

ТЕРМОДИНАМИКА.
ТЕРМОДИНАМИЧНИ
ПАРАМЕТРИ. ВЪТРЕШНА
ЕНЕРГИЯ НА СИСТЕМАТА.
ПЪРВИ ПРИНЦИП НА
ТЕРМОДИНАМИКАТА.

I. ОСНОВНИ ПОНЯТИЯ И ВЕЛИЧИНИ

1. Предмет на термодинамиката (ТД): Изучава общите за всички макротела и полета проявления и свойства. Тя не се интересува от строежа на им, от това какви са градивните им частици и как те си взаимодействат. Тя описва системите на базата на макроскопични параметри и установява връзката между тези параметри експериментално. **КАЗАНО ПРОСТО ТЯ ИЗСЛЕДВА МЕХАНИЧНИТЕ, ЕЛЕКТРИЧНИТЕ, ХИМИЧНИТЕ ПРОЦЕСИ В ПРИРОДАТА СВЪРЗАНИ С ПРОТИЧАНЕ НА ТОПЛИНА.**
2. Обект на термодинамиката е термодинамичната система (ТДС):
 - a/ определение: **съвкупност от макро тела и полета които си взаимодействат и заемат крайна част от пространството.**
 - макро тела: тела които са изградени от голям брой частици **ПОНЕ 10^{23}** . Ако частиците са малко ние можем да опишем еволюцията на системата със законите на механиката
 - полета: това са физически полета (другата форма на съществуване на материята) чието проявление ние детектираме с тяхното въздействие върху други физични обекти.
 - да си взаимодействат - формално изискване, защото ако не си взаимодействат ние можем да разделим системата на подсистеми, да ги изучим поотделно.

- крайна част от пространството- изводите направени в лабораториите и издигнати в принципи и постулати отнесени към голямомащабни системи (вселената) водят до физически абсурди т.нар “ТОПЛИННА СМЪРТ НА ВСЕЛЕНАТА”

б/видове ТДС:

- отворени ТДС – телата и полетата от наблюдаваната система си взаимодействат със околната среда като обменят енергия и маса.
- затворени (изолирани) ТДС - не си взаимодействат с околната среда

3. Термодинамични параметри: **СЪВКУПНОСТ ОТ МАКРОВЕЛИЧИНИ КОИТО ОПИСВАТ СВОЙСТВАТА НА СИСТЕМАТА ОТ ГЛЕДНА ТОЧКА НА ИНТЕРЕСИТЕ НА ИЗСЛЕВАНЕТО.** Те са набор от линейно независими параметри:

$$x_1, x_2, \dots, x_n$$

Доколкото нас ни интересуват процеси с протичане на топлина то към тези параметри се добавя **И ТЕМПЕРАТУРАТА**

$$x_1, x_2, \dots, x_n, T$$

ПРИМЕР: Параметрите които описват най-простата ТДС (идеалния газ) са налягане p , обем V и температурата T .

4. **Определение на равновесно състояние: КАЗВАМЕ ЧЕ ЕДНА ТДС СЕ НАМИРА В РАВНОВЕСИЕ АКО В НЕЯ НЕ СЕ НАБЛЮВАВАТ МАКРО ДВИЖЕНИЯ И ПОТОЦИ Т.Е. ТЕРМОДИНАМИЧНИТЕ ПАРАМЕТРИ ОПИСВАЩИ СИСТЕМАТА НЕ СЕ ПРОМЯНЯТ С ТЕЧЕНИЕ НА ВРЕМЕТО.**

Във всяко равновесно състояние термодинамичните параметри описващи системата са в определена функционална връзка. Уравнението характеризиращо тази връзка се нарича **УРАВНЕНИЕ ЗА СЪСТОЯНИЕТО НА ТДС.**

$$F(x_1, x_2, \dots, x_n, T) = 0$$

ПРИМЕР: Уравнението за състоянието на идеалния газ (това е газ то невзаимодействащи си частици) има следния вид:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT$$

p - налягане на газа, V -обем, m -маса, μ -моларна маса, T -абсолютната (Келвинова) температура
 R -универсална газова константа $R=8.314\text{J/mol.K}$

Съществуването на равновесно състояние въобще не е очевиден факт. Той се установява експериментално и зависи от прецизността на измерителните уреди. **ТД ИЗДИГА НАЛИЧИЕТО НА РАВНОВЕСНО СЪСТОЯНИЕ В ПОСТУЛАТ: ВСЯКА ТДС ОСТАВЕНА САМА НА СЕБЕ СИ СЛЕД ИЗВЕСНО ВРЕМЕ *ВИНАГИ* ДОСТИГА ДО РАВНОВЕСИЕ И АКО НЕ БЪДЕ ВЪЗДЕЙСТВАНО С ВЪШНИ СИЛИ ТО ТЯ МОЖЕ ДА ПРЕБИВАВА ТАМ БЕЗКРАЙНО ДЪЛГО ВРЕМЕ.**

а/ време на релаксация τ - Това е времето което е необходимо на една система да достигне до равновесно състояние. Това време зависи от много фактори: колко “далече” ТДС се намира от равновесието, от какво е изградена и какъв е мащаба и.

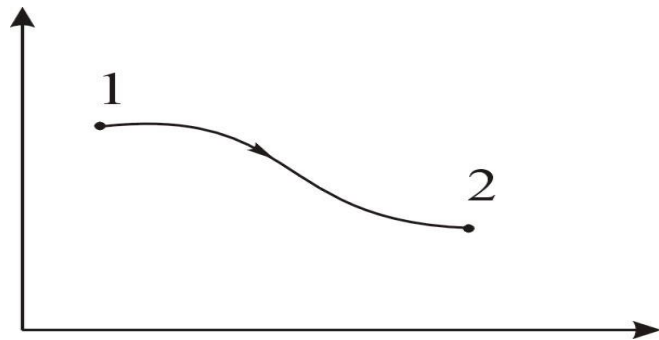
$$\tau = (10^{-15} \text{ s} \div 10^{10} \text{ години})$$

5. Термодинамичен процес ТДП:

а/ определение: Една ТДС извършва термодинамичен процес когато поне един от параметрите описващи системата се мени с времето

б/ видове ТДП

- равновесен термодинамичен процес: Това е процес при който пре-

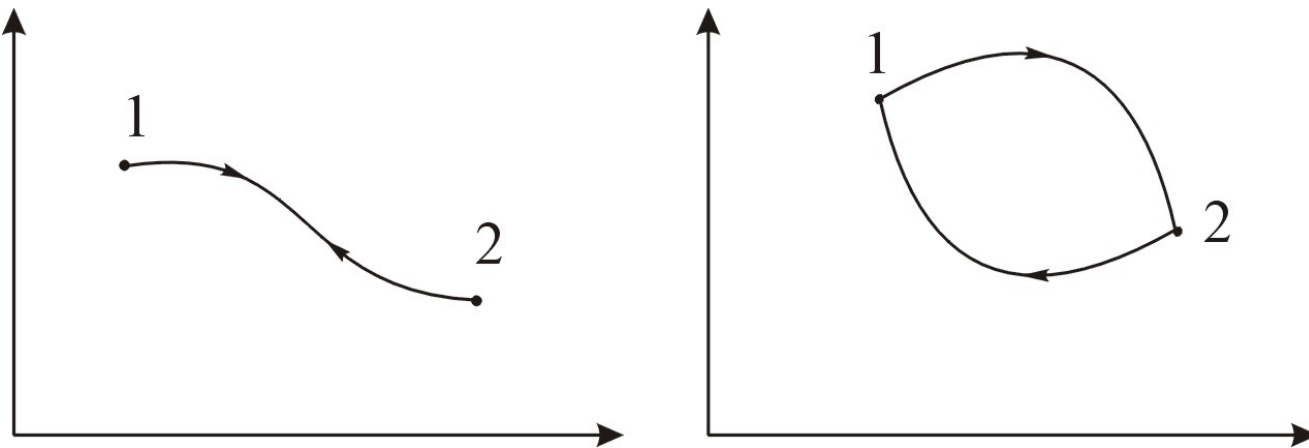


хода от състояние 1 до състояние 2 преминава само през междинни равновесни състояния. Това са бавни процеси защото трябва да се изчака при всяка междинна стъпка системата да достигне до равновесие. Тогава

ТДП може да се изрази с крива свързваща 1 и 2.

- **неравновесни ТДП:** Това са бързи процеси при които системата не минава през равновесни състояния. Те не могат да се изобразят с крива във фазовото пространство

- **обратим ТДП:** Това е процес при който системата може да се върне от **КРАЙНОТО СЪСТОЯНИЕ 2 ДО НАЧАЛНОТО 1** по същия път **БЕЗ ДА ОСТЯВЯ СЛЕДА В ОКОЛНАТА СРЕДА**. Всеки обратим процес е равновесен, но обратното не е вярно.



- **необратим ТДП:** Това е процес при който системата не може да се върне от **КРАЙНОТО СЪСТОЯНИЕ 2 ДО НАЧАЛНОТО 1** по същия път **БЕЗ ДА ОСТЯВЯ СЛЕДА В ОКОЛНАТА СРЕДА**.

- **кръгов (цикличен) процес:** Това е процес при който след редица изменение системата се връща в началното си положение

- **изопроцеси:** Това са процеси при които поне един от параметрите на системата остава постоянен

6. Температура и температурна скала.

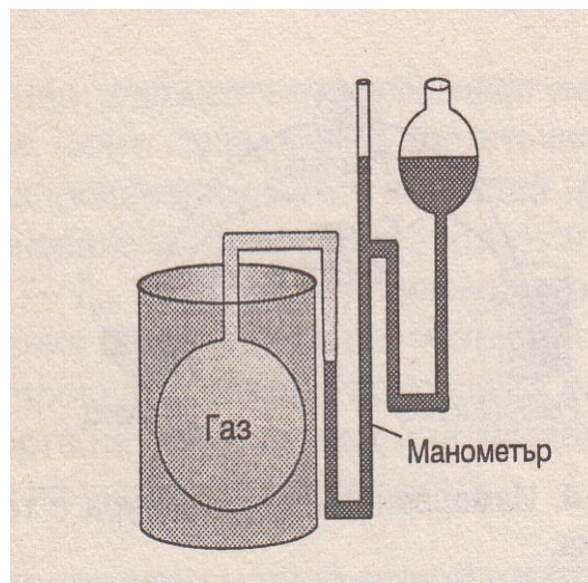
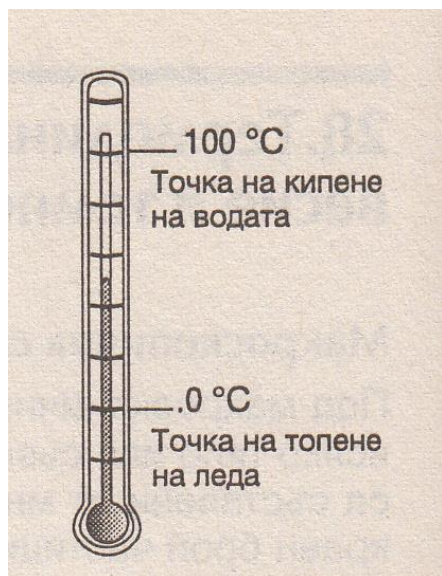
а/ температурата е величина характеризираща движението на частиците изграждащи средата т.нар. топлинно движение. В зависимост от агрегатното състояние на телата изграждащи ТДС това движение има различен облик: от трептене около равновесното състояние на градивните частици в твърдите тела до хаотичното (Брауново) движение в газовете. Строго може да се докаже, че **ИНТЕНЗИВНОСТТА НА ТОВА ДВИЖЕНИЕ Е ПРОПОРЦИОНАЛНО НА ТЕМПЕРАТУРАТА.**

б/ топлообмен: **процес на предаване на топлина от тяло с по-висока към тяло с по-ниска температура.** Процесът на предаване на топлина приключва при изравняване на температурата на телата и достигане на ТДР и от двете тела. Така може да се сравняват температурата на две тела. **ПРИ ДОПИР АКО НЕ СЕ ПРОМЕНИ ТЕМПЕРАТУРАТА НА НИКОЕ ОТ ТЕЛАТА ТО ТЕ ИМАТ ЕДНАКВА ТЕМПЕРАТУРА**

в/ транзитивност Ако тяло А е в ТДР с тяло С и тяло В е в ТДР с тяло С това еднозначно означава че А и В са в ТДР. Това свойство позволява да се сравняват температурите на телата без да са в допир.

г/ термометър-уред за измерване на температурата. Основно се използва свойството, че при промяна на T се променя някой от ТДП на системата. От промяната на този параметър съдим за стойността на температурата. Веществото което играе роля на ТДС в която настъпват промени наричаме **ТЕРМОМЕТРИРАЩО ВЕЩЕСТВО.**

Примери за измерителни уреди на температура:



Ако в термометъра сменим живака със спирт или вода показанията ще се променят защото обема на тези вещества зависи по различен начин от температурата. Това е изключително неудобно.

Абсолютна термодинамична скала. Тя се дефинира както следва:

$$T = 273,15 + t$$

Тя е винаги $T \geq 0$, Абсолютната температура се измерва в [°K].

От микроскопична гледна точка при $T=0\text{K}$ се прекратяват движенията на градусните частици и по-малка температура в природата не съществува.

7. Количество вещество: ТДС са съставени от огромен брой частици: поне 10^{23} . Техния брой характеризира количеството вещество в тях и се означава с ν . **За количество вещество в ТД се въвежда единицата mol. Един мол е количеството вещество в което има толкова частици колкото в 12грама въглерод ^{12}C . Този брой е равен на:**

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} [\text{mol}^{-1}]$$

Ако броя на частиците в едно вещество е N то количеството вещество изразено в молове е:

$$\nu = \frac{N}{N_A} [\text{mol}]$$

8. Моларна маса: **Това е масата на 1mol вещество и се означава с μ .** Моларната маса се въвежда за удобство защото масата на гравитните частици са много малки 10^{-27}kg . Ако m_o масата на една частица то за μ имаме:

$$\mu = m_o N_A \left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right]$$

Ако имаме тяло с маса m което има ν мола вещество за моларната маса на даденото тяло имаме:

$$\mu = \frac{m_o}{\nu}$$

9. Моларен обем: Това е обема, който заема 1mol вещество при нормални условия($p=1,01 \cdot 10^5 \text{Pa}$; $T=237\text{K}$). Бележи се с V_μ .

$$V_\mu = \frac{V}{\nu} \left[\frac{m^3}{mol} \right]$$

Между количеството вещество, моларната маса и моларния обем има следната връзка.

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{\mu} = \frac{V}{V_\mu}$$

II. ВЪТРЕШНА ЕНЕРГИЯ

1. **Определение:** Сумата от всички видове енергия, които притежава една изолирана система като кинетичната енергия на частиците изграждащи телата, потенциалната енергия на взаимодействие между тях, вътрешно молекулярната енергия и др. От тази енергия се изключват кинетичната енергия на движение на ТДС като цяло и потенциалната енергия на взаимодействие на системата в полето на външни консервативни сили.

2. **Характеристика на вътрешната енергия:**

а/ тя е функция на ТДП и температурата.

$$U = U(x_1, \dots, x_n, T)$$

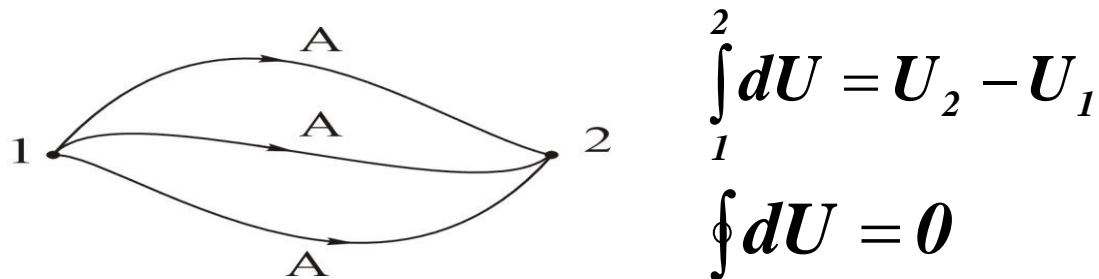
б/ Тя е функция на състоянието и може да се дефинира за всяка точка от фазовото пространство. Това означава че тя е пълен диференциал спрямо термодинамичните параметри:

в/ Тя е адитивна величина:

$$dU = \sum_i \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i + \frac{\partial U}{\partial T} dT$$

г/ изменението на вътрешната енергия зависи от началното и крайното състояние на един процес и не зависи от пътя във фазовото пространство

При преход от състояние 1 към 2 имаме:



г/Начин на изменението на вътрешната енергия:

- когато върху системата се извършва работа
- когато системата обменя количество топлина с околната среда
- когато обменя маса с околната среда (при химични реакции)

3.Работа в термодинамиката: Разбираме работата която се извършва при всяко изменение на състоянието на ТДС.

F' -външна за ТДС сила, F -сила действаща от страна на ТДС върху околната среда. За тях е изпълнен третия закон механиката $F' = -F$.

Под действието на тези сили се променя поне един ТДП като силите извършват работа за която е в сила следното равенство: $A' = -A$.

Когато $A > 0$ казваме че ТДС извършва работа върху околната среда, когато $A' > 0$ казваме че външните сили извършват работа върху ТДС.

Работата не е функция на състоянието и не е пълен диференциал. Не може да се дефинира работа в точка от фазовото пространство а работа при термодинамичен процес. Извършената работа зависи от пътя по който се стига от 1 до 2 като за кръгов процес имаме:

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

Качествено работата характеризира изменението на един термодинамичен параметър dx_i под действието на Обобщената сила X_i . Тогава за работа можем да запишем:

$$\delta A = \sum X_i dx_i$$

ПРИМЕР: За един идеален газ на който обема му се изменя под действие на външна сила имаме: $X_i=p$, а $dx_i=dV$ тогава за елементарната работа имаме:

$$\delta A = pdV, \delta A' = -pdV$$

Ако газът се свива т.е намалява своя обем то това става за сметка на работата извършена от външните сили ($dV<0$ и $\delta A'>0$) т.е кратко върху газа се извършва работа.

Ако газът се разширява своя обем то това става за сметка на работата която извършва газа върху околната среда ($dV>0$ и $\delta A>0$) т.е кратко газа извършва работа

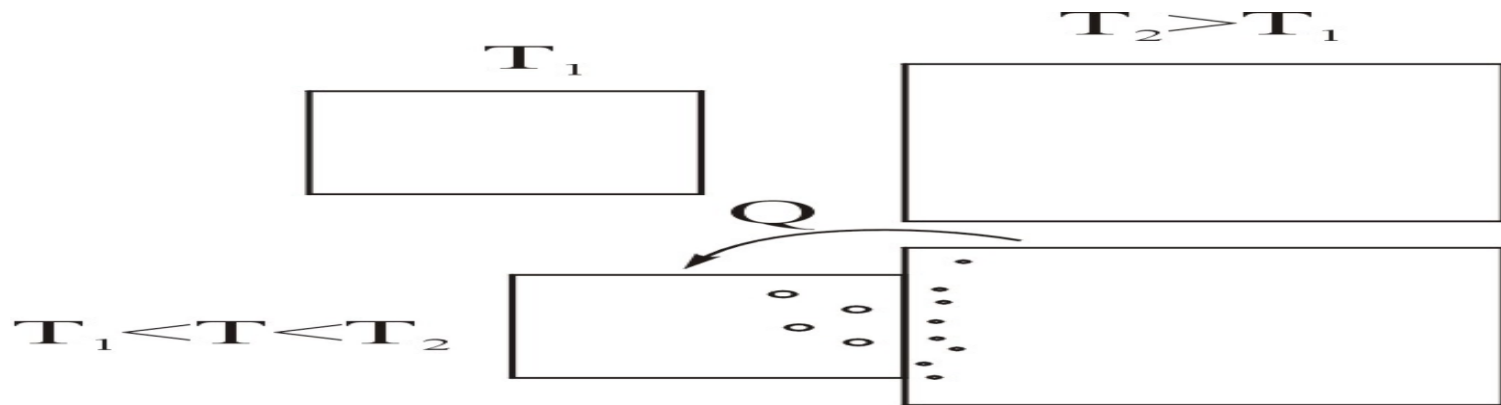
a/ Работа и вътрешна енергия: работата води до промяна на вътрешната енергия на системата **ОПИТНО Е ОПРЕДЕЛЕНО, ЧЕ ИЗМЕНЕНИЕТО НА ВЪТРЕШНАТА ЕНЕРГИЯ Е РАВНО НА РАБОТАТА ИЗВЪРШЕНА ОТ ВЪНШНИТЕ СИЛИ:**

$$\Delta U = A' \rightarrow dU = \delta A' \quad \Delta U = -A \rightarrow dU = -\delta A$$

-Ако $A'>0$ т.е външните сили извършват положителна работа то вътрешната енергия се увеличава и обратно

- Ако $A>0$ т.е ТДС извършва положителна работа то вътрешната енергия намалява и обратно

4.Топлообмен: ПРОЦЕС НА ПРЕДАВАНЕ НА ТОПЛИНА ОТ ТЯКО С ПО-НИСКА КЪМ ТЯЛО С ПО-ВИСОКА ТЕМПЕРАТУРА БЕЗ ВЪРХУ СИСТЕМАТА ДА СЕ ИЗВЪРШВА РАБОТА.



а/ величина характеризираща топлообмена: **КОЛИЧЕСТВО ТОПЛИНА Q .**

Измерва се в [J] или [cal] $1\text{cal}=4,19\text{J}$

б/ микроскопичен механизъм на предаване на топлина: **УДАРИ И ПРЕДАВАНЕ НА ЕНЕРГИЯ МЕЖДУ ЧАСТИЦИТЕ НА ГРАНИЦАТА НА ДВЕТЕ ТЕЛА**

в/ характеристики:

-не е функция на състоянието т.е. не е пълен диференциал. **МОЖЕ ДА СЕ ГОВОРИ САМО ЗА ОТДАДЕНО ИЛИ ПОГЪЛНАТО КОЛИЧЕСТВО ТОПЛИНА ПРИ ИЗВЪРШВАНЕ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕН ПРОЦЕС. НЕ МОЖЕ ДА СЕ ГОВОРИ ЗА КОЛИЧЕСТВО ТОПЛИНА В ДАДЕНО СЪСТОЯНИЕ.**

-обмененото количество топлина зависи от пътя по който се стига от 1 до 2 във фазовото пространство

$$\oint \delta Q \neq 0$$

г/Вътрешна енергия и количество топлина: Опитно е установено че изменението на вътрешната енергия е равно на топлината която получава ТДС.

$$\Delta U = Q \rightarrow dU = \delta Q$$

-Ако тялото получава количество топлина т.е $Q > 0$ това води до нарастване на вътрешната енергия $\Delta U > 0$

-Ако тялото отдава количество топлина т.е $Q < 0$ това води до намаляване на вътрешната енергия $\Delta U < 0$

III. ПЪРВИ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА

1. Определение:

ИЗМЕНЕНИЕТО НА ВЪТРЕШНАТА ЕНЕРГИЯ НА ЕДНА ТДС Е РАВНО НА СУМАТА ОТ РАБОТАТА НА ВЪНШНИТЕ СИЛИ, ДЕЙСТВУВАЩИ ВЪРХУ ТЯЛОТО И КОЛИЧЕСТВОТО ТОПЛИНА КОЯТО ТЯ ПОЛУЧАВА.

$$dU = \delta Q + \delta A'$$

КОЛИЧЕСТВОТО ТОПЛИНА КОЕТО ЕДНА ТДС ПОЛУЧАВА, СЕ ИЗРАЗХОДВА ЗА ИЗМЕНЕНИЕ НА ВЪТРЕШНАТА И ЕНЕРГИЯ И ЗА ИЗВЪРШВАНЕ НА РАБОТА СРЕЩУ ВЪНШНИТЕ ЗА СИСТЕМАТА СИЛИ.

$$\delta Q = dU + \delta A$$

ВЪЗМОЖЕН Е САМО ТАКЪВ ТДП ЗА КОЙТО Е ИЗПЪЛНЕНО $dU = \delta Q + \delta A'$

Пример: Не е възможен ТДП при който $dU=0$, $\delta Q=0$ и $\delta A>0$ - т.е невъзможно е да бъде създаден ПЕРПЕТУМ МОБИЛЕ ОТ I-РОД.

Забележка: A и Q не са пълни диференциали но тяхната сума винаги е пълен диференциал.

2.ЗАКОН ЗА ЗАПАЗВАНЕ НА ЕНЕРГИЯТА В ТЕРМОДИНАМИКАТА.

В механиката ние доказахме че:

$$\Delta E = \Delta E_k + \Delta E_p + \Delta U_{\text{вз.}} = A_{\text{нк}}^{\text{вбн}} + A_{\text{нк}}^{\text{вбт}}$$

Пример за вътрешни неконсервативни сили са силите на триене. При тяхното действие обикновено се отделя топлина и както видяхме тази топлина се превръща във вътрешна енергия за системата. Т.е посредством силите на триене превръщаме механичната енергия във вътрешна т.е.

$$\Delta U = -A_{\text{нк}}^{\text{вбт}}$$

Като отчитаме че системата когато е отворена в ТД може да получава топлина от околната среда теоремата за изменение на енергията можем да запишем така:

$$\Delta E + \Delta U = \Delta E_k + \Delta E_p + \Delta U_{\text{вз.}} + \Delta U = A_{\text{нк}}^{\text{вбн}} + Q$$

Ако системата е изолирана то $A_{\text{нк}}^{\text{вбн}} + Q = 0$ тогава : $E + U = \text{cons}' t$

В ЕДНА ЗАТВОРЕНА ТДС СЕ ЗАПАЗВА СУМАТА ОТ МЕХАНИЧНАТА И ВЪТРЕШНАТА ЕНЕРГИЯ НА СИСТЕМАТА КАТО ТЕ МОГАТ ДА ПРЕМИНАВАТ ЕДНА В ДРУГА.

IV. МОЛАРНИ ТОПЛИННИ КАПАЦИТЕТИ

1. **Закон за количеството топлина обменено от една ТДС.** Нека система с маса m променя температурата си от T_1 до T_2 обменяйки количество топлина. Опитно е установена следната зависимост м/у Q и промяната на температурата.

$$Q = cm(T_2 - T_1)$$

Където “ c ” наричаме специфичен топлинен капацитет: Той се дефинира като количеството топлина което трябва да обмени тяло с маса 1kg за да промени температурата си с 1К.

$$c = \frac{Q}{m(T_2 - T_1)} \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$$

2. **Моларен топлинен капацитет C :** Дефинира се за 1mol в-во. Тава е количеството топлина което трябва да обмени 1mol вещество за да промени температурата си с 1К.

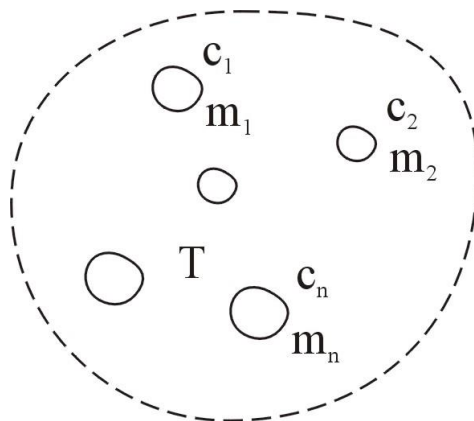
$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

а/зависи от размера на системата.

б/от това вида на термодинамичния процес

в/от мястото върху процеса

2. Уравнение на топлинния баланс: Да разгледаме термодинамична система от n тела с маси: m_1, m_2, \dots, m_n , специфични топлемности: c_1, c_2, \dots, c_n и начални температури: T_1, T_2, \dots, T_n . Ще смятаме, че системата е затворена (изолирана), т.е. няма топлообмен на телата от системата с външни тела. Между телата от системата се извършва топлообмен и след известно време всички тела имат еднаква крайна температура T .



За изолирана система алгебричната сума от всички обменени количества топлини в нея е равно на 0: $Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n = 0$ т.е

$$c_1 m_1 (T - T_1) + c_2 m_2 (T - T_2) + \dots + c_n m_n (T - T_n) = 0$$

Ако системата е отворена (неизолирана) и телата от нея обменят количество топлина $Q^{\text{вън}}$ с тела извън системата, то уравнението на топлинния баланс се за-писва така:

$$Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n = Q^{\text{вън}}$$

Алгебричната сума на всички обменени в системата количества топлини е равна на топлината, която системата получава или отдава навън.

3. Моларни топлинни капацитети при изопроцеси в идеален газ.

Като се възползваме от втората формулировка на първия принцип на термодинамиката за C можем да запишем:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + \delta A}{dT} = \frac{dU + pdV}{dT}$$

а/ **изохорен процес: $V = \text{const}$ $\rightarrow dV = 0$**

$$C_V = \frac{dU}{dT} \rightarrow dU = C_V dT$$

$$\delta Q = dU$$

вътрешната енергия

-цялото количество топлина отива за изменение на

б/ **изобарен процес: $p = \text{const}$** . От уравнението за състоянието на 1 mol идеалния газ следва:

$$pdV = RdT$$

Тогава:

$$C_p = \frac{dU + pdV}{dT} = \frac{dU + RdT}{dT} = \frac{dU}{dT} + R = C_V + R$$

Т.е $C_p > C_V$ защото първия принцип на термодинамиката е ясно че погълнатото количество топлина освен за повишаване на вътрешната енергия отива и за извършване на работа от ТДС срещу външните сили.

в/ **УРАВНЕНИЕ НА МАЙЕР**: Дефинира се от равенството:

$$C_p = C_V + R$$

г/ Изотермен процес: $T = \text{const}$, $dT = 0$: От определението за моларен топлинен капацитет

$$C_T = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{\delta Q}{0} = \infty$$

При този процес $dU = 0$ – цялото количество топлина отива за извършване на работа. Може ли системата да поглъща топлина без да изменя вътрешната си енергия. Това е възможно когато се извършва фазов преход от едно агрегатно състояние в друго или структурен фазов преход. Енергията която се поглъща отива за разкъсване на връзките м/у градивните частици или за тяхното преподреждане.

д/ **адиабатен процес** $\delta Q = 0$ т.е. процеси, при които не се обменя количество топлина: от определението за моларен топлинен капацитет

$$C_{ad} = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{0}{dT} = 0$$

При такъв процес газът може да изменя температурата си $dT \neq 0$ за сметка на вътрешната си енергия