

ТЕМА 9: ПЪРВИ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА. АДИАБАТЕН ПРОЦЕС

1. Термодинамична система

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.**

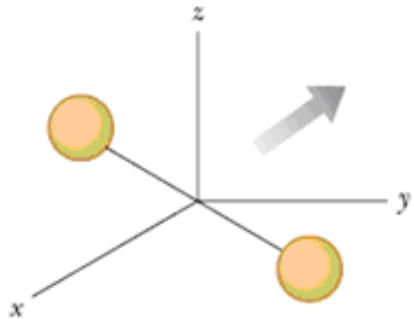
Например положението на свободно движеща се материална точка в пространството се определя чрез дадени три координати – например в декартова система координатите x , y , z , т.е. съгласно с даденото определение тя има три степени на свобода. Система от N материални точки, на чието движение не са наложени 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.

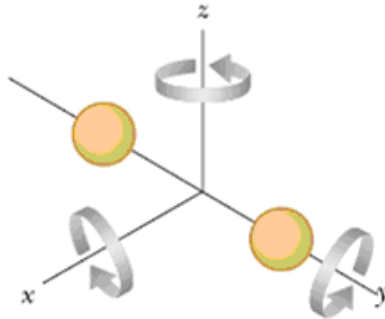
➤ Атом (едноатомна молекула) – атомите могат да се разглеждат като материални точки и следователно притежават три степени на свобода на постъпателно движение;

➤ Двуатомна молекула (фиг. 1)

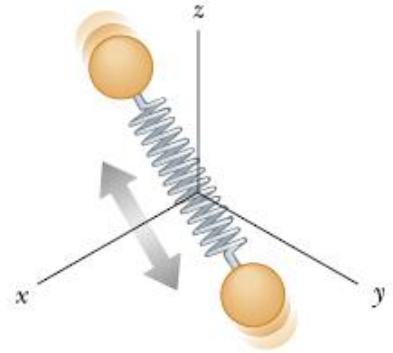
Постъпателното движение на центъра на масите на молекулата е свързано с изменение на координатите x , y , и z (фиг. 1.а). Допълнително молекулата може да извършва въртеливи движения около три взаимно перпендикулярни оси (фиг. 1.б). Въртенето около оста y може да се пренебрегне, тъй като инерчният момент и енергията на въртене около тази ос са пренебрежимо малки в сравнение на тези по осите x и z . Така двуатомната молекула има 5 степени на свобода – три на постъпателно движение и 2 на въртеливо.



Фиг. 1.а)



Фиг. 1.б)



Фиг. 1.в)

Ако връзката между атомите е еластична (двата атома са свързани посредством пружина) (фиг. 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

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{i}{2}kT$$

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

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

➤ въртеливо движение - $i = 2$; $\overline{\epsilon_v} = \frac{2}{2}kT$;

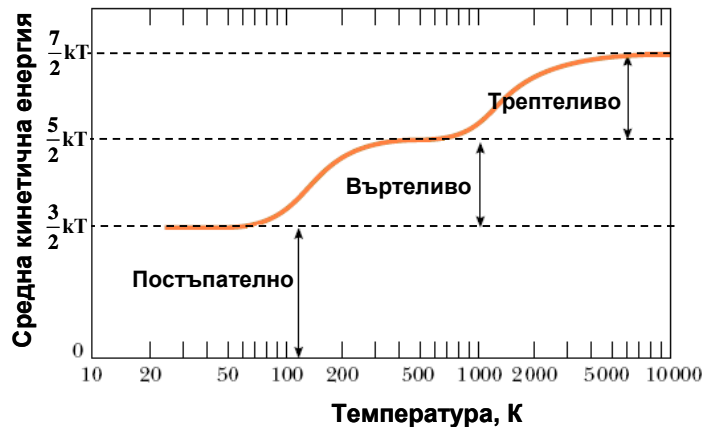
➤ трептливо (колебателно) движение – свързано е с наличие на кинетична и потенциална енергия, поради което на всяка колебателна степен съответства енергия

$$\overline{\epsilon}_t = 2 \times \frac{1}{2} kT$$

Следователно пълната енергия на молекулата е:

$$\overline{\epsilon}_k = \frac{3}{2} kT + \frac{2}{2} kT + kT = \frac{7}{2} kT$$

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



Фиг. 2

енергия на молекулата е съответно $\overline{\epsilon}_k = \frac{5}{2} kT$. 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 – $\overline{\epsilon}_k = \frac{7}{2} kT$.

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.

$$(1) \quad U = \sum_i \epsilon_{ki} + \sum_i \epsilon_{pi}$$

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:

$$(2) \quad U = f(T, V)$$

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.

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 по между си и потенциалната им енергия е нула. Тогава съгласно (1)

$$U = \sum_i \epsilon_{ki}$$

Средната кинетична енергия на една молекула е $\overline{\epsilon_k} = \frac{i}{2} kT$, 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

$$(3) \quad U = N_A \overline{\epsilon_k} = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT$$

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.

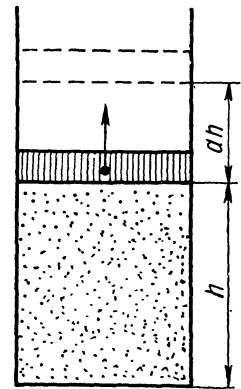
Разглеждаме работата, която извършва газ при разширение. Нека газът се намира в цилиндър под бутало с площ S (фиг. 3). Предполагаме, че вътрешното и външното налягане се различават с безкрайно малка стойност. Тогава разширението (свиването) на газа протича безкрайно бавно и процесът е равновесен. При преместване на буталото с dh нагоре, газът извършва елементарна работа

$$(4) \quad \delta A = F dh = p S dh = p dV,$$

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

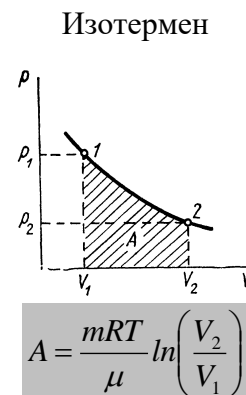
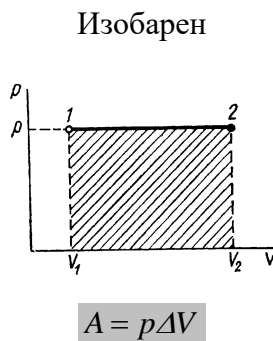
Пълната работа при прехода на системата от състояние A в състояние B е:

$$(5) \quad A = \int_A^B p dV$$



Фиг. 3

4.1. Работа при изопроцеси



5. Топлина

Количеството топлина представлява енергията, която се предава от едно тяло на друго при контакт или при излъчване.

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 работа (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 нагриване на 1 kg вода при атмосферно налягане с 1 K.

Еквивалентността на топлината и енергията била особено нагледно демонстрирана от Джаул, показвайки, че нагриването, 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*

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

Обратната величина се нарича топлинен еквивалент на механичната енергия:

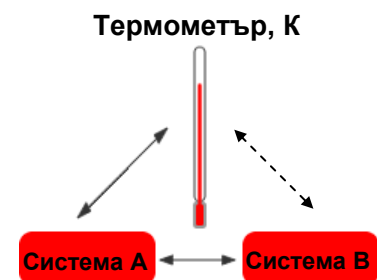
$$I' = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{kcal} / \text{J} = 0,239 \text{cal} / \text{J}$$

6. Нулев принцип на термодинамиката

Термодинамиката е пример за аксиоматично изградена наука. Найните изводи се основават на няколко общи закона (принципи), установени като обобщение на голям брой опитни факти.

Нулев принцип на термодинамиката: За всяка изолирана система съществува състояние на термодинамично равновесие, което тя достига с течение на времето, но не може да излезе от него без външно въздействие. Ако две системи поотделно са в термодинамично равновесие с трета, те са в термодинамично равновесие по между си.

Чрез нулевия принцип се обосновава въвеждането на термодинамичния параметър *температура* като количествена характеристика на равновесното състояние и възможността да се използва уред за измерването ѝ. Ако две системи са в термодинамично равновесие, те имат еднаква температура. За илюстрация да разгледаме три системи (фиг. 5). Системите А и В са във физичен контакт и термодинамично равновесие. Система А е в термодинамично равновесие и с термометъра. Първоначално няма физичен контакт между термометъра и система В. Но ако между термометъра и система В се установи контакт, се наблюдава термодинамично равновесие между тях. Това наблюдение дава възможност да се създаде *термометъра*. Термометричното свойство може да се калибрира чрез осигуряване на термодинамично равновесие между термометъра и познатата система. След като се осъществи контакт на термометъра с трета непозната система, и се установи



Фиг. 5

термодинамично равновесие, може да се измери температурата като се отчете промяната в термометричното свойство.

7. 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 опитие 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.

$$(6) \quad \delta Q = dU + \delta A$$

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 (нагреване на системата);

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

Ще обърнем внимание, че в термодинамиката е коректно термините „охлаждане” и „нагреване” да се използват само когато се осъществява топлообмен между разглежданата система и други системи, и че нагряването (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:

$$(7) \quad \delta Q = dU + p dV$$

8. Топлинни капацитети

При топлообмен температурата на термодинамичната система изобщо се изменя. Количеството топлина, необходимо да се нагрее системата, зависи от масата ѝ, от процеса, при който се реализира нагряването, 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 ѝ с 1 К:

$$(8) \quad C' = \frac{\delta Q}{dT}$$

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

$$(9) \quad c = \frac{\delta Q}{mdT}$$

Измерва се в [J/kg.m]. 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**:

$$(10) \quad C = \frac{\delta Q}{\nu dT}$$

Измерва се в [J/mol.K].

8.1. Топлинен капацитет на идеален газ при изохорен процес

При този процес дефинираме моларен топлинен капацитет при постоянен обем:

$$(11) \quad C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{dU + pdV}{dT} \right)_v = \frac{dU}{dT}$$

Използвайки зависимост (3) за идеален газ, молекулите на които имат i степени на свобода е:

$$(12) \quad C_v = \frac{i}{2} R$$

Изменението на вътрешната енергия на системата може да изрази като

$$(13) \quad dU = C_v dT$$

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

$$(14) \quad \delta Q = C_v dT + pdV$$

8.2. Топлинен капацитет на идеален газ при изобарен процес

При изобарния процес дефинираме моларен топлинен капацитет при постоянно налягане:

$$(15) \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

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

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

$$(16) \quad p \frac{dV}{dT} = R$$

Следователно

$$(17) \quad C_p = C_v + R$$

Последната зависимост е известна като **уравнение на Роберт Майер**. Замествайки (12) в (17) окончателно за моларния топлинен капацитет при постоянно налягане получаваме:

$$(18) \quad C_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R.$$

$C_p > C_v$, защото при изобарен процес газът, освен че променя температурата си, извършва и работа. От тук се вожда 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 $\Delta T = 1\text{K}$, $A=R$.

9. 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

$$(19) \quad \Delta U + A = 0 \Rightarrow A = -\Delta U$$

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.

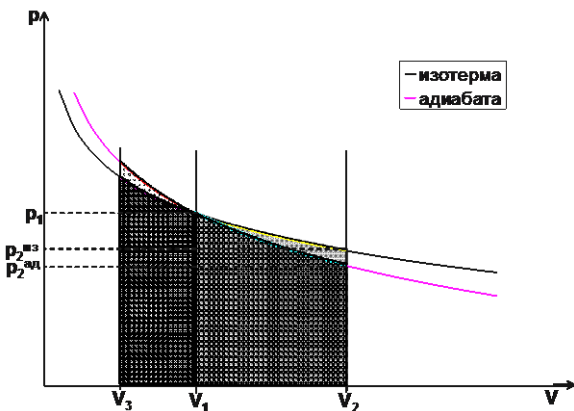
При адиабатните процеси $C=0$, защото $Q=0$.

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

$$(20) \quad pV^\gamma = \text{const}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v},$$

където безразмерната величина $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$ се нарича *коефициент 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. 6.



Фиг. 6.

От закона на Боил-Мариот

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

От закона на Поасон

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

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

При процес на разширение, когато $V_2 > V_1$, следва, че $p_2^{ад} < p_2^{из}$. При процес на свиване, т.е. когато $V_2 < V_1$ се получава, че $p_2^{ад} > p_2^{из}$. 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*.