните параметри не се изменят

Квазистатичен (равновесен) процес – всеки бавно протичащ процес, който може да се разглежда като последователност от равновесни състояния на системата;

Видове термодинамични системи. В зависимост от начина на взаимодействието си с другите системи, термодинамичните системи се разделят на следните видове:

- *изолирани* – системи, които не обменят с други системи нито вещество, нито енергия (под формата на топлина и/или работа). Количеството енергия в изолираната система е постоянно.
- *затворени* – системи, които обменят енергия, но не обменят вещество с други системи;
- *адиабатно изолирани* – системи, които не обменят топлина с други системи;
- *отворени* – системи, които обменят енергия и вещество с други системи

2. Степени на свобода

В класическата молекулно-кинетична теория атомите се разглеждат като материални точки, а всяко макроскопично тяло – като система от материални точки, чието движение и взаимодействие се описва от законите на класическата механика. *Броят на независимите координати, с помощта на които може еднозначно да се определи положението (а следователно и движението) на всички материални точки от една механична система, се нарича брой на степените на свобода на системата.*

Например положението на свободно движеща се материална точка в пространството се определя чрез дадени три координати – например в декартова система координатите x , y , z , т.е

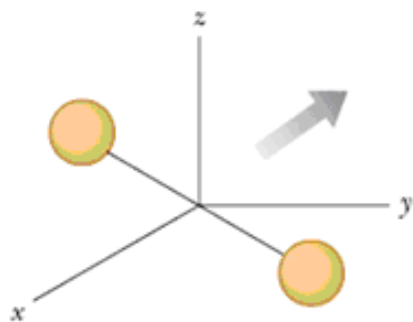
съгласно с даденото определение тя има три степени на свобода. Система от N материални точки, на чието движение не са наложени допълнителни ограничения (връзки), има $3N$ степени на свобода - по 3 за всяка материална точка.

Нека, използвайки моделните представи за атоми и молекули, да определим броя на степените им на свобода.

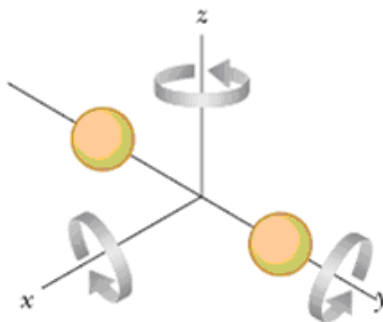
➤ Атом (едноатомна молекула) – атомите могат да се разглеждат като материални точки и следователно притежават три степени на свобода на постъпателно движение;

➤ Двухатомна молекула (фиг. 14.1)

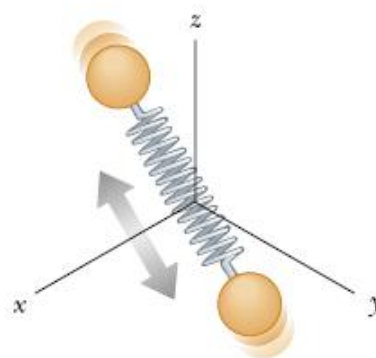
Постъпателното движение на центъра на масите на молекулата е свързано с изменение на координатите x , y , и z (фиг. 14.1.а). Допълнително молекулата може да извършва въртеливи движения около три взаимно перпендикулярни оси (фиг. 14.1.б). Въртенето около оста y може да се пренебрегне, тъй като инерчният момент и енергията на въртене около тази ос са пренебрежимо малки в сравнение на тези по осите x и z . Така двухатомната молекула има 5 степени на свобода – три на постъпателно движение и 2 на въртеливо движение.



Фиг. 14.1.а)



Фиг. 14.1.б)



Фиг. 14.1.в)

Ако връзката между атомите е еластична (двата атома са свързани посредством пружина) (фиг. 14.1.в), молекулата притежава една допълнителна степен на свобода на трептливо движение.

Закон за равномерно разпределение на енергията по степени на свобода

В статистическата физика се доказва следната теорема за разпределение на кинетичната енергия между частиците на равновесна термодинамична система:

На всяка степен на свобода на една частица съответства еднаква средна кинетична енергия, $\overline{\epsilon}_i = \frac{1}{2}kT$, където T е абсолютната температура, а k е константата на Болцман.

Да означим с i броя на степените на свобода на молекулата. Според закона за равномерно разпределение на енергията средната енергия на една молекула е:

$$\overline{\epsilon}_k = \frac{i}{2}kT \quad (14.1)$$

За двухатомна молекула с еластична връзка броят на степените на свобода е:

➤ постъпателно движение - $i = 3$; $\overline{\varepsilon_{\text{п}}} = \frac{3}{2}kT$;

➤ въртливо движение - $i = 2$; $\overline{\varepsilon_{\text{в}}} = \frac{2}{2}kT$;

➤ трептливо (колебателно) движение – свързано е с наличие на кинетична и потенциална енергия, поради което на всяка колебателна степен съответства енергия

$$\overline{\varepsilon_{\text{т}}} = 2 \times \frac{1}{2}kT$$

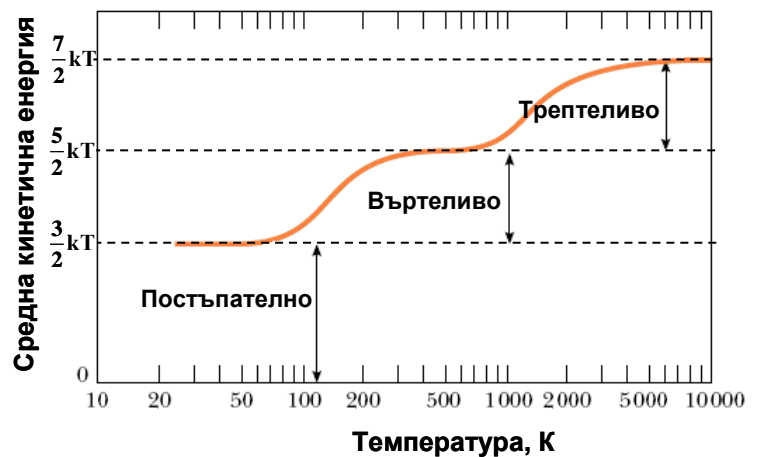
Следователно пълната енергия на молекулата е:

$$\overline{\varepsilon_{\text{к}}} = \frac{3}{2}kT + \frac{2}{2}kT + kT = \frac{7}{2}kT \quad (14.2)$$

Развитие на степените на свобода. Оказва се, че броят на степените на свобода зависи от температурата (фиг. 14. 2). При ниски температури се реализират само постъпателните степени на свобода и средната кинетична енергия на молекулата е $\overline{\varepsilon_{\text{к}}} = \frac{3}{2}kT$. С увеличаване на температурата (например при стайна температура) се реализират и въртливите движения, при което броят на степените на свобода нарастват на 5, а средната енергия на молекулата е съответно $\overline{\varepsilon_{\text{к}}} = \frac{5}{2}kT$. При

високи температури (над 1000) всички видове движения са „размразени” и за двуатомните молекули броят на степените на свобода става шест, а средната кинетична енергия е максимална

$$\overline{\varepsilon_{\text{к}}} = \frac{7}{2}kT.$$



Фиг. 14.2

3. Вътрешна енергия

Вътрешната енергия на една неподвижна като цяло термодинамична система се обуславя от сумарната кинетична енергия на съставлящите я микрочастици и от сумарната потенциална енергия на техните взаимодействия.

$$U = \sum_i \varepsilon_{\text{ki}} + \sum_i \varepsilon_{\text{pi}} \quad (14.3)$$

N.B. !!! Вътрешната енергия не зависи от кинетичната енергия на центъра на масите на системата и от потенциалната енергия на системата като цяло във външно силово поле.

Тъй като кинетичната енергия на движение на молекулите зависи само от температурата, а потенциалната – от обема, вътрешната енергия се определя от двата параметъра – температура и обем:

$$U = f(T, V) \quad (14.4)$$

Ако U_1 и U_2 са стойностите на вътрешната енергия на системата съответно в състояния 1 и 2, то нейното изменение при прехода от състояние 1 в състояние 2 е

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Винаги се предполага, че от енергията в крайното състояние се изважда енергията в началното състояние.

Ако системата от начално състояние е доведена до друго, а след това се връща в изходно положение, то осъщественият от нея процес се нарича *кръгов процес* или *цикличен процес*. В този случай вътрешната енергия на системата се връща към първоначалната си стойност:

$$\oint dU = 0 \quad (14.5)$$

Това твърдение може да се докаже по следния начин. Да предположим, че цикличният процес може да се извърши така, че след връщането в изходно положение, вътрешната енергия на системата няма началната стойност, а например се увеличава. След многократно повторение на такъв процес, в системата ще се натрупа енергия, която може да се превърне в работа. По такъв начин може да се получи работа „от нищото”. Невъзможността да се осъществи такъв кръгов процес, т.е. да се построи вечен двигател (перпетуум-мобиле) от първи род, който произвежда работа без изразходването на друг вид енергия, е доказана от хилядолетния опит на човечеството. Оттук се налага изводът: *в резултат на цикличен процес вътрешната енергия на системата трябва да се върне в изходната си стойност, т.е. за система, намираща се в дадено състояние, вътрешната енергия трябва да има една определена стойност, която не зависи от процеса, довел системата до това състояние. С други думи вътрешната енергия на системата е еднозначна, непрекъсната и крайна функция на състоянието.* При безкрайно малко изменение на параметрите на състоянието, вътрешната енергия също се изменя безкрайно малко – това се явява свойство на непрекъснатите функции.

За идеален газ молекулите не взаимодействат помежду си и потенциалната им енергия е нула. Тогава съгласно (14.3)

$$U = \sum_i \varepsilon_{ki} \quad (14.6)$$

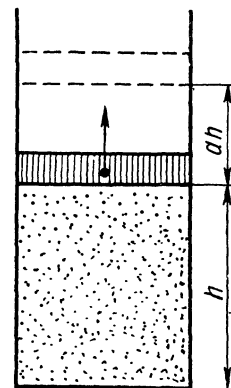
Средната кинетична енергия на една молекула е $\overline{\varepsilon_k} = \frac{i}{2} kT$, където i са степените на свобода на молекулата. Следователно *вътрешната енергия на идеалния газ зависи само от температурата*: $U = f(T)$. За 1 mol идеален газ:

$$U = N_A \overline{\varepsilon_k} = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT \quad (14.7)$$

4. Работа на идеален газ при различни процеси

Съществуват два различни начина за обмен на енергия между една термодинамична система и заобикалящата я среда. Единият начин е чрез извършване на механична (макроскопична) работа, който е свързан с изменение на външните параметри (обема) на системата. Вторият начин е чрез топлообмен, когато системата се намира в топлинен контакт с друго тяло.

Разглеждаме работата, която извършва газ при разширение. Нека газът се намира в цилиндър под бутало с площ S (фиг. 14.3). Предполагаме, че вътрешното и външното налягане се различават с безкрайно малка стойност. Тогава разширението (свиването) на газа протича безкрайно бавно и процесът е равновесен. При преместване на буталото с dh нагоре, газът извършва елементарна работа:



Фиг. 14.3

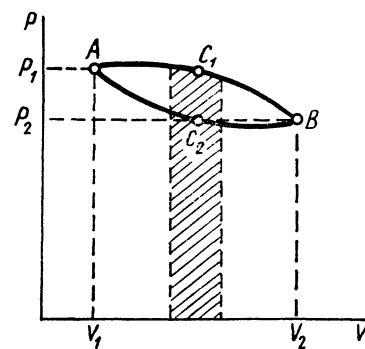
$$\delta A = Fdh = pSdh = pdV \quad (14.8)$$

където F - силата, действаща на буталото, p – налягането, S – площта, перпендикулярна към направлението на движение на буталото, $dV = Sdh$ – изменението на обема на газа.

Пълната работа при прехода на системата от състояние A в състояние B е:

$$A = \int_A^B p dV \quad (14.9)$$

На фиг. 14. 4 графично е изобразена работата в pV -диаграма. Елементарната работа (14. 8) се изобразява чрез защрихованата площ, а цялата работа за процеса, протичащ по кривата AC_1B – чрез площта на фигурата, ограничена от кривата на процеса, правите $V = V_1$ и $V = V_2$ и абсцисата. Ясно е, че площта на криволинейния трапец, изобразяваща работата, извършена от газа, зависи от характера на процеса: при преход на системата от състояние A в състояние B по кривата AC_1B работата е по-голяма в сравнение с прехода по кривата AC_2B . Затова работата се явява *функция на процеса*, чрез който енергията се трансформира от един вид в друг.

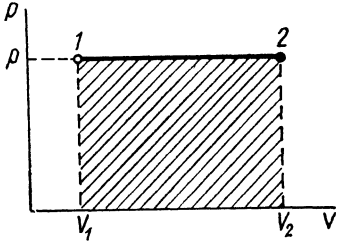
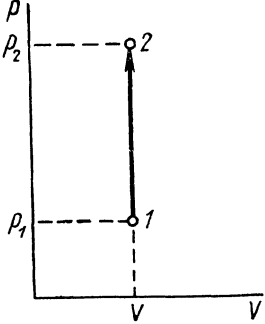
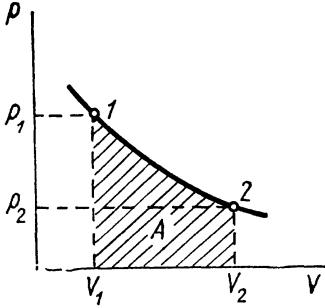


Фиг. 14. 4

Ако газът извършва цикъла AC_1BC_2A , връщайки се в първоначалното си състояние, работата се изразява чрез площта AC_1BC_2 . При разширението си газа извършва положителна работа, съответстваща на площта на криволинейния трапец $V_1AC_1BV_2$, а при свиване – отрицателна, съответстваща на площта на $V_1AC_2BV_2$. Следователно работата, изразена чрез

$\int_A^B p dV$, зависи от начина на преход на системата от едно състояние в друго, и работата при цикличен процес не е нула, т.е. $\oint p dV \neq 0$.

4.1. Работа при изопроцеси

Изобарен	Изохорен	Изотермен
		
$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p \Delta V$	$V = \text{const. } dV = 0, \delta A = 0$ <i>При изохорен процес работа не се върши.</i>	$pV = \frac{m}{\mu} RT \Rightarrow p = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}$ $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{mRT}{\mu} \frac{dV}{V} = \frac{mRT}{\mu} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

5. Топлина

Количеството топлина представлява енергията, която се предава от едно тяло на друго при процеса на топлообмен.

Топлообменът отново може да се интерпретира като работа, но този път тя се дължи не на подредено макроскопично движение, а на хаотично движещите се микрочастици.

Не съществува никаква друга разлика между топлина и работата (енергия). Следователно те трябва да се измерват в една и съща мерна единица. В система SI за единица за количество топлина е приет 1 J. В резултат на исторически причини количеството топлина се измерва в *калории* и *килокалории*. Особената единица за количество топлина била въведена още в „докинетични” времена, когато топлината се е считала за особен флуид - топлород, който при топлообмен е протичал от по-топлото към по-студеното тяло.

Килокалорията се определя като количеството топлина, което предизвиква нагряване на 1 kg вода при атмосферно налягане с 1 K.

Еквивалентността на топлината и енергията била особено нагледно демонстрирана от Джаул, показвайки, че нагряването, предизвикано от 1 килокалория топлина е същото, което се достига чрез напълно определена и една и съща работа. Оказало се, че 1 kcal=4186,8 J, или 1 cal=4,1868 J.

Числото, показващо отношението между единицата за механична работа и единицата за количество топлина, се нарича *механичен еквивалент на топлината*

$$I = 4186,8 \text{ J / kcal} = 4,1868 \text{ J / cal}$$

Обратната величина се нарича *топлинен еквивалент на механичната енергия*:

$$I' = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ kcal / J} = 0,239 \text{ cal / J}$$

6. Първи принцип на термодинамиката

Вътрешната енергия (а следователно и температурата) на една термодинамична система може да се промени по два начина – чрез извършване на работа или чрез топлообмен. Обобщавайки резултатите от опитите на Джаул, Клаузиус формулирал закона за запазване на енергията, в който се включват и топлинните процеси. В съвременната терминология той се нарича *първи принцип на термодинамиката*:

Обмененото от термодинамичната система количество топлина отива за изменение на вътрешната ѝ енергия и за извършване на работа от системата.

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (14.10)$$

Величините, участващи в първия принцип на термодинамиката, са алгебрични.

Ако $A > 0$, системата върши работа срещу външните сили;

Ако $A < 0$, върху системата се върши работа от външните сили;

Ако $Q > 0$, системата получава количество топлина (нагриване на системата);

Ако $Q < 0$, системата отдава количество топлина (охлаждане на системата).

Ще обърнем внимание, че в термодинамиката е коректно термините „охлаждане” и „нагриване” да се използват само когато се осъществява топлообмен между разглежданата система и други системи, и че нагриването (или охлаждането) на една система не винаги означава, че температурата ѝ се повишава (или понижава).

Ще разгледаме някои частни случаи на първи принцип на термодинамиката:

➤ $\delta Q = 0$ – системата не обменя количество топлина с околната среда.

Процес, при който е изпълнено условието $\delta Q = 0$, се нарича адиабатен. От първия принцип на термодинамиката следва, че $\delta A = -dU$, т.е. при адиабатния процес системата върши работа за сметка на намаляване на вътрешната ѝ енергия.

➤ $dU = 0$ – периодичен процес

Работа може да се върши само за сметка на полученото количество топлина – $\delta A = \delta Q$.

➤ $\delta Q = 0$, $dU = 0$. Следователно $\delta A = 0$, не може да се върши работа, без да се получава енергия отвън.

Първият принцип на термодинамиката може да се формулира и като *принцип за невъзможност да се създаде вечен двигател от I род* (въображаема машина, която може да извършва работа неограничено дълго време, без да получава енергия).

За идеален газ елементарната работа може да се представи във вида $\delta A = p dV$ и следователно:

$$\delta Q = dU + p dV \quad (14.11)$$

7. Топлинни капацитети

При топлообмен температурата на термодинамичната система изобщо се изменя. Количеството топлина, необходимо да се нагрее системата, зависи от масата \acute{u} , от процеса, при който се реализира нагриването, от температурната разлика, която трябва да се достигне и от веществото, от което е изградена системата. За да се характеризират топлинните свойства на системата се използва величината *топлинен капацитет*.

Под топлинен капацитет се разбира количеството топлина, което трябва да се придаде на системата, за да се измени температурата \acute{u} с 1 К:

$$C' = \frac{\delta Q}{dT} \quad (14.12)$$

Топлинният капацитет, отнесен към единица маса от веществото, се нарича *специфичен топлинен капацитет*:

$$c = \frac{\delta Q}{m dT} \quad (14.13)$$

Измерва се в [J/kg.K]. Специфичният топлинен капацитет е характеристика вече не на термодинамичната система, а на веществото, от което тя се състои.

Топлинният капацитет, отнесен към 1 mol количество вещество, се нарича *моларен топлинен капацитет*:

$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT} \quad (14.14)$$

Измерва се в [J/mol.K].

7.1. Топлинен капацитет на идеален газ при изохорен процес

При този процес дефинираме моларен топлинен капацитет при постоянен обем:

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{dU + p dV}{dT} \right)_v = \frac{dU}{dT} \quad (14.15)$$

За идеален газ, молекулите на който имат i степени на свобода:

$$C_v = \frac{i}{2} R \quad (14.16)$$

Изменението на вътрешната енергия на системата може да изрази като

$$dU = C_v dT \quad (14.17)$$

Тази зависимост е валидна при всички процеси. Така първият принцип на термодинамиката може да се запише във вида:

$$\delta Q = C_v dT + p dV \quad (14.18)$$

7.2. Топлинен капацитет на идеален газ при изобарен процес

При изобарния процес дефинираме моларен топлинен капацитет при постоянно налягане:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad (14.19)$$

$$C_p = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} = C_v + p \frac{dV}{dT}$$

От уравнението на състоянието на идеалния газ, записано за 1 mol $pV = RT$ след диференциране получаваме $p dV = R dT$. Следователно

$$p \frac{dV}{dT} = R \quad (14.20)$$

Следователно

$$C_p = C_v + R \quad (14.21)$$

Последната зависимост е известна като *уравнение на Роберт Майер*. Замествайки (14.16) в (14.21) окончателно за моларния топлинен капацитет при постоянно налягане получаваме:

$$C_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R \quad (14.22)$$

$C_p > C_v$, защото при изобарен процес газът, освен че променя температурата си, извършва и работа. От тук се вижда и физическият смисъл на универсалната газова константа R : *Нейната числена стойност е равна на работата, която извършва 1 mol идеален газ при изобарно разширение, при което температурата му се повишава с 1 K:*

$$A = p(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1) = R\Delta T$$

При $\Delta T = 1\text{K}$, $A = R$.

8. Адиабатен процес.

Изменение на състоянието на една термодинамична система, което става без топлообмен с околната среда ($Q=0$), се нарича адиабатен процес.

Адиабатни процеси могат да се осъществят в система, която е изолирана от околната среда с топлонепроницаема (адиабатна) обвивка. Понятието адиабатна изолация е идеализация, защото в действителност абсолютно топлонепроницаеми материали не съществуват. Въпреки това,

изводите, които следват от условието ($Q=0$), остават в сила за всички процеси, при които обмененото от системата количество топлина е много по-малко от извършената работа ($Q \ll A$), т.е. такива процеси могат да се разглеждат като адиабатни.

Едно общо условие, което приближава един реален процес до адиабатен, е *бързото му протичане*.

От първия принцип на термодинамиката за адиабатния процес следва, че

$$\Delta U + A = 0 \Rightarrow A = -\Delta U \quad (14.23)$$

Това означава, че системата може да извърши работа само за сметка на вътрешната си енергия: ако системата извършва положителна работа, вътрешната ѝ енергия намалява; ако системата извършва отрицателна работа, (т.е. външните сили извършват работа върху системата), вътрешната ѝ енергия расте.

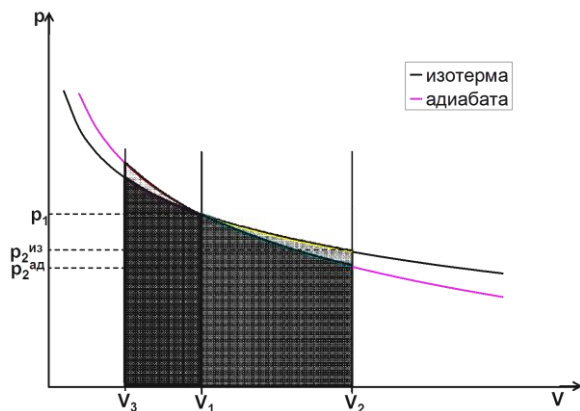
При адиабатните процеси $C=0$, защото $Q=0$.

Използвайки уравнението на състоянието на идеален газ и първия принцип на термодинамиката, може да се покаже, че адиабатният процес се развива по следния закон:

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (14.24)$$

където безразмерната величина $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$ се нарича *коэффициент на Поасон* (показател на адиабатата).

Да разгледаме разширението на идеален газ от начално състояние (p_1, V_1, T_1) до обем V_2 по два начина: изотермно ($T_1=\text{const}$) и адиабатно ($Q=0$), фиг. 14.5.



Фиг. 14.5.

От закона на Боил-Мариот

$$p_1 V_1 = p_2^{\text{из}} V_2 \Rightarrow p_2^{\text{из}} = p_1 \frac{V_1}{V_2}$$

От закона на Поасон

$$p_1 V_1^\gamma = p_2^{\text{ад}} V_2^\gamma \Rightarrow p_2^{\text{ад}} = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma, \text{ т.е.}$$

$$p_2^{\text{ад}} = p_2^{\text{из}} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

При процес на разширение, когато $V_2 > V_1$, следва, че $p_2^{\text{ад}} < p_2^{\text{из}}$. При процес на свиване, т.е. когато $V_2 < V_1$ се получава, че $p_2^{\text{ад}} > p_2^{\text{из}}$. Тези разглеждания показват, че адиабатата е по-стръмна от изотермата. Поради това:

➤ при адиабатно разширение температурата на газа се понижава, а при адиабатно свиване се повишава;

➤ работата, извършена от газа при адиабатно разширение от произволно начално състояние до някакъв краен обем, е по-малка от работата на газа при изотермно разширение в същите граници (виж защрихованите площи);

➤ работата, извършена от газа за адиабатно му свиване от произволно начално състояние до някакъв краен обем, е по-голяма от работата на газа при изотермното му свиване в същите граници (виж защрихованите площи);

Адиабатният процес е също *изопроцес*. При неговото протичане остава постоянна функцията на състоянието *ентропия* S .