ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний педагогічний університет
ім. А.С.Макаренка

І.О. МОРОЗ

ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ

Навчальний посібник для ВНЗ України

Суми - 2009

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

УДК 539.19(075.8)
ББК 22.36 я73
М 80

Друкується згідно з рішення вченої ради Сумського державного педагогічного університету ім. А.С. Макаренка
№ 10 від 26.06.09

Рецензенти:

Проценко І.Ю. - доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач кафедри прикладної фізики СумДУ;

Іваній В.С. – професор, завідувач кафедри фізики СумДПУ ім. А.С. Макаренка.

Холодов Р.І. - кандидат фіз.-мат. наук, доцент, с.н.с. ІПФ НАН України.

Мороз І.О.

М80 Основи термодинаміки: Навчальний посібник для студентів ВНЗ України. - Суми: СумДПУ ім. А.С. Макаренка, 2009. – 180 с.

ISBN **978-966-698-140-3**

В посібнику розглянуті основні поняття й закони термодинаміки. Наведена велика кількість контрольних запитань, прикладів розв'язування задач та задач для самостійного розв'язування, що допомагає читачам в самостійній роботі при вивчення термодинаміки. Велику увагу в книзі приділено розгляду методологічних проблем та питань історії розвитку термодинаміки.

Книга розрахована на студентів фізико-математичних факультетів університетів, може бути корисною також студентам технічних ВНЗ України.

ISBN **978-966-698-140-3**

УДК 539.19(075.8)
ББК 22.36 я73

© Мороз І.О., 2009
©СумДПУ,2009

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Зміст

ВСТУП.....5
РОЗДІЛ І. ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ТА ОЗНАЧЕННЯ.....9
§ 1. Термодинамічний та статистичний метод 9
§ 2. Термодинамічна система та деякі вихідні поняття та означення.....12
§ 3. Температура 18
РОЗДІЛ ІІ. ЗАКОНИ ТЕРМОДИНАМІКИ.....27
§ 4. Закони збереження в фізиці.....27
§ 5. Робота, потенціальна й кінетична енергія 30
§ 6. Закон збереження енергії 35
§ 7. Перший закон термодинаміки 40
§ 7.1. Робота в термодинамічному процесі, внутрішня енергія та кількість теплоти.....40
§ 7.2. Короткий історичний нарис про відкриття першого закону термодинаміки 52
§ 7.3. Аналітичне формулювання першого закону термодинаміки 55
§ 7.4. Застосування першого закону термодинаміки для розв'язання деяких типових задач термодинаміки 61
§ 7.4.1. Використання першого закону термодинаміки для вивчення термодинамічних процесів в ідеальному газі 61
§ 7.4.2. Застосування першого закону термодинаміки до розв'язання деяких задач довільної термодинамічної системи 81
§ 8. Другий закон термодинаміки.....89
§ 8.1. Постулати другого закону термодинаміки. Цикл Карно 90
§ 8.2. Аналітичне формулювання другого закону термодинаміки для оборотних процесів 97
§ 8.3. Основне рівняння термодинаміки для оборотних процесів.....104
§ 8.4. Розрахунок зміни ентропії 105
§ 8.5. Аналітичне формулювання другого закону термодинаміки для необоротних процесів 109
§ 8.6. Еквівалентність постулатів і математичного формулювання другого закону термодинаміки.....122

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com
ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

§ 9. Третій закон термодинаміки 123
§ 10. Статистичне обґрунтування законів термодинаміки 127
§ 10.1. Статистичне обґрунтування першого закону термодинаміки 129
§ 10.2. Статистичний зміст другого закону термодинаміки 132
§ 10.3. «Теорія» теплової смерті Всесвіту 137
§ 10.4. Статистичне обґрунтування третього закону термодинаміки 142
§ 11. Контрольні запитання, методичні рекомендації, приклади розв'язування задач та задачі для самостійної роботи 143
ДОДАТКИ 162
ЛІТЕРАТУРА 175
ІМЕННИЙ ПОКАЖЧИК 176
ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК 176

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ВСТУП

З точки зору сучасної науки світ, який оточує нас, складається з величезної кількості атомів і молекул, заповнений елементарними частинками земного та космічного походження, електромагнітними, гравітаційними, можливо, й іншими полями. Всі ці матеріальні об'єкти перебувають у безперервному русі і взаємодії. Такий погляд на навколишню природу називається атомістичним. Однак, навіть до початку XX століття у розпорядженні вчених було занадто мало дослідних даних, які б переконливо свідчили про атомарну будову речовин. Тому вивчення властивостей тіл і процесів, які відбуваються з досліджуваними речовинами, проводилося шляхом виміру деяких величин, що характеризують тіло або систему в цілому (так звані макроскопічні параметри). Аналіз безлічі дослідних фактів призвів до того, що вдалося сформулювати деякі загальні фундаментальні закони, які одержали назву «начала» (закони) термодинаміки. Як виявилося, ці закони мають дуже широке коло застосування. Їх можна застосовувати не тільки для фізичних досліджень, але й у хімії, біології, астрофізиці, в усьому природознавстві. Так виникла наука - термодинаміка. Рушійною силою її розвитку було практичне завдання - сформулювати умови отримання максимальної роботи за рахунок теплоти.

Історія людського суспільства нерозривно пов'язана з розвитком енергетики. Мускульна сила людини, яка була основною в її практичній діяльності до XI-XII століття, поступово замінювалася іншими джерелами енергії. Створення теплових двигунів у XIII столітті знаменувало якісний стрибок у технічному прогресі, так само як відкриття у минулому столітті енергії ядерних реакцій.

Досягнення сучасної промисловості, авіації, космонавтики виявилися можливими у результаті освоєння могутніх джерел енергії - це гідравлічні, парові і газові турбіни, двигуни внутрішнього згоряння, компактні ракетні та реактивні двигуни. Головне значення в цьому розвитку енергетики мала і має термодинаміка, яка є теоретичною базою створення теплоенергетичних машин і установок.

Предметом сучасної термодинаміки є вивчення загальних властивостей різних матеріальних тіл, які проявляються у процесах обміну енергією між тілами.

Значення термодинаміки серед інших наук дуже велике, оскільки майже всі явища природи в тій або іншій мірі пов'язані з процесами перетворення енергії. Тому область застосування методів, якими

користується термодинаміка, дуже широка.

Термодинаміка, як наука, розпочала розвиватися на початку XIX століття у зв'язку з необхідністю теоретичного обґрунтування теплових процесів у парових машинах. Тому до середини XIX століття основним змістом термодинаміки були процеси взаємного перетворення теплоти і механічної роботи як двох форм обміну енергією. Відображенням цього є і сама назва науки, яка складається із двох слів давньогрецької мови: «терме» - теплота, і «динаміс» - робота. Однак по мірі встановлення закону збереження і перетворення енергії та поглиблення знань про явища, які супроводжують процеси передачі енергії від одних тіл до інших, ставало ясно, що, не дивлячись на велику різноманітність таких процесів, вони виявляють багато загальних, універсальних властивостей, незалежних ні від конкретної форми обміну енергією, ні від фізичних властивостей тих тіл, які обмінюються енергією. Внаслідок універсальності цих властивостей, їх вивчення виявилося можливим з одних і тих же позицій, одними і тими ж методами із застосуванням однакового фізичного та математичного апарату.

Істотний вклад у розвиток термодинаміки внесли вчені багатьох країн світу. Серед них слід назвати російських учених: М.В. Ломоносова, Р.Г. Гесса, Ленца; представників німецької школи Майєра, Клаузіуса, Гельмгольця; англійської школи – Джоуля та Томсона. Серед робіт, що з'явилися в пору широкого розповсюдження парових машин і заклали основи термодинаміки, особливо необхідно відзначити роботу «Роздуми про рушійну силу вогню і про машини, здатні розвивати цю силу» видатного французького ученого Садді Карно. Він помер у віці 36 років і названа робота - це єдина праця, надрукована при його житті. Вона виявилася таким видатним узагальненням, що в значній мірі визначило розвиток науки на довгі роки. У ній були сформульовані ідеї, які стали згодом основою технічної термодинаміки.

Важливий внесок у розвиток термодинаміки внесли також представники української школи. Так професор Київського університету Н.Н. Шиллер дав строге обґрунтування другого закону термодинаміки. Професор Т.А. Афанасьева-Эренфест вперше показала необхідність окремого тлумачення другого закону термодинаміки для рівноважних і нерівноважних процесів. Теоретичні та експериментальні дослідження наукових центрів міст Києва та Харкова призвели до створення теорії робочих процесів і циклів теплових двигунів, які широко використовуються в сучасній теплоенергетиці. Проводилися обширні роботи для отримання нових даних про теплофізичні властивості нових робочих тіл.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Розвиток термодинаміки у світі, та Україні зокрема, сприяв подальшому розвитку техніки. Так, на початку XX століття з'явилася холодильна техніка, яка забезпечує можливість отримання глибокого холоду. Стали будуватися могутні двигуни внутрішнього згорання, парові котли, парові і газові турбіни. Успіхи термодинаміки сприяли розвитку ракетобудування, машин і установок атомної енергетики.

Класична термодинаміка виявилась могутнім засобом дослідження оборотних процесів. Для вирішення найважливіших завдань сучасної теплотехніки, для дослідження нових теплових процесів і робочих тіл в 50-х роках XX століття були розроблені термодинамічні методи дослідження необоротних процесів.

У зв'язку з інтенсивним розвитком атомної і термоядерної енергетики, дуже швидко розвивається наука про цикли атомних станцій. Тут, так само як і в звичайній тепловій енергетиці, знайдуть застосування не тільки бінарні, але і комбіновані, каскадні цикли. Застосування в теплоенергетичних установках плазми вимагає знання її теплофізичних властивостей і вивчення термодинамічних процесів, що відбуваються в плазмі.

В останній час, у зв’язку з дефіцитом традиційних джерел енергії (вугілля, природний газ, нафта), дуже гостро стоїть питання про необхідність все більш широкого використання в народному господарстві енергії Сонця, вітру, морських приливів і відливів, геотермальних установок та інших поновлюваних джерел енергії. Все це вимагає створення енергетичних установок, у яких питання термодинаміки гратимуть не лише важливу, але і основну роль.

Все вищевикладене свідчить про те, що знання основних законів і положень термодинаміки необхідне для фахівців практично всіх напрямів.

У даному посібнику при вивченні навколишнього середовища, в основному, використовується термодинамічний метод. Але в тих питаннях, які принципово пов’язані з його обмеженістю, часто застосовуються основні положення молекулярно-кінетичної теорії.

Термодинаміка, як і статистична фізика, в основі якої лежить статистичний метод, це дуже важливий розділ фізики, при вивченні якого формується фізичний світогляд, тому основною метою даного посібника є розкриття найбільш важливих і разом з тим - найбільш складних питань, які передбачені державними стандартами для фізико-математичних факультетів педагогічних і класичних університетів. Для досягнення цієї мети в посібнику досить широко розглядаються теоретичні питання, вказана до них додаткова література, розроблені

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

методичні рекомендації до розв’язування найбільш типових задач, наводяться приклади розв’язування таких задач і підібрано список завдань для самостійної роботи.

Цей навчальний посібник призначений для поглибленого знайомства з основними законами термодинаміки і побудований за індуктивною логікою, яка веде читача від простого спостереження та експериментального факту, часткового висновку до широкого узагальнення. Автор прагнув органічно поєднати викладення теорії і практики розв’язування задач. Задачі та контрольні запитання підібрані таким чином, щоб вони були тісно пов'язані з основним текстом і являлися, в основному, його розвитком і доповненням.

Автор щиро вдячний рецензентам, критичні зауваження яких сприяли покращенню змісту даного посібника. З вдячністю будуть прийняті всі зауваження та побажання, які можна відправити за адресою: 40002, м. Суми, вул. Роменськая, 87, Сумський педагогічний університет ім. А.С.Макаренка, кафедра експериментальної та теоретичної фізики.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ЧАСТИНА І. ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ

РОЗДІЛ І. ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ТА ОЗНАЧЕННЯ

§ 1. Термодинамічний та статистичний метод

Процеси обміну енергією супроводжують будь-які явища в навколишньому світі, тому термодинаміка, розробляючи загальні методи вивчення енергетичних явищ, має загальне методологічне значення і її методи використовують у самих різноманітних областях знання. Розділ термодинаміки, у якому загальні методи, визначення та математичний апарат розробляються безвідносно до якого-небудь конкретного призначення, часто називають загальною (або фізичною) термодинамікою. У технічній термодинаміці загальні положення застосовуються для дослідження явищ, що супроводжуються обміном енергією в тепловій і механічній формах. Таким чином, технічна термодинаміка є теорією дії теплових машин, що становлять основу сучасної енергетики.

Хімічна термодинаміка є доповненням загальних термодинамічних співвідношень до явищ, у яких процеси обміну енергією супроводжуються змінами хімічного складу тіл, що беруть участь в хімічних реакціях.

Вказаний поділ термодинаміки на розділи є в значній мірі умовним. Так, висновки загальної термодинаміки справедливі для всіх інших розділів термодинаміки, процеси згоряння палива в теплових двигунах пояснюються методами хімічної термодинаміки тощо.

При вивченні термодинаміки і застосуванні її співвідношень для аналізу конкретних явищ слід враховувати ті особливості термодинамічного підходу до опису явищ, які відрізняють термодинамічний метод від методів, прийнятих в інших областях природничих наук. Як головні особливості термодинамічного методу можна вказати наступні:

1. Термодинамічний метод побудований на використанні невеликого числа узагальнених закономірностей, сформульованих у результаті накопичення і наукового аналізу величезного експериментального матеріалу. Ці закономірності підтверджені всім досвідом розвитку природничих наук і мають, таким чином, дуже високу

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com
ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

міру достовірності, що дозволяє розглядати ці закономірності як закони природи. Історично ці основні закономірності були сформульовані у формі так званих трьох законів або трьох „начал" термодинаміки.

Перший закон термодинаміки являє собою загальний закон збереження й перетворення енергії, сформульований у спеціальних термодинамічних поняттях.

Другий закон термодинаміки встановлює певну спрямованість змін, що виникають у реальних процесах обміну енергією. Цей закон не має тієї загальності, яка характерна для першого закону, і використовується лише для тих явищ, які включають теплову форму обміну енергією.

Ще більш обмежену область застосування має третій закон термодинаміки, який пояснює поведінку речовини при температурі, близькій до абсолютного нуля. Іноді до основних законів термодинаміки відносять ще один, так званий, «нульовий» закон - закон про термічну рівновагу між тілами, що мають однакову температуру.

Не дивлячись на різну степінь використання цих трьох законів, кожний із них являється самостійним законом, і тільки їх комплекс дозволяє побудувати термодинаміку як цілісну, внутрішньо не суперечливу науку. Використання цих найбільш достовірних універсальних законів природи робить всі висновки і співвідношення термодинаміки також достовірними.

2. Для описання процесів обміну енергією за допомогою різних співвідношень, що одержуються на основі трьох законів, в термодинаміці використовують лише такі фізичні поняття й величини, зміст яких не пов'язаний з існуючими уявленнями про мікроскопічну (молекулярному, атомарному тощо) будову матерії. Ці величини можуть бути або безпосередньо виміряні, або розраховані за термодинамічними співвідношеннями з використанням інших величин, які вимірюються дослідним шляхом. Вони характеризують результат усередненої дії величезного числа індивідуальних мікроскопічних частинок речовини, коли вплив кожної окремої частинки стає невизначеним. Такого роду величини називають макроскопічними на відміну від мікроскопічних величин, що характеризують поведінку окремих молекул, атомів та інших найдрібніших частинок, з яких складаються макроскопічні тіла. Прикладами макроскопічних величин можуть служити температура, тиск, густина тощо. Ці поняття мають зміст лише для макроскопічних тіл.

Перевага феноменологічного підходу полягає в тому, що справедливість термодинамічних співвідношень і висновків не порушується, коли в ході розвитку фізики безперервно поглиблюються

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

або навіть кардинальним чином змінюються уявлення про будову речовини. Загальні термодинамічні співвідношення, не дивлячись на великі відмінності в конкретних фізичних властивостях форм матерії, можуть бути застосовані до речовин у будь-якому стані - до газів, парів, твердих і рідких тіл, а також до електромагнітного випромінювання. Але, як це не парадоксально, ця перевага є і його великим недоліком. У силу цього, термодинаміки являється обмеженою у тому розумінні, що в її рамках не можна з'ясувати механізм явищ, які відбуваються. Наприклад, при експериментальному вивченні достатньо розріджених газів вимірювалися їх характеристики – макроскопічні параметри: тиск (*p*), об'єм (*V*), температура (*T*). І виявилося, що комбінація параметрів $\frac{pV}{T}$ для даної маси газу є завжди сталою величиною, тобто $\frac{pV}{T} = const$. Із цього рівняння, наприклад, випливає, що (при незмінному об'ємі) підвищення температури призводить до збільшення тиску за лінійним законом $p = \alpha T$ (*α* – константа), що добре узгоджується з експериментом. Але у рамках термодинаміки цей результат пояснити неможливо. Крім того, термодинаміка не може вказати межі застосування своїх законів. І такого роду результати, тобто неможливість розкрити механізм явищ, призвели до того, що поряд із термодинамічним методом дослідження, багатьма вченими висувалися гіпотези про молекулярну або атомарну будову речовин і були розпочаті спроби розкрити механізм явищ, виходячи із моделі внутрішньої будови речовини. При цьому передбачалося, що будь-яке тіло складається з величезної кількості частинок, які довільним чином рухаються й взаємодіють.

У системі, що складається з великої кількості частинок, рух кожної з яких чітко підпорядкований законам механіки, тобто, для них справедливий принцип причинності, у їхньому сукупному русі, завдяки величезній кількості хаотичних зіткнень, принцип причинності стає несправедливим. Всі динамічні характеристики частинок мають зовсім випадковий характер, тобто в системі з великою кількістю частинок починають діяти вже не динамічні, а статистичні закономірності. Тому математичною мовою, яка описує такі статистичні закономірності, є теорія ймовірності.

Розкриваючи статистичні закономірності систем, які вивчаються, з'явилась можливість зв'язати характеристики всієї системи з усередненими характеристиками молекул. Таким чином, виник (трохи пізніше термодинамічного методу) статистичний метод. З позицій

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

сучасної фізики і термодинамічний, і статистичний методи дослідження є двома взаємодоповнюючими методами єдиного розділу фізики - статистична термодинаміка. Статистичний метод дозволив не тільки розкрити механізм явищ, але й обґрунтувати закони термодинаміки і наслідки із них, а також виявити межі застосування методів термодинаміки. Закони термодинаміки не можна поширювати на нескінченний Всесвіт, оскільки основні положення термодинаміки формувалися в результаті спостереження явищ лише в обмеженій його частині. Закони термодинаміки не можна також застосовувати для систем, які мають малу кількість частинок. Такі системи є предметом вивчення класичної або квантової механіки.

§ 2. Термодинамічна система та деякі вихідні поняття та означення

Макроскопічною системою будемо називати сукупність тіл або велику кількість частинок, виділених за будь-якою ознакою із навколишнього середовища (за допомогою перегородок, оболонок або уявно). Стан будь-якої макроскопічної системи може бути описаний, як правило, невеликим набором фізичних величин, які називаються макроскопічними параметрами. Якщо макроскопічну систему надати самій собі, то (при будь-якому її початковому стані) з часом вона перейде у стан рівноваги, коли зникнуть усі макроскопічні процеси переносу (імпульсу, енергії, маси, заряду тощо). Це твердження добре узгоджується із повсякденним досвідом і його інколи називають нульовим началом (законом) термодинаміки. Системи, які перейшли у рівноважний стан, будемо називати термодинамічними, а відповідні їм макроскопічні параметри – термодинамічними параметрами.

Термодинамічна система, в залежності від властивостей оболонки, яка відокремлює її від навколишнього середовища, може обмінюватись з ним енергією та речовиною, або - знаходитись у механічній та тепловій взаємодії. Якщо можливі всі типи цих взаємодії, то така система називається відкритою. Системи, у яких обмін речовиною із навколишнім середовищем не відбувається, називають закритими системами. Системи,

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

які не можуть обмінюватися теплотою[1] з іншими системами (навколишнім середовищем), називаються теплоізольованими, або адіабатично ізольованими системами. Оболонка, через яку теплова взаємодія неможлива, називається адіабатичною. Якщо система ніяким чином (не обмінюється енергією та частинками) не взаємодіє з іншими системами (навколишнім середовищем), то її називають ізольованою системою.

Відповідно до різних видів агрегатного стану речовини, розрізняють газоподібний, рідкий, твердий та плазмовий стани.

Фазою називається макроскопічна частина системи, яка відокремлюється від інших частин системи поверхнями на яких фізичні та інші властивості змінюються стрибком. Фізичні властивості у межах фази можуть бути незмінними, або можуть змінюватись неперервно. Фазу або її частину можна механічно, без зміни її стану, виділити із даної системи.

Систему, що складається із однієї фази речовини, називають гомогенною. Якщо система складається з декількох різних гомогенних частин, відокремлених одна від одної поверхнями розділу, то вона називається гетерогенною. Система, що має однакові властивості у всіх частинах, називається однорідною.

Термодинамічні параметри поділяються на:

1. *Екстенсивні* – вони залежать від кількості речовини, отже, мають властивість адитивності: об'єм (V), маса (M), внутрішня енергія[2] (E) тощо.
2. *Інтенсивні* – не являються адитивними: температура (T), тиск (p), концентрація (n) тощо.

Крім того, параметри можна поділити на внутрішні та зовнішні. Зовнішні – це ті параметри, які залежать від розташування зовнішніх тіл. Внутрішні параметри, при незмінних зовнішніх параметрах, залежать лише від стану системи. Якщо макроскопічні параметри змінюються, то говорять, що здійснюється термодинамічний процес. Розрізняють термодинамічні процеси двох видів: рівноважні (квазістатичні) та не рівноважні. Рівноважний - це процес, при якому кожний новий стан системи є рівноважним. Рівноважні процеси мають одну дуже важливу особливість - вони є оборотними, тобто цей процес можна здійснити через всю послідовність станів у зворотному напрямку і в

[1] Поняття теплоти, вірніше кількості теплоти, буде обговорюватись в подальшому. На даному етапі вивчення основ термодинаміки теплоту будемо розглядати як кількість енергії, яку система одержує (чи віддає) при контакті з іншими тілами, або шляхом опромінювання (без виконання роботи).

[2] Повне означення цього поняття буде наведено у подальшому.

навколишньому середовищі ніяких змін не відбудеться. Не рівноважні процеси неможливо провести у зворотному напрямі так, щоб у навколишньому середовищі не відбулись зміни. Рівноважний процес можна зобразити графічно у вигляді деякої лінії. Нерівноважний процес зобразити графічно у вигляді такої лінії не можна, тому що макроскопічні параметри у різних частинах системи будуть різними. Рівноважні процеси проходять нескінченно повільно при нескінченно малій різниці параметрів, які характеризують стан різних частин системи тобто це ідеалізовані процеси, вивчення яких допомагає зрозуміти та вивчати реальні процеси. Нерівноважні процеси навпаки проходять при деякій суттєвій різниці параметрів і з кінцевою швидкістю.

Сукупність макроскопічних параметрів (їх звичайно невелика кількість), що визначають стан макроскопічної системи, називається макростаном системи. У той же час система складається з досить великої кількості молекул. Стан кожної із молекул системи описується трьома координатами і трьома проекціями швидкості (або імпульсу). Сукупність характеристик усіх молекул системи характеризує її мікростан. Очевидно, що між макро- і мікростаном повинна існувати однозначна залежність. Але встановити цю залежність, залишаючись у рамках термодинаміки, тобто без модельних уявлень про структуру речовини, неможливо. Тому, як уже зазначалось, для одержання зв'язку між величинами, які характеризують систему в цілому, і середніми значеннями динамічних величин окремих частинок, необхідно використовувати знання з інших розділів фізики.

Основним завданням термодинаміки є вивчення властивостей термодинамічних систем (макростану) і описання процесів, які в них відбуваються (зміна макростану). У термодинамічному методі, для розв'язання цієї задачі, використовуються дослідні дані про макроскопічні параметри і, на основі трьох начал (законів) термодинаміки та наслідків із них, описуються процеси в термодинамічних системах та визначаються їх властивості. Для розв'язання цієї ж задачі статистичним методом необхідно створити модель внутрішньої будови системи, яка включає знання чи гіпотезу про властивості та стан руху окремих частинок (мікростан). Використовуючи цю модель, теоретично встановлюється залежність між макро і мікростаном. У даному посібнику буде використовуватись, в основному, термодинамічний метод, але для повноти картини нам неминуче доведеться звертатися до основ молекулярно-кінетичної теорії, тому нагадаємо деякі основні положення і означення цієї теорії.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

В основі молекулярно-кінетичної теорії лежить експериментально добре обґрунтоване твердження про те, що всі речовини складаються із молекул, які знаходяться у безперервному хаотичному русі і можуть взаємодіяти між собою. Ця взаємодія може відбуватися як у вигляді притягання, так і у вигляді відштовхування. Залежність потенціальної енергії взаємодії від відстані між молекулами схематично показана на рис. 1. Відстань (d), на якій сили притягання і відштовхування врівноважуються (потенціальна енергія має мінімальне значення), приймається за діаметр молекул. Як видно із графіка, сили притягання переважають сили відштовхування, якщо відстань між молекулами r стає більшою за діаметр молекул і силами взаємодії можна знехтувати за умови $r>(3\div4)d$. На малих відстанях переважають сили відштовхування.

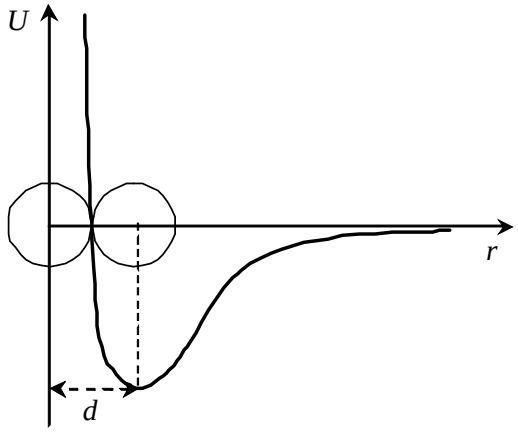


Рис. 1. Залежність енергії взаємодії молекул від відстані між ними

Молекули складаються із атомів - найменших частинок, які зберігають властивості даного хімічного елементу. Кількість атомів у природі відносно невелика. На даний час відомо не набагато більше ніж 100 видів атомів, причому тільки 92 із них зустрічаються в природі, інші - одержані штучним шляхом. Атом, у свою чергу, складається з більш дрібних частинок. Однак, у явищах, які вивчає молекулярна фізика й термодинаміка, внутрішня будову атомів, як правило, не розглядається.

Молекула - найменша частинка речовини, яка зберігає властивості даної речовини. В природі зустрічається безліч різних речовин, кожна із яких складається з однакових молекул. Отже, число видів молекул дуже велике. Деякі речовини мають атомарну будову, наприклад, метали, інертні гази та ін. У цих випадках поняття молекули й атома співпадають.

У зв'язку з тим, що маси атомів і молекул дуже малі, їхню масу зручніше виражати не в кілограмах, а в атомних одиницях маси, тобто у відносних одиницях (відносна молекулярна або атомна маса).

Атомна одиниця маси m_0 - це маса, що дорівнює 1/12 маси атома вуглецю C^{12}, чисельно вона дорівнює: $m_0 = 1{,}66\times10^{-27}$ кг.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Відносна молекулярна (атомна) маса (μ_r) - це фізична безрозмірна величина, що дорівнює відношенню маси молекули (атома) даної речовини до 1/12 маси *m* атома вуглецю C^{12}, тобто до атомної одиниці маси.

$$\mu_r = \frac{m}{m_0}. \qquad (2.1)$$

Таким чином, щоб знайти масу молекули (атома) даної речовини, необхідно атомну одиницю маси (m_o=1,66×10^{-27} кг) помножити на відносну молекулярну (атомну) масу.

Кількість речовини у системі СІ вимірюють одиницею, яка має назву - моль.

Моль – це кількість речовини, яка містить стільки структурних елементів, скільки атомів знаходиться в 0,012 кг вуглецю C^{12}.

Число атомів у 0,012 кг вуглецю C^{12} стале, отже, і число структурних елементів (молекул) у молі будь-якої речовини однакове. Називається це число - числом Авогадро, воно позначається – N_A і дорівнює:

$$N_A \approx 6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Маса одного моля речовини називається молярною масою. Розмірність молярної маси (кг/моль). Масу моля (молярну масу) можна знайти, помноживши масу молекули *m* даної речовини на число Авогадро.

$$\mu = m \cdot N_A \qquad (2.2)$$

Часто у якості одиниці кількості речовини використовують - кіломоль. Ця одиниця у 10^3 разів більша моля. Відповідно число молекул у кіломолі дорівнює $10^3 \times N_A$ і маса кіломоля (кіломолярна маса) дорівнює 10^3μ.

Звернемо увагу на те, що (при вимірюванні кількості речовини в кіломолях) маса кіломоля й відносна молекулярна маса виражаються однаковим числом. Наприклад, відносна молекулярна маса кисню 32. Маса кіломоля кисню дорівнює:

$$\mu_{к.м} = 10^3 \mu = 10^3 m_0 N_A \mu_r =$$

$$= 10^3 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 32 = 32 \text{ кг/моль}.$$

Але не можна ототожнювати відносну молекулярну масу (безрозмірна величина) з масою моля (розмірна величина: кг/моль). Разом з тим корисно запам'ятати просте правило визначення молярної маси μ:

$$\mu = \mu_r \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}. \qquad (2.3)$$

Із означення молярної маси й числа Авогадро випливає, що число молів речовини можна знайти, поділивши масу даної речовини *M* на

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com
ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

молярну масу

$$\nu = \frac{M}{\mu}, \tag{2.4}$$

або - число молекул N даної речовини - на число Авогадро

$$\nu = \frac{N}{N_A}. \tag{2.5}$$

У подальшому будемо часто користуватись поняттям концентрації та густини.

Концентрація – це фізична величина, яка чисельно дорівнює числу частинок N в одиниці об'єму V

$$n = \frac{N}{V}. \tag{2.6}$$

Густина – це фізична величина, яка чисельно дорівнює масі M речовини в одиниці об'єму

$$\rho = \frac{M}{V}. \tag{2.7}$$

Оскільки масу молекули можна визначити, якщо масу речовини поділити на число молекул $m = \frac{M}{N}$, то густина і концентрація, як це витікає із (2.6,7), пов'язані співвідношенням

$$\rho = mn. \tag{2.8}$$

Стан системи, як уже зазначалось, характеризується сукупністю фізичних величин, які називають макроскопічними параметрами (часто говорять просто - параметри). Для характеристики стану газу досить знати три параметри - тиск (p), об'єм (V) і температуру (T).

Поняття об'єму відоме із геометрії і не потребує означення.

Тиск – це фізична величина, що чисельно дорівнює силі, яка діє на одиничну площу поверхні, перпендикулярну діючій силі:

$$p = \frac{F}{S}. \tag{2.9}$$

Якщо сила розподілена по площі нерівномірно, то означення (2.9) потрібно вводити, як локальне:

$$p = \frac{dF}{dS}, \tag{2.10}$$

де dF – це сила, яка діє (перпендикулярно) на елемент площі dS.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

На відміну від об’єму і тиску, третій параметр – температура, який характеризує стан газу і стан будь-якої термодинамічної системи, не може бути введений як просте означення і потребує окремого аналізу. Такий аналіз у повній мірі може бути виконаний тільки на основі другого закону термодинаміки. Тому у наступному параграфі ми вияснимо лише основні властивості температури, що витікають із аналізу дослідних даних, і які потрібні для формулювання законів термодинаміки.

§ 3. Температура

З поняттям температури ми стикаємося досить часто і на основі інтуїтивних відчуттів, основаних на повсякденних спостереженнях, маємо деяке уявлення про цю величину. Температуру тіл ми сприймаємо як характеристику міри нагрітості тіл. Однак це поняття, що якісно легко сприймається, важко піддається фізичному визначенню. Справа в тому що, хоча ми володіємо здібністю у доступній нам області сприймати температуру тіл на термічний дотик і якісно порівнювати температури різних тіл, ми не маємо у своєму розпорядженні жодних методів прямого вимірювання температури. Для того ж, щоб мати непрямий метод, нам необхідно пов'язати температуру з іншими величинами, вимірювання яких нам доступно. Слід також додати, що у рамках класичної фізики, є лише дві фізичні величини – температура і ентропія (остання буде розглядатись у подальшому), для яких не існує ніяких механічних аналогів (тобто їм не можна дати механічне тлумачення).

Температура є фізичною величиною, що характеризує напрям передачі енергії при контакті тіл, і, на відміну від інших фізичних величин, вона не може бути виражена через основні величини, такі як маса, довжина, час. Тому вона сама повинна бути одною із основних фізичних величин, на базі яких відтворюються (вводяться) похідні фізичні величини.

Якісне визначення температури, як характеристики напряму передачі енергії при контакті тіл, основане на таких дослідних фактах.

1. Якщо ізольовану систему надати саму собі, то з часом вона перейде у рівноважний стан, коли зникнуть всякі макроскопічні процеси переносу: маси, енергії, імпульсу, заряду тощо. Таким чином, дослід дозволяє сформулювати постулат про існування рівноваги системи. Окремим випадком рівноваги є теплова рівновага.

2. Якщо дві рівноважні системи привести в контакт, при якому вони

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

можуть обмінюватися енергією без здійснення роботи, то можуть спостерігатися наступні явища: а) – рівновага систем не порушиться – у цьому випадку говорять, що системи мають однакову температуру; б) – одна із систем нагрівається, а друга – охолоджується доки не наступить рівновага об'єднаної системи. Системі, яка охолоджується, прийнято приписувати вищу температуру. Таким чином, температура характеризує напрям передачі енергії при контакті тіл.

3. Нехай є три рівноважні системи *А, Б* і *В*. Якщо системи *А* і *Б* окремо перебувають у стані рівноваги з системою *В,* то ці системи (*А* і *Б*) перебувають у стані термічної рівноваги і між собою. Цей дослідний факт дозволяє порівнювати температури різних систем, не приводячи їх у безпосередній контакт. Для цього достатньо одне із тіл (термометричне тіло, або, простіше кажучи – термометр), що має достатньо малу теплоємність, приводити в контакт із тілом, температуру якого вимірюють. Після досягнення термічної рівноваги, заздалегідь проградуйований термометр, покаже вимірювану температуру. Питання про градуювання термометрів обговорюватиметься нижче.

Ці дослідні факти говорять про те, що температура характеризує стан термодинамічної рівноваги та вказує на напрям передачі енергії без виконання роботи і є інтенсивним параметром. Крім цього, кожному стану системи відповідає певне значення температури, тому її можна розглядати як функцію стану.

Із молекулярної фізики також відомо, що температура являється мірою інтенсивності руху молекул, причому середня кінетична енергія молекул ідеального газу пропорційна температурі *Т*:

$$\varepsilon = \frac{3}{2} kT \,, \qquad (3.1)$$

де коефіцієнт пропорціональності *к* має назву постійна Больцмана. Чисельне значення постійної Больцмана визначається експериментально і становить k=1,38·10^{-23} *Дж/К*.

Всі ці дослідні факти дозволяють сформулювати постулат про існування теплової рівноваги систем, яка характеризується температурою, із вище перерахованими її властивостями. Цей постулат є вихідним положенням термодинаміки, інколи його називають «нульовим началом (законом) термодинаміки».

Внутрішні параметри (тиск, енергія, густина, поляризація, намагніченість і т.д.) визначаються розташуванням зовнішніх тіл. Тому, із урахуванням постулату про існування температури, можна

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com
ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ствердjувати, що в стані рівноваги всі внутрішні параметри є функціями зовнішніх параметрів і температури. Оскільки температура є мірою теплового руху, тобто, як зазначалось, між температурою і енергією руху частинок існує однозначний зв'язок, то вихідне положення термодинаміки про існування температури можна сформулювати і у такому вигляді: при термодинамічній рівновазі всі внутрішні параметри є функціями зовнішніх параметрів і енергії. Таке формулювання «нульового начала термодинаміки» особливо важливе у статистичній фізиці.

Обговоримо тепер питання про вибір тіла, яке може служити у якості термометра. При виборі термометричного тіла важливими являються властивості цього тіла, за якими можна вимірювати температуру. Вони повинні відповідати наступним достатньо очевидним вимогам:

а) - давати однозначні покази температури;

б) - їх покази не повинні залежати від інших факторів, крім температури;

в) - покази повинні точно відтворюватися;

г) - виміри повинні бути достатньо простими і зручними.

Але в природі не існує тіл, властивості яких повністю б відповідали перерахованим вимогам. У найбільшій мірі цим вимогам задовольняють такі властивості як об'ємне розширення, електрорушійна сила термопар, електричний опір металів (або напівпровідників) і теплове випромінювання тіл. У залежності від діапазону вимірюваних температур, використовують усі ці властивості. Наприклад, при високих температурах, коли відбувається плавлення багатьох речовин, очевидно, можна використовувати лише теплове випромінювання. При низьких температурах, внаслідок малої світимості тіл, ця властивість не придатна і слід використовувати інші властивості. Аналогічні міркування лежать і в основі вибору самого термометричного тіла. Температури, виміряні за допомогою довільно взятих термометричних тіл, називаються емпіричними. Вибравши термометричне тіло і його властивість, яка в достатній мірі задовольняє перерахованим вище вимогам, необхідно провести градуювання шкали.

Градуювання шкали, як і сам вибір термометричного тіла, і його властивості, яка однозначно пов'язана із температурою і використовується для визначення останньої, є довільним. Це пояснює той факт, що у науковому світі виникло багато температурних шкал. Розглянемо температурні шкали, які набули найбільшого поширення.

У 1742 р. шведський учений Цельсій запропонував температурну шкалу, яка до цих пір широко використовується у всьому світі. За

початок шкали Цельсія (0^oC) приймається температура плавлення льоду при нормальному тиску ($1{,}05 \cdot 10^5 Па$). Температурі кипіння води при такому ж тиску приписується температура 100^oC. Інтервал між цими точками розбивається на 100 рівних частин. Поширення наміченого поділу за межі вибраних стандартних (реперних) точок дозволяє отримати всю температурну шкалу.

У США та Англії широкого поширення набула шкала Фаренгейта (^oF), у якій стандартними (реперними) точками є ті ж точки, що і в шкалі Цельсія, але температурі плавлення льоду приписується значення 32^oF, а кипінню води - 212^oF, так що цей температурний інтервал ділиться не на 100 рівних частин, як у шкалі Цельсія, а на 180.

У деяких країнах використовується шкала Реомюра (^oR), в якій температурі плавлення льоду при нормальному тиску, як і в шкалі Цельсія, приписується температура 0^oR, але температурі кипіння води, на відміну від шкали Цельсія, приписується не 100^o, а 80^oR.

Оскільки температура є мірою кінетичної енергії руху молекул, то вона (за фізичним змістом) повинна бути величиною додатною. Тому великим недоліком цих температурних шкал є те, що температури, які лежать нижче (чи набагато нижче) температури танення льоду, є від‘ємними.

Досвід показує, що якщо проградуювати (при використанні їх об’ємного розширення для вимірювання температури) вказаними способами декілька термометричних тіл, наприклад, спирт, ртуть і воду, тобто взяти у якості реперних точок температуру плавлення льоду і кипіння води, а потім всі термометри помістити в речовину, яка має проміжну температуру, то показання різних термометрів будуть різними. Особливо курйозно поводився б при цьому термометр, який ми вирішили заповнити водою. При температурі дещо вищої, ніж точка плавлення льоду (від 0^oC до 4^oC), його стовпчик стояв би не вище, а нижче за нижню реперну точку (0^oC). Це пов'язано з тим, що коефіцієнт розширення сам залежить від температури і ця залежність індивідуальна. Вода має аномалії в поведінці коефіцієнта теплового розширення, з чим і пов'язаний відмічений курйоз.

Аналогічні ускладнення будуть і при використанні електрорушійної сили термопари, електричного опору металів і випромінювання тіл.

При вимірюванні температури за будь-якою із розглянутих шкал залишається відкритим питання про те, якою мірою емпірична температура, виміряна за даною шкалою, є дійсно «правильною» і який критерій того, що при цьому 400° вдвічі більше, ніж 200°, або що інтервал від 1200° до 1700° у п'ять разів більший, ніж інтервал від 400° до 500°.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Адже відношення температур різних тіл може бути, як додатним, так і від'ємним і навіть рівним нескінченності.

Таким чином, наведені дослідні факти, які говорять про існування температури як інтенсивного параметра, що характеризує рівноважний стан тіл, і аналіз можливих способів вимірювання температури, не доводять, що повинна існувати «абсолютна» температура, незалежна від вибору термометричного тіла і вибору реперних точок при градуюванні шкали.

Ретельний аналіз побудови температурних шкал виконав Кельвін (У.Томсон) у 1848 р. і запропонована ним шкала температур отримала назву шкала Кельвіна (К). На основі другого закону термодинаміки, Кельвін показав, що температура, яка вимірюється по розглянутій нижче, так званій, газовій шкалі, названою Кельвіном абсолютною термодинамічною температурою, не залежить від вибору термометричного тіла та від вибору властивості, по якій визначають температуру. Розглянемо цю шкалу більш детально.

Як раніше наголошувалося, експериментальні дослідження розріджених газів дозволили встановити, що вони (за певних умов) добре підкоряються газовим законам (Бойля-Маріотта, Гей-Люссака, Шарля), що дозволило реально існуючі гази розглядати як модель – ідеальний газ, рівняння стану якого – це рівняння Менделєєва-Клапейрона. Для ідеального газу, як показує дослід, при вимірюванні температури (t) за будь-якою із розглянутих шкал, добуток (pV) лінійно зростає із збільшенням температури, тобто

$$pV=f(t). \qquad (3.2)$$

Це дозволяє запровадити так звану газотермічну (газову) шкалу, на основі якої і побудована шкала Кельвіна. Для побудови газової шкали будемо використовувати експериментальні значення добутку pV для газу, що підкоряється рівнянню (3.2), при температурах від 0^oC до 100^oC, тобто між розглянутими раніше реперними точками. При цьому добуток (pV) при будь-якій іншій температурі лінійно залежить від температури:

$$(pV)_t= \alpha+\beta t. \qquad (3.3)$$

Записуючи це співвідношення для двох реперних температур, можна знайти константи α і β і виразити значення довільної температури, для якої можна виміряти добуток (pV). Легко перевірити, що ця температура (t) виражається таким чином:

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$t = \frac{(pV)_t - (pV)_0}{(pV)_{100} - (pV)_0} \cdot 100^o C. \qquad (3.4)$$

Як показує дослід, для газу, який підкоряється рівнянню (3.2,3), в інтервалі температур від 0°С до 100°С, відношення $(pV)_{100}$:$(pV)_0$ дорівнює 1,36608 або:

$$\frac{(pV)_{100} - (pV)_0}{(pV)_0} = 0,36608.$$

Тому рівняння (3.3) можна представити у вигляді:

$$(pV)_t = (pV)_0 + \frac{(pV)_{100} - (pV)_0}{100} \cdot t \quad (pV)_0 \left\{1 + \frac{(pV)_{100} - (pV)_0}{100(pV)_0} \cdot t\right\},$$

або:

$$(pV)_t = (pV)_o(1 + 0,0036608 \cdot t). \qquad (3.5)$$

Це рівняння дозволяє побудувати дві рівнозначні газові шкали. Якщо у якості термометричної властивості вибрати коефіцієнт об'ємного розширення при постійному тиску, то об’єм при довільній температурі (t) буде дорівнювати

$$V_t = V_0(1 + 0,0036608t). \qquad (3.6)$$

Звідки, за виміряним об’ємом, визначається температура:

$$t = \frac{V_t - V_0}{0,0036608V_0}. \qquad (3.7)$$

Аналогічно при *V=const*:

$$p_t = p_0(1 + 0,0036608t). \qquad (3.8)$$

Звідки

$$t = \frac{p_t - p_0}{0,0036608\,p_0}, \qquad (3.9)$$

де число 0,0036608, як витікає із виразів (3.6,8), це величина коефіцієнта об’ємного розширення і термічного коефіцієнта тиску (див. розділ II) ідеального газу.

Таким чином, рівність коефіцієнтів об'ємного розширення і термічного коефіцієнта тиску ідеального газу, яка витікає із досліду, дозволяє побудувати дві рівноправні газові шкали, причому дуже важливо, що вони є рівномірними. Підкреслимо, що йдеться про ідеальний газ. Із реальних газів найбільш близький до ідеального газу є водень і гелій.

Ґрунтуючись на результатах аналізу такого газового термометра,

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Кельвін запропонував так звану абсолютну шкалу температур. Рівняння (3.8) є рівнянням прямої лінії, що перетинає вісь абсцис (температур) у точці t=(-1/0.0036608)°C =-273,16°C. Оскільки у стані теплової рівноваги тиск обумовлений ударами молекул об стінку посудини при їх тепловому русі, то рівність нулю тиску означає, що при такій температурі припиняється тепловий рух. За шкалою Кельвіна ця температура приймається за абсолютний нуль температур. Величина одиниці вимірювання температури за шкалою Кельвіна і Цельсія вибирається однаковою. Отже, температурі танення льоду відповідає температура 273,16К. Температура, виміряна за шкалою Кельвіна, називається абсолютною.

Слід зазначити, що абсолютну шкалу температур можна побудувати і на підставі рівняння (3.6). Однак при цьому слід внести фізично беззмістовне припущення - при температурі (- 273,16°C) об'єм газу повинен дорівнювати нулю. Фізично це означає, що молекули ідеального газу не мають власного об'єму. Але частинки, що не мають власного об'єму, не можуть стикатися між собою, отже, неможливий процес встановлення теплової рівноваги.

Порівняємо тепер розглянуті шкали. Позначимо температурний інтервал між температурою танення льоду і температурою кипіння води при нормальному тиску через θ. Тоді одиниці вимірювання температури (градуси у різних шкалах) мають наступні значення:

$$°K = °C \quad \theta/100;\ °\mathrm{R} = \theta/80,\ °\mathrm{F} = \theta/180.$$

Будь-який інтервал температур Δt можна виразити у градусах цих шкал таким чином:

$$\Delta t(^oC) = \frac{\Delta t}{\Theta}100;$$

$$\Delta T(^oK) = \frac{\Delta t}{\Theta}100;$$

$$\Delta t(^oR) = \frac{\Delta t}{\Theta}80;$$

$$\Delta t(^oF) = \frac{\Delta t}{\Theta}180.$$

Звідки

$$\frac{\Delta t^oC}{5} = \frac{\Delta T^oK}{5} = \frac{\Delta t^oR}{4} = \frac{\Delta t^oF}{9}. \qquad (3.10)$$

Приймемо за початок вибраного температурного інтервалу Δt для

температурних шкал, які розглядаються, температуру танення льоду при нормальному тиску, тобто t_1=0°C, T_1=273,16K; t_1°R=0°; t_1°F=32°. Тому вибраний температурний інтервал для цих шкал буде дорівнювати: $\Delta t^oC = t^oC$, $\Delta T^oK = (T - 273{,}16)^oK$, $\Delta t^oR = t^oR$, $\Delta t^oF = (t - 32)^oF$. Тоді зв'язок (3.10) між температурними шкалами набуває вигляду:

$$\frac{t^oC}{5} = \frac{(T - 273{,}16)^oK}{5} \quad \frac{t^0R}{4} \quad \frac{(t - 32)^oF}{9}. \qquad (3.11)$$

Це співвідношення дозволяє переводити температуру із однієї шкали в іншу.

Ретельний аналіз температурних шкал на основі другого закону термодинаміки, як уже зазначалось, виконав Кельвін і довів існування термодинамічної температури, яка не залежить від роду температурного тіла і його властивостей, і що газотермічна шкала Кельвіна, яку ми вище розглянули, якраз і являється шкалою такої температури, яку він назвав абсолютною термодинамічною температурою.

На завершення зазначимо, що експериментальне вимірювання температури плавлення льоду при нормальному тиску відтворюється з меншою точністю, ніж температура так званої потрійної точки (температура рівноваги трьох фаз води: рідина-пара-лід). Тому у Міжнародній системі одиниць СІ температура визначається як термодинамічна температура, градус якої встановлюється так, щоб потрійна точка води мала температуру точно 273,16 К. По шкалі Цельсія ця температура становить 273,15 К, так що нульова точка цієї стоградусної шкали, яка відповідає температурі[3] танення льоду при тиску 1 *атм,* дорівнює 273,15 К.

Абсолютна термодинамічна шкала температур (шкала Кельвіна) застосовується у наукових дослідженнях при встановленні зв'язку між температурою й іншими фізичними величинами. Але у вжитку, в технічній і навіть у лабораторній практиці досить часто користуються стоградусною шкалою Цельсія. Температура, виміряна за шкалою Цельсія, позначається °C. Для температурних інтервалів, виміряних у градусах Цельсія або Кельвіна (*К*), застосовується також позначення *град,* яке входить в позначення комбінованих найменувань похідних одиниць.

На практиці безпосередні вимірювання температури за термодинамічною шкалою Кельвіна виявляються дуже складними. Для

[3] При розв'язуванні задач зазвичай відмінністю температури танення льоду і потрійної точки води (0,01°) нехтують, більш того – приймають ці температури рівними 273°C.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

цієї мети потрібно було б застосувати газовий термометр, переважно водневий або гелієвий, оскільки ці гази, в порівнянні з іншими, найбільшою мірою підкоряються законам ідеальних газів. Проте користування газовим термометром представляє великі практичні незручності. Тому для вимірювання температур використовують різні інші термометри, які, як правило, зберігають достатньо високу точність у відносно вузьких температурних інтервалах. Для градуювання таких термометрів було вибрано декілька постійних опорних точок, відтворення яких у лабораторних умовах не викликає великих труднощів. Одна із цих точок задається самим визначенням термодинамічної шкали - це потрійна точка води, якій приписана незмінна температура 273,16 К. Останні точки встановлені на основі можливо ретельніших вимірювань. Всі ці точки є температурами фазових переходів при нормальному тиску 1 *атм.* У якості таких прикладів реперних точок вибрані наступні точки:

- точка кипіння кисню - 182,97^{o}C;
- точка кипіння води - 100^{o}C;
- точка твердіння цинку - 419,505^{o}C;
- точка кипіння сірки - 444,6^{o}C;
- точка твердіння срібла - 960,8^{o}C;
- точка твердіння золота - 1063^{o}C.

Проградуйовані таким чином термометри мають так звану практичну шкалу температур і використовуються у техніці та практичній діяльності науково-дослідних лабораторій.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

РОЗДІЛ ІІ. ЗАКОНИ ТЕРМОДИНАМІКИ

В основі термодинамічного методу дослідження макроскопічних систем лежать три закони (начала) термодинаміки, які є узагальненням великої кількості дослідних фактів. Але не всі вони грають однакову роль в побудові термодинаміки як науки. Так, наприклад, третій закон термодинаміки відіграє суттєву роль в області низьких температур, а другий – має застосування лише для систем, у яких проявляється взаємне перетворення теплоти й роботи. На відміну від цих двох законів, перший закон термодинаміки є проявом універсального закону природи – закону збереження й перетворення енергії. Дія цього закону збереження обумовлена властивостями простору (опосередковано) та часу (явно), тому він відіграє виключно важливу роль у всьому природознавстві. Але, не дивлячись на різницю в широті меж застосування цих трьох законів, лише їх поєднання в єдиний метод, дозволяє розглядати термодинаміку як послідовну, внутрішньо не суперечливу, цілісну науку, яка має надзвичайно широкий спектр своїх застосувань. Вивчення цих законів почнемо із першого закону термодинаміки – закону збереження енергії стосовно теплових процесів.

§ 4. Закони збереження в фізиці

Завдання будь-якої науки полягає в пошуку загальних законів природи і пояснення з їх допомогою властивостей тіл та різних процесів, які з ними відбуваються. Такими законами, наприклад, для механіки є закони Ньютона. Однак детальний аналіз поведінки системи частинок, якими являються термодинамічні системи, за допомогою механічних рівнянь руху є настільки складним, що довести розв'язок до кінця не представляється можливим. А у тих випадках, коли закони діючих сил взагалі невідомі, такий підхід виявляється в принципі неможливим. Крім того, існує ряд задач, у яких детальний розгляд руху окремих частинок не є необхідним. При такому положенні природно виникає питання про те, чи немає яких-небудь загальних принципів чи законів, що являються наслідком законів руху або інших законів природи, які б дозволили інакше підійти до розв’язання таких задач і допомогли б, якоюсь мірою, обійти вказані труднощі.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Виявляється, що такі закони є. Це так звані ***закони збереження***, закони незмінності деяких фізичних величин. Пошуки величин, які залишаються постійними, являються у вищій мірі важливим напрямом наукових досліджень.

Наукове й методологічне значення законів збереження визначається їх винятковою загальністю та універсальністю. Вони діють як у фізиці мікросвіту, так і фізиці галактичних розмірів. На їх основі виконуються багато найважливіших технічних розрахунків. Із ними пов'язано введення в сучасну фізику цілого ряду фундаментальних ідей, які мають принципове значення. Закони збереження певною мірою служать критерієм істинності будь-якої фізичної теорії. У законах збереження відображається найважливіший діалектико-матеріалістичний принцип збереження матерії та її руху, взаємозв'язок і взаємоперетворюваність відомих форм руху матерії.

Закони збереження дозволяють зробити деякі висновки про характер поведінки фізичної системи навіть у тих випадках, коли для цієї системи інші закони невідомі.

Завдяки тій особливій ролі, яку грають закони збереження в процесі пізнання фізичних форм руху матерії, вони є найважливішим елементом сучасної наукової картини світу.

Закони збереження мають дуже різноманітний зміст і можливо ми ще не знаємо всіх їх функцій. Перш за все, відзначимо, що закони збереження володіють функцією заборони. На відміну від інших законів, вони не дають детальних вказівок на те, як повинен протікати той або інший процес. Але якщо виявиться, що якийсь процес суперечить законам збереження, то всі спроби здійснити його є безглуздими, оскільки такий процес неможливий.

Багато талановитих людей у різний час намагалися винайти «вічний двигун», який би виконував роботу, не витрачаючи енергію, що підводиться ззовні. Але всі «винаходи» терпіли невдачу: закон збереження енергії стверджує об'єктивну неможливість створення такого «вічного двигуна».

Закони фізики найчастіше мають вид законів зміни, а не постійності фізичних величин. Так, наприклад, другий закон Ньютона описує зміну імпульсу тіл у результаті дії сил на ці тіла і т.д. Закони збереження припускають існування фізичних величин, для яких характерна властивість не змінюватись у часі. Такими величинами для замкнутих систем є імпульс (кількість руху), момент імпульсу (момент кількості руху), енергія, електричний заряд. Окрім названих, існують закони збереження, справедливі лише для обмеженого класу фізичних систем і

явищ. Такими є численні закони збереження в теорії елементарних частинок. Кожен закон збереження можна розглядати як конкретний прояв загального абсолютного закону збереження матерії і руху.

Рівняння руху є рівняннями зміни фізичних величин у часі і просторі. Перед нашим уявним поглядом проходить нескінченна послідовність фізичних ситуацій. По суті, нас не цікавить якась одна ситуація в конкретний момент часу, яка не містить у собі руху, а цікавить саме послідовність ситуацій, через які здійснюється рух. При розгляді послідовності ситуацій нас цікавить не тільки те, чим вони відрізняються, але і те, що в них загальне і що в них зберігається. Закони збереження відповідають на питання про те, що в послідовності фізичних ситуацій, яка описується рівнянням процесу, залишається незмінним, постійним. Ясно, що фізична теорія повинна сформулювати цю постійність у вигляді постійності чисельних значень відповідних фізичних величин, тобто у вигляді законів збереження і вказати за яких умов дані фізичні величини зберігаються.

У механіці закони збереження в математичному плані зводяться до так званих інтегралів руху. Проте значення величин, що зберігаються, виходить за рамки механіки - вони грають найважливішу роль у всьому природознавстві. Фізичні величини, що зберігаються, є фундаментальними, а їх закони збереження - фундаментальними законами природи, які тісно пов’язані з властивостями простору та часу, а не є просто результатом математичної вправи з рівняннями механічного руху.

Як уже зазначалось, величинами, які мають властивість не змінюватися у часі, для замкнутих систем є імпульс (кількість руху), момент імпульсу (момент кількості руху), енергія та електричний заряд. У термодинаміці та молекулярній фізиці розглядаються макроскопічні системи, які не мають електричного заряду[4], причому систему відліку пов’язують із макроскопічною системою, яка є предметом вивчення. Тому імпульс, момент імпульсу та заряд таких систем завжди мають тривіальні (нульові) значення і закони збереження цих величин не відіграють суттєвого значення у термодинамічних процесах. На відміну від імпульсу та моменту імпульсу енергія системи, навіть коли система відліку пов’язана із самою термодинамічною системою, суттєво залежить як від зовнішніх параметрів, так і від стану самої системи. Тому закон збереження енергії термодинамічної системи – перший закон (начало)

[4] У теплових явищах, які розглядаються у молекулярній фізиці та термодинаміці, внутрішня будова атомів себе практично не проявляє і немає потреби брати до уваги позитивний заряд ядер і негативний заряд електронної оболонки атомів, які за величиною однакові.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

термодинаміки, та закон зміни цієї енергії має особливий статус, який є наслідком властивостей часу та простору. Але для того, щоб сформулювати цей закон потрібно дати термодинамічну трактовку трьом дуже важливим фізичним поняттям: внутрішня енергія, робота та кількість теплоти. Причому, на даному етапі вивчення фізики, це можна зробити лише на основі механіки. Тому достатньо детально розглянемо поняття роботи і енергії, які уже використовувались у механіці, вияснимо зв'язок збереження механічної енергії з властивостями простору та часу, узагальнимо одержані знання на випадок термодинамічних систем та процесів у них, і на базі цього введемо поняття внутрішньої енергії, кількості теплоти та роботи у термодинамічному процесі й дамо математичне формулювання законів термодинаміки.

§ 5. Робота, потенціальна й кінетична енергія

Розглянемо довільну механічну систему, тіла якої ми можемо вважати матеріальними точками (частинками). У загальному випадку частинки системи можуть взаємодіяти як між собою, так і з тілами, що не входять у дану систему.

Як вже наголошувалося, рух механічної системи повністю описується диференціальними рівняннями руху. Проте одержати загальний розв'язок такої системи рівнянь, можна тільки в не багатьох випадках (це випадок, так званої задачі двох тіл). Тому доводиться шукати шляхи описання руху системи, не пов'язані з безпосереднім інтегруванням рівнянь рухи. Для цієї мети вводяться нові фізичні величини (робота, кінетична й потенціальна енергія та ін.), аналіз яких дозволяє відносно просто з'ясувати деякі істотні особливості руху механічної системи без розв'язку складної математичної задачі – інтегрування рівнянь руху. Як буде показано нижче, робота відіграє дуже важливу роль і в термодинамічних процесах. Це пов'язано з тим, що при виконанні роботи в термодинамічному процесі суттєво змінюється стан системи.

Робота. Нехай матеріальна точка рухається вздовж кривої L і за деякий час dt переходить із точки A в точку B (див. рис. 2).

Нехай дуга AB буде настільки малою, що її довжина дорівнює модулю переміщення частинки: $dl \approx |d\vec{r}|$. Тоді, діюча на матеріальну

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

точку, сила на малому відрізку *dl* може вважатися постійною.

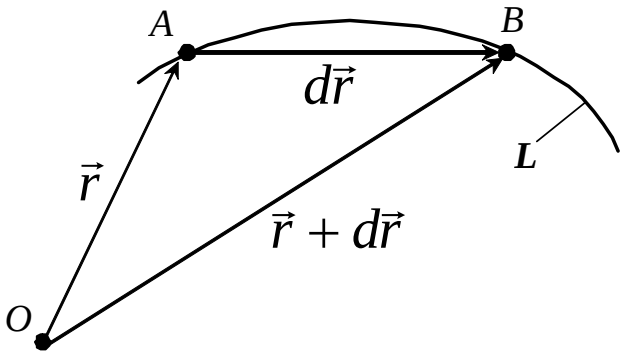


Рис. 2. До означення роботи

Введемо означення: роботою сили $\vec{F}$ на переміщенні $d\vec{r}$ називається величина, яка дорівнює скалярному добутку сили на переміщення:

$$\delta A = \vec{F} d\vec{r}\,, \tag{5.1}$$

або

$$\delta A = F_x dx + F_y dy + F_z dz\,. \tag{5.2}$$

Розділивши і помноживши праву частину (5.2) на проміжок часу, протягом якого діє сила, одержуємо:

$$\delta A = \left(F_x \upsilon_x + F_y \upsilon_y + F_z \upsilon_z\right) dt = \vec{F}\vec{\upsilon}\; dt\,. \tag{5.3}$$

Робота сили по переміщенню матеріальної точки вздовж всієї траєкторії очевидно буде дорівнювати сумі елементарних робіт (5.1):

$$A = \int_{r_1}^{r_2} \vec{F} d\vec{r} =$$

$$= \int_L F_x dx + F_y dy + F_z dz =$$

$$= \int_{t_1}^{t_2} \left(F_x \upsilon_x + F_y \upsilon_y + F_z \upsilon_z\right) dt\,. \tag{5.4}$$

Потенціальна енергія. Із математики відомо, що якщо інтеграли виду (5.4) не залежать від шляху інтегрування (траєкторії руху частинки), а залежать тільки від початкового і кінцевого положення матеріальної точки, то підінтегральний вираз в (5.4) є повним диференціалом (див. Доповнення І) деякої функції, яка залежить від змінних інтегрування (x, y, z, t). Тому можна записати

$$\delta A = \vec{F} d\vec{r} \quad d\Phi\,. \tag{5.5}$$

Функцію *Ф,* повний диференціал якої дорівнює елементарній роботі

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

сили, називають потенціальною функцією у даній точці силового поля. Величину, що відрізняється від потенціальної функції лише знаком, називають *потенціальною енергією* частинки

$$\Phi = -U\,. \tag{5.6}$$

Таким чином, якщо на задану частинку в кожній точці простору діє деяка сила (у цьому випадку говорять, що існує силове поле), то робота цієї сили на будь-якій ділянці траєкторії визначається виразами (5.4). Якщо ця робота не залежить від форми шляху, то таке силове поле можна характеризувати не тільки силою, що діє на матеріальну частинку (молекулу, атом) в будь-якій точці простору, але й потенціальною енергією. Потенціальна енергія – це скалярна фізична величина, що характеризує силове поле, зменшення якої при переході від однієї точки поля до іншої, чисельно дорівнює роботі, що здійснюється силами поля по переміщенню частинки між даними точками поля

$$dU = -\delta A. \tag{5.7}$$

Якщо ж робота залежить від форми шляху, то робота переміщення частинки між двома точками поля на кожному новому шляху відрізнятиметься від роботи на попередньому шляху. Отже, в цьому випадку підінтегральний вираз в (5.4) не є повним диференціалом і поняття потенціальної енергії для таких силових полів втрачає зміст.

Силові поля, у яких робота по переміщенню частинки не залежить від форми шляху, називаються ***потенціальними***, а сили ***консервативними***. Якщо ж, додатково, сили не залежать від часу, то силові поля називаються ***стаціонарними потенціальними полями*.**

Математичною ознакою потенціальності силового поля є рівність:

$$\oint_L \vec{F} d\vec{r} = 0\,. \tag{5.8}$$

Поверхні, що проходять через точки із рівною потенціальною енергією, називаються ***еквіпотенціальними***. З останнього виразу виходить, що напрям сили перпендикулярний до еквіпотенціальної поверхні.

Із визначення потенціальної енергії (5.7) і формули (5.1), силу можна виразити через потенціальну енергію:

$$\vec{F} = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}}\,. \tag{5.9}$$

Це означає, що три компоненти цієї сили визначаються як частинні

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

похідні від потенціальної енергії по координатах

$$F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad F_y = -\frac{\partial U}{\partial y}, \quad F_z = -\frac{\partial U}{\partial z}. \tag{5.10}$$

Невизначений інтеграл, значення якого витікає із (5.1,7),

$$U(x, y, z) = -\int \vec{F}(x, y, z)d\vec{r} + const \tag{5.11}$$

дає можливість виразити потенціальну енергію частинки в заданій точці простору через силу.

Із цього виразу видно, що потенціальна енергія частинки у заданій точці поля визначається з точністю до константи. Але якщо для однієї будь-якої точки простору ця постійна якимсь чином визначена (або довільно задана), то тоді й у всіх інших точках простору потенціальна енергія буде однозначно певною величиною.

Якщо в просторі є система *N* частинок, то сила, що діє на будь-яку з них, може бути обумовлена, як взаємодією точок системи, так і дією на дану матеріальну точку тіл, що не входять в систему. Тому потенціальну енергію системи можна представити двома доданками. Один із них U^i - обумовлений внутрішніми силами, інший - зовнішніми U^e:

$$U(\vec{r},t) = \sum_{a=1}^{N} U_a^e(\vec{r},t) + \frac{1}{2}\sum_{a\ 1}^{N}\ \sum_{j\ 1,\ j\neq a}^{N} U_{ja}^i(|\vec{r}_a - \vec{r}_j|). \tag{5.12}$$

Відмітимо, що потенціальна енергія взаємодії точок системи U^i не може явно залежати від часу через однорідність останнього. Залежність її від взаємної відстані обумовлена однорідністю і ізотропністю простору. Коефіцієнт 1/2 в другому доданку (5.12) необхідний, оскільки при підсумовуванні за двома індексами a і j від 1 до *N* взаємодія двох частинок враховуватиметься двічі. Слід також зазначити, що потенціальна енергія системи не взаємодіючих частинок у зовнішньому полі завжди являється адитивною величиною.

Кінетична енергія. Коли сила діє на тіло і тіло під дією цієї сили рухається, то точка прикладання сили переміщується. Будь-яке переміщення рухомого тіла є найпростішою формою руху матерії. Мірою величини цього руху є деякий запас енергії руху, його називають кінетичною енергією.

Величину кінетичної енергії (або енергії руху) тіла можна визначити за величиною роботи, яку необхідно виконати, щоб викликати даний рух тіла. Дійсно, нехай сила $\vec{F}$ діє на тіло маси *m* і викликає із стану спокою його рух зі швидкістю υ. Для одержання формули кінетичної енергії

частинки, запишемо другий закон Ньютона:

$$m\frac{d\vec{\upsilon}}{dt}=\vec{F}\,.$$

Помножимо обидві частини рівності на $d\vec{r}$ - переміщення частинки за час *dt*:

$$m\frac{d\vec{\upsilon}}{dt}d\vec{r}=\vec{F}d\vec{r}=\delta A\,. \qquad (5.13)$$

Права частина цього виразу, згідно з (5.1) дасть елементарну роботу цієї сили за час *dt.*

Скориставшись рівністю

$$d\vec{r}=\vec{\upsilon}dt\,,$$

вираз (5.13) можна переписати в наступному вигляді:

$$m\vec{\upsilon}d\vec{\upsilon}=\delta A\,. \qquad (5.14)$$

Скалярний добуток $\vec{\upsilon}d\vec{\upsilon}$ можна записати як повний диференціал:

$$\vec{\upsilon}d\vec{\upsilon}=\upsilon_x d\upsilon_x+\upsilon_y d\upsilon_y+\upsilon_z d\upsilon_z=\frac{1}{2}d\upsilon_x^2+\frac{1}{2}d\upsilon_y^2+\frac{1}{2}d\upsilon_z^2=$$

$$=\frac{1}{2}d(\upsilon_x^2+\upsilon_y^2+\upsilon_z^2)=\frac{1}{2}d\upsilon^2,$$

отже

$$\vec{\upsilon}d\vec{\upsilon}=\frac{1}{2}d\upsilon^2\,. \qquad (5.15)$$

Тому вираз (5.14) можна записати так:

$$\frac{1}{2}md\upsilon^2=\delta A\,. \qquad (5.16)$$

Проінтегруємо праву і ліву частину рівності при зростанні швидкості від нуля до $\vec{\upsilon}$:

$$\int_0^{\upsilon}d\left(\frac{1}{2}m\upsilon^2\right)=\int_1^2\delta A\rightarrow\frac{m\upsilon^2}{2}=A_{12}.$$

Таким чином, робота сили на всьому шляху, який тіло пройшло за час зростання його швидкості від нуля до значення υ, пішла на збільшення величини $\frac{m\upsilon^2}{2}$, яку й називають кінетичною енергією частинки

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$K = \frac{1}{2} m v^2 . \qquad (5.17)$$

Очевидно приріст кінетичної енергії частинки на деякому кінцевому переміщенні дорівнює алгебраїчній сумі робіт всіх сил, що діють на частинку на тому ж переміщенні:

$$K_2 - K_1 = A_{12} . \qquad (5.18)$$

Тому можна сказати, що приріст кінетичної енергії частинки дорівнює елементарній роботі результуючої $\vec{F}$ всіх сил, що діють на частинку. Якщо частинка знаходиться у деякому потенціальному полі, то на неї діє консервативна сила $\vec{F}_{кон}$ з боку цього потенційного поля. Крім того, на частинку можуть діяти й інші сили, що мають інше походження (сили в'язкого опору, тертя), їх називають сторонніми (або неконсервативними) силами $\vec{F}_{стор}$. Таким чином, результуюча всіх сил $\vec{F}$, що діє на частинку, може бути представлена у вигляді $\vec{F} = \vec{F}_{кон} + \vec{F}_{стор}$. Тоді відповідно, робота всіх цих сил йде на приріст кінетичної енергії частинки:

$$dK = \delta A_{кон} + \delta A_{стор} . \qquad (5.19)$$

Одержані вирази для однієї частинки легко можна узагальнити на випадок системи частинок. Це може бути будь-яке тіло, газ, або механізм та ін.

§ 6. Закон збереження енергії

Знову розглянемо довільну механічну систему. У цій системі діють внутрішні, як консервативні, так і неконсервативні сили $\vec{F}^i(\vec{r})$, а також зовнішні (у загальному випадку - нестаціонарні) сили $\vec{F}^e(\vec{r},t)$ (у неінерціальних системах відліку до зовнішніх сил слід додати сили інерції). Внутрішні консервативні сили залежать тільки від взаємного розташування частинок системи. Запишемо диференціальне рівняння руху a-тої частинки системи

$$m_a \frac{d\vec{v}_a}{dt} = \vec{F}_a^{\,e}(\vec{r},t) + \sum_{\substack{j=1 \\ a \neq j}}^{N} \vec{F}^{\,i}_{aj,кон}(\vec{r}_a - \vec{r}_j) + \vec{F}^{\,i}_{a,некон}(\vec{r}_a) ; \quad j=1, 2...N. \qquad (6.1)$$

Помножимо ліву і праву частину на $\vec{v}_a$ і скористаємося

співвідношенням (5.15):

$$m_a \frac{dv_a^2}{2dt} = \vec{v}_a \vec{F}^e(\vec{r}_a,t) + \sum_{\substack{j=1 \\ a\neq j}}^{N} \vec{v}_a \vec{F}^i_{кон}(\vec{r}_a - \vec{r}_j) + \vec{v}_a \vec{F}^i_{некон}(\vec{r}_a), \quad j=1,2.N. \quad (6.2)$$

Внутрішні і зовнішні консервативні сили можна виразити, згідно з (5.9), через відповідні внутрішню і зовнішню потенціальні енергії

$$\vec{F}^e(\vec{r}_a,t) = -\frac{\partial U^e(\vec{r}_a,t)}{\partial \vec{r}}; \quad \sum_{\substack{j=1 \\ a\neq j}}^{N} \vec{F}^i_{кон}(\vec{r}_a - \vec{r}_j) \quad -\frac{\partial U^i(\vec{r}_a)}{\partial \vec{r}_a}. \quad (6.3)$$

тоді

$$\frac{d}{dt}\frac{m_a v_a^2}{2} = -\frac{\partial U^t(\vec{r}_a,t)}{\partial \vec{r}}\vec{v}_a - \frac{\partial U^i(\vec{r}_a)}{\partial \vec{r}_a}\vec{v}_a + \vec{v}_a \vec{F}^i_{некон}(\vec{r}_a); \quad j=1, 2...N. \quad (6.4)$$

Підсумуємо всі рівняння (6.4) за всіма частинками системи від 1 до *N* і змінимо в лівій частині порядок підсумовування і диференціювання:

$$\frac{d}{dt}\sum_{a=1}^{N}\frac{m_a v_a^2}{2} = -\sum_{a\ 1}^{N}\frac{\partial U^e(\vec{r}_a,t)}{\partial \vec{r}_a}\vec{v}_a - \sum_{a\ 1=}^{N}\frac{\partial U^i(\vec{r}_a)}{\partial \vec{r}_a}\vec{v}_a + \sum_{a\ 1=}^{N}\vec{v}_a \vec{F}^i_{некон}(\vec{r}_a). \quad (6.5)$$

Сума в лівій частині цього рівняння є не що інше, як повна кінетична енергія системи

$$K = \sum_{a=1}^{N}\frac{m_a v_a^2}{2}. \quad (6.6)$$

Повна потенціальна енергія механічної системи складається з двох доданків (внутрішньої і зовнішньої), при цьому, внутрішня потенціальна енергія (енергія взаємодії частинок системи) через однорідність часу не може бути явною функцією часу, тому повну потенціальну енергію можна записати таким чином:

$$U(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N,t) = U^e(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N,t) + U^i(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N). \quad (6.7)$$

Повна похідна від цієї функції за часом дорівнює

$$\frac{dU(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N,t)}{dt} = \frac{\partial U(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N,t)}{\partial t} + \frac{\partial U(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N,t)}{\partial \vec{r}_1}\frac{\partial \vec{r}_1}{\partial t} + ... + \frac{\partial U(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N,t)}{\partial \vec{r}_N}\frac{\partial \vec{r}_N}{\partial t}$$

або компактно

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\partial U}{\partial t} + \sum_{a=1}^{N}\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_a}\vec{v}_a. \quad (6.8)$$

Підставляючи в цей вираз потенціальну енергію (6.7) і враховуючи що $\partial U^i / \partial t = 0$, одержуємо

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$\frac{dU}{dt}=\frac{\partial U^e}{\partial t}+\sum_{a=1}^{N}\frac{\partial U^e}{\partial \vec{r}_a}\vec{v}_a+\sum_{a=1}^{N}\frac{\partial U^i}{\partial \vec{r}_a}\vec{v}_a \qquad (6.9)$$

З урахуванням останньої рівності, а також виразу (6.6), рівняння (6.5) запишемо у такому вигляді

$$\frac{d}{dt}K=\frac{\partial U^e}{\partial t}-\frac{dU}{dt}+\sum_{a=1}^{N}\vec{v}_a\vec{F}^{\,i}_{некон}(\vec{r}_a)\,. \qquad (6.10)$$

Тоді елементарна зміна кінетичної енергії dK буде дорівнювати

$$dK=\frac{\partial U^e}{\partial t}dt-dU+\sum_{a=1}^{N}\vec{v}_a\vec{F}^{\,i}_{некон}(\vec{r}_a)dt\,. \qquad (6.11)$$

Останній доданок у правій частині цього рівняння є елементарною роботою неконсервативних сил

$$\delta A_{некон}=\sum_{a=1}^{N}\vec{v}_a\vec{F}^{\,i}_{некон}(\vec{r}_a)dt\,. \qquad (6.12)$$

Повною механічною енергією системи називається сума кінетичної і потенціальної енергій

$$E=K+U\,. \qquad (6.13)$$

В результаті маємо: елементарна зміна повної механічної енергій дорівнює

$$d(K+U)\quad\frac{\partial U^e}{\partial t}dt+\delta A_{некон}\,. \qquad (6.14)$$

Рівняння (6.14) є математичним записом теореми про зміну повної механічної енергії системи: Елементарна ***зміна повної механічної енергії дорівнює роботі неконсервативних сил плюс зміна потенціальної енергії системи у зовнішньому силовому полі, яка пов'язана зі зміною останньої у часі.***

Зокрема, якщо неконсервативні сили відсутні, то зміна повної механічної енергії буде обумовлена виключно не стаціонарністю зовнішнього силового поля

$$\frac{dE}{dt}=\frac{\partial U^e}{\partial t}\,.$$

Розглянемо тепер випадок, коли в системах діють тільки консервативні сили і зовнішнє поле стаціонарне, тобто

$$\delta A_{некон}=0 \text{ і } \frac{\partial U^e}{\partial t}=0\,,$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

тоді $dE = 0$ або

$$E = U + K = const\,. \qquad (6.15)$$

У результаті ми одержали закон збереження механічної енергії: ***за відсутності неконсервативних сил повна механічна енергія у ізольованих систем і замкнутих систем, що знаходяться у зовнішніх стаціонарних полях, є величина постійна. Цей закон являється явним наслідком однорідності часу і опосередкованим наслідком однорідності та ізотропності простору.***

Слід підкреслити, що якщо в механічних системах діють неконсервативні сили (сили тертя та опору), то повна механічна енергія системи тіл не зберігається

$$d\,(U + K) = \delta\, A_{некон}\,. \qquad (6.16)$$

Узагальнимо одержані висновки.

Будемо вважати механічну систему, яку ми розглядали, як термодинамічну, тобто будемо вважати, що ця система тіл складається з дуже великої кількості безструктурних частинок, які хаотично рухаються, зіштовхуються і взаємодіють між собою та оболонкою, за допомогою якої система виділена із навколишнього середовища. У такій системі динамічні закономірності, характерні для окремих частинок, у їх сукупному хаотичному русі, замінюються статистичними закономірностями. Властивості оболонки, за допомогою якої система виділяється із навколишнього середовища, можуть бути самими різноманітними. Розглянемо спочатку випадок, коли система має абсолютно жорсткі стінки (об'єм та інші зовнішні параметри системи не змінюється), зіткнення молекул системи зі стінками цієї оболонки носить абсолютно пружний характер і нехай кількість енергії, яка передається (в результаті зіткнень молекул системи зі стінками оболонки, чи опромінюванням) оболонці від системи, дорівнює кількості енергії, яка передається від оболонки до системи, тобто система і оболонка знаходяться в рівновазі між собою (це еквівалентне тому, що система не обмінюється з оболонкою і навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією). Така система, як уже зазначалось, називається ізольованою. На відміну від механічних систем тіл, у яких можлива дія неконсервативних сил (тертя, опору, внутрішнього тертя), у термодинамічній системі, що розглядається, відбувається лише взаємодія окремих структурних елементів (атомів, молекул) між собою та з молекулами оболонки і ця взаємодія має абсолютно потенціальний

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

характер, тобто на молекулярному рівні немає неконсервативних сил. Причому до цієї системи молекул, як системи матеріальних точок, можна застосувати всі висновки, які були одержані у попередньому параграфі. А це означає, що закон збереження повної механічної енергії (6.15), існування якого обумовлене властивостями часу та простору, справедливий для будь-якої ізольованої макроскопічної системи. Більш детальний аналіз показує, що це буде справедливо і для макроскопічних систем, структурні елементи яких (атоми, молекули та їх складові тощо) мають внутрішню структуру, яка може змінюватись в результаті взаємодії. Зміна структури і зв'язана з цим зміна енергії молекул (атомів тощо) відбувається таким чином, що збільшення енергії однієї із взаємодіючих частинок обов'язково компенсується зменшенням енергії іншої частинки, тобто ні на молекулярному, ні на субмолекулярному рівні немає неконсервативних сил.

Таким чином, глибоке осмислення питання про збереження механічної енергії, як наслідку властивостей простору та часу, приводить до висновку про існування в природі універсального закону збереження енергії: ***енергія ніколи не створюється і не знищується, вона може тільки переходити із однієї форми в іншу або обмінюватися між окремими частинами матерії.***

При розгляді енергії, в силу історичних причин, це поняття було розширено, введенням нових її форм. Крім кінетичної й потенціальної енергії, які в сумі дають повну механічну енергію, з'явилися також терміни: енергія електромагнітного поля, хімічна енергія, ядерна, теплова, внутрішня та ін. Ці терміни введені у фізику (а потім, як правило, з деяким викривленням перейшли в побут) із міркувань зручності – щоб самим терміном підкреслити форму руху матерії, які в конкретному випадку розглядається. В дійсності в природі енергія різних видів руху матерії (механічного, теплового, хімічного, ядерного, електромагнітного тощо) в будь-якій її формі (частинки чи поля) – це енергія руху (кінетична енергія) і енергія взаємодії (потенціальна енергія), яка в сумі, в силу однорідності часу, у замкнутій системі не змінюється з часом.

В термодинаміці (і в статистичній фізиці) закон збереження енергії формулюється в термінах, які пов'язані із специфікою процесів, що вивчаються цими науками. Цими термінами є робота в термодинамічному процесі, внутрішня енергія та кількість теплоти. Що ж до поняття теплової енергії, яке також часто зустрічається у навчальних посібниках і особливо в науково-популярній літературі та побуті, то воно, в загальному випадку, не має фізичного змісту.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

§ 7. Перший закон термодинаміки

Закон збереження енергії має загальний характер. Він справедливий для всіх без виключення процесів, що відбуваються в природі і є найбільш загальним критерієм правильності будь-якої теорії. Повна кількість енергії в ізольованій системі тіл і полів завжди залишається постійною, енергія лише може переходити із однієї форми в іншу. Цей факт є проявом збереження матерії і її руху і, як уже наголошувалось, обумовлений властивостями простору (опосередковано) та часу (явно). Перший закон термодинаміки є проявом цього універсального закону природи застосованого до теплових процесів. Для того щоб сформулювати даний закон потрібно дати термодинамічну трактовку трьом дуже важливим фізичним поняттям: внутрішня енергія, робота в термодинамічному процесі та кількість теплоти. Причому, на даному етапі вивчення фізики, це можна зробити лише на основі механіки, зробивши при цьому відповідні узагальнення.

§ 7.1. Робота в термодинамічному процесі, внутрішня енергія та кількість теплоти

А) Робота у термодинамічному процесі. Поняття про фізичну величину «робота» вводиться в механіці. Саме робота відіграє дуже важливу роль у зміні механічного стану тіл і являється єдиним чинником зміни їх енергії. Як буде показано нижче, робота відіграє дуже важливу роль і в термодинамічних процесах. Це пов'язано з тим, що при виконанні роботи в термодинамічному процесі суттєво змінюється стан системи.

Будемо розглядати згадану вище (§ 6) механічну систему як термодинамічну систему, тобто будемо вважати, що ця система складається з дуже великої кількості частинок і знаходиться в термодинамічній рівновазі. Термодинамічний стан такої системи характеризується невеликим числом параметрів, які можна виміряти експериментально. Для простої системи, якою є довільна газова система, стан повністю задається трьома параметрами: тиском,

об’ємом і температурою. Виділимо на поверхні системи елемент площі $d\vec{S}$. На цей елемент (рис. 3, *а*) діє сила тиску $\vec{F} = pd\vec{S}$. Якщо під дією цієї сили вибраний елемент площі рухається, то на переміщені $d\vec{r}$ виконується робота

$$\delta A = \vec{F}d\vec{r} = pd\vec{S}d\vec{r} = pdV,$$

де *p* - тиск, $dV = d\vec{S}d\vec{r}$ - зміна об’єму системи після переміщення вибраного елемента площі $d\vec{S}$ на $d\vec{r}$.

Одержаний результат становиться очевидним, якщо термодинамічна система має просту геометричну форму, наприклад, газ у циліндрі (рис. 3, б). Нехай під дією сили тиску (*pdS*) газу поршень піднявся не нескінченно малу висоту *dh.*

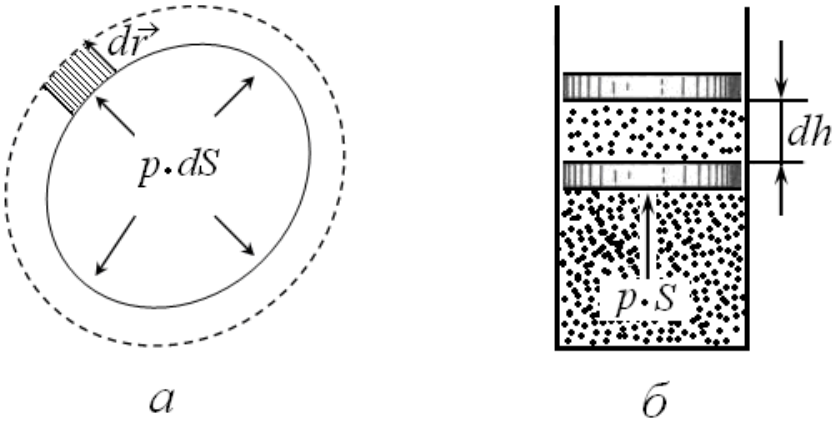


Рис. 3. До означення роботи при зміні об’єму системи

Виконана при цьому робота дійсно виразиться через збільшення об’єму і буде дорівнювати

$$\delta A = \vec{F}d\vec{r} = pdS \cdot dh = pdV.$$

Якщо поршень здійснить переміщення скінченої величини, то, очевидно, загальна робота буде дорівнювати алгебраїчній сумі робіт нескінченно малих переміщень. Таким чином, робота термодинамічної системи при зміні об’єму виразиться формулами:

$$\delta A = pdV,$$
$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV \qquad (7.1)$$

Оскільки тиск, за означенням є додатною величиною, то знак

[5] У фізичних дослідженнях часто дуже зручно вводити вектор – елемент площі $d\vec{S}$, який чисельно дорівнює площі виділеної ділянки, і напрямлений вздовж зовнішньої нормалі (перпендикуляру) до цієї ділянки.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

роботи визначається знаком зміни об'єму (*dV*). Таким чином, якщо об'єм збільшується, то термодинамічна робота додатна і – навпаки.

У розглянутому випадку робота (7.1) виконується при зміні єдиного для даної системи зовнішнього параметру – об'єму. Але зовнішнім параметром може бути, наприклад, напруженість електричного поля, чи індукція магнітного поля, під дією яких речовина могла змінювати електричні або магнітні властивості. У цих випадках робота термодинамічної системи також буде виражатись через зміну відповідних зовнішніх параметрів[6].

Оскільки тиск, об'єм та температура пов'язані рівнянням стану[7] $f = f(p,V,T) = 0$, то тиск можна виразити із рівняння стану $p = p(V,T)$. Цю залежність схематично можна зобразити у вигляді деякої кривої (рис. 4, а). Тому робота (7.1), з урахуванням залежності $p = p(V,T)$, виразиться формулою

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V,T)dV \ . \qquad (7.2)$$

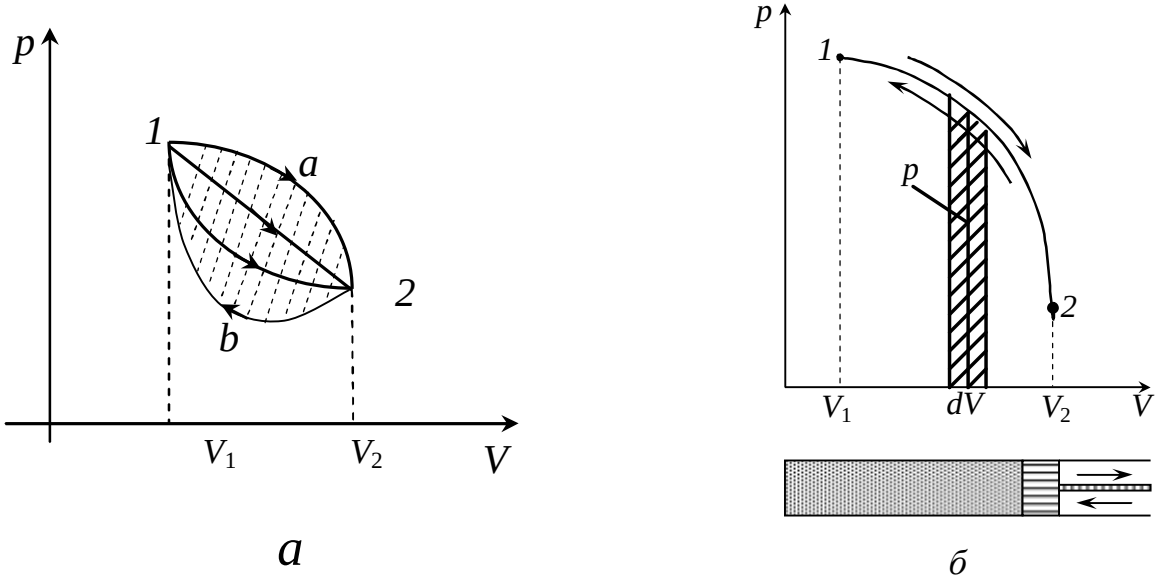
Із формули (7.2), а також із рис. 4,*а* видно, що робота при термодинамічному процесі чисельно дорівнює площі $\int_{V_1}^{V_2} pdV$ криволінійної трапеції під кривою, яка графічно зображує процес (якщо використовувати координати *p,V*), і буде суттєво залежати від виду процесу (шляху інтегрування). Із рисунка 4 також видно, що:

---

[6] Елементарна робота при зміні електричного поля в діелектрику та робота по його поляризації розраховуються відповідно за формулами: $\delta A = -\vec{E}d\vec{D}$ і $\delta A = -\vec{E}d\vec{P}$ ($\vec{E},\vec{D},\vec{P}$ - вектори напруженості і індукції електричного поля та вектор поляризації діелектрика. Аналогічно розраховується елементарна робота зміни магнітного поля в магнетиках та робота по намагніченню магнетика: $\delta A = -\vec{H}d\vec{B}$ і $\delta A = -\vec{H}d\vec{M}$ ($\vec{H},\vec{B},\vec{M}$ вектори напруженості і індукції магнітного поля та вектор намагнічення магнетика). Елементарна робота при зміні площі поверхні рідини визначається формулою $\delta A = -\sigma dS$ (σ - коефіцієнт поверхневого натягу і dS - приріст площі).

[7] У рамках термодинаміки теоретично одержати рівняння стану будь-якої системи неможливо. Його можна одержати лише емпіричних шляхом, або використати результати статистичного методу. Для ідеального газу рівняння стану - це рівняння Менделєєва-Клапейрона $pV = \nu RT$.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com



а *б*

Рис. 4. Залежність площі (роботи) від виду процесу

а) - у загальному випадку, робота, яка виконується системою при переході зі стану (1) у стан (2) не дорівнює роботі при зворотному переході $(2) \to (1)$ (див. рис. 4,*а* криві 1-*а*-2 і 2–*b*-1);

б) – робота при зворотному переході $(2) \to (1)$ від'ємна (тому що об'єм системи зменшується);

в) – робота при круговому процесі (у подальшому будемо називати - циклічний процес, або просто - цикл) чисельно дорівнює площі, яка обмежується кривою циклічного процесу (рис. 4,*а* крива 1-*а*-2–*b*-1;

г) – робота циклу, який відбувається за рухом годинникової стрілки – додатна і навпаки. На цьому ґрунтується робота всіх теплових та холодильних машин. Якщо ж система повертається у початковий стан по тому ж шляху, що і при прямому процесі (рис. 4.*б*), то сумарна робота буде дорівнювати нулю, тобто такий циклічний процес не має ні практичного, ні теоретичного інтересу.

У зв'язку з тим, що площа під кривою процесу в координатах (*pV*) має фізичний зміст – вона чисельно дорівнює роботі в даному процесі, використання координат (*pV*) у багатьох випадках має переваги над системою (*pT*) чи (*TV*).

Як відомо із математики, якщо криволінійний інтеграл виду (7.1.2) залежить від шляху інтегрування, то підінтегральний вираз не являється повним диференціалом (див. Додаток І). Таким чином, приходимо до висновку, що у загальному випадку робота системи в термодинамічному, являється функцією процесу і нескінченно мале її значення δA не являється повним диференціалом (тому із самого початку ми використали позначення нескінченно малої роботи δA, а не dA). У подальшому ми

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

з'ясуємо, що є окремі випадки, коли елементарну роботу термодинамічної системи можна розглядати як повний диференціал: $\delta A = dA$.

Таким чином, розглядаючи роботу термодинамічної системи, можна підсумувати, що при виконанні роботи того чи іншого виду (зміна об'єму, зміна електричного чи магнітного поля в речовині тощо) відбувається зміна параметрів системи і робота, в загальному випадку, є функцією процесу. Результат виконання роботи при термодинамічному процесі приводить до суттєвої зміни стану системи. Ці зміни будуть детально обговорюватись нижче.

Б) Внутрішня енергія. Перш за все зазначимо, що у рамках термодинаміки не можна розкрити зміст поняття внутрішньої енергії. Якщо не мати на увазі внутрішню будову речовини, то під внутрішньою енергією потрібно розуміти просто здатність системи виконувати роботу. Таке означення не розкриває фізичний зміст зміни внутрішньої енергії в термодинамічному процесі і не дозволяє аналізувати механізм протікання того, чи іншого процесу. Тому введемо означення внутрішньої енергії з урахуванням знань про атомно-молекулярну будову речовини.

Внутрішня енергія макроскопічної системи (*E*) - це сукупність усіх видів енергії, якими володіє система, за виключенням кінетичної енергії, пов'язаної з рухом системи, як цілого (тобто систему відліку завжди зв'язуємо з даною макроскопічною системою). У внутрішню енергію входить: кінетична й потенціальна енергія молекул, кінетична й потенціальна енергія структурних елементів молекул (атомів, структурних елементів атомів – електронів, ядер та їх структурних елементів), енергія полів, які існують у системі тощо.

Слід зазначити, що у багатьох навчальних посібниках з термодинаміки у склад внутрішньої енергії не вводять не тільки кінетичну енергію системи, як цілого, але й потенціальну енергію у зовнішніх силових полях. Такими полями, як відомо, являються гравітаційне поле Землі та електромагнітне поле.

Електромагнітне поле може діяти на структурні елементи термодинамічної системи завдяки тому що в їх складі є заряджені частинки (електрони – в електронній оболонці атомів і протони – в ядрі атомів). Електромагнітне поле має дві складові: електричну і магнітну. У випадку, коли ці складові не залежать від часу, їх можна розглядати як незалежні. Під дією електричної складової поля речовина може поляризуватись, а під дією магнітної – намагнічуватись. При цьому окремі молекули (атоми) у

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

стані статистичної рівноваги, мають мінімальну потенціальну енергію[8]. Якщо такі речовини знаходяться в жорсткій адіабатній оболонці (відсутній теплообмін та обмін речовиною з навколишнім середовищем і робота не виконується за рахунок зміни об'єму), то при зникненні зовнішнього електричного чи магнітного поля, внаслідок теплового руху і взаємодії молекул, потенціальна енергія (за рахунок кінетичної) збільшиться і температура повинна знизитись. На цьому, до речі, ґрунтується один із ефективних способів одержання наднизьких температур (адіабатичне розмагнічування парамагнетиків). Таким чином, та енергія, якою володіла система у зовнішньому стаціонарному електричному чи магнітному полі, після їх „виключення", в зв'язку з дією закону збереження енергії, дорівнює тій енергії, яку має система після „виключення" поля, і являє собою внутрішню енергію. І тільки у випадку ідеального газу, коли внутрішньою структурою нехтують, потенціальну енергію в електромагнітному полі у внутрішню енергію можна не включати.

Дещо по-іншому виглядає ситуація, коли термодинамічна система перебуває у зовнішньому гравітаційному полі Землі, яке завжди можна вважати стаціонарним. Нехай у якості термодинамічної системи розглядається ідеальний газ, абсолютно тверде тіло або абсолютно нестискувана рідина, що мають плоску нижню поверхню, якою вони опирається на горизонтальну поверхню (підставку). Зрозуміло, що ця горизонтальна підставка – не входить у систему, яка розглядається. Під дією гравітаційної сили Землі всі молекули притягуються до Землі, але вони урівноважуються абсолютно пружними силами міжмолекулярної взаємодії. Це буде вірним і у випадку, коли гравітаційне поле буде неоднорідним. Тому внутрішня енергія ідеального газу, абсолютно твердого тіла, чи абсолютно нестискуваної рідини, не зміниться, якщо гравітаційне поле зникне, чи знову з'явиться. Таким чином, у цих випадках внутрішня енергія не залежить від існування (чи відсутності) зовнішнього гравітаційного поля.

Розглянемо тепер реальне тверде тіло, рідину чи газ у гравітаційному полі. Під дією гравітаційного поля всі молекули дещо змістяться вниз (за напрямом дії гравітаційної сили). Молекули нижніх

[8] Використовуючи законів електродинаміки, можна довести, що в електричному полі в діелектриках (речовинах, які не проводять електричний струм) відбувається така внутрішня перебудова атомів (чи молекул), в результаті якої ці речовини самі стають джерелом електричного поля – поляризуються. В магнітному полі спостерігається аналогічна ситуація – речовини намагнічуються. Формули для роботи, яка виконується при зміні зовнішнього параметра – електричного (або магнітного) поля, наведена раніше - на сторінці 42.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

шарів, очевидно, будуть розташовані з більшою густиною, ніж молекули верхніх шарів, тобто буде спостерігатись їх пружна деформація. Тому енергія їх міжмолекулярної взаємодії збільшиться. Якщо раптово напруженість зовнішнього гравітаційного поля зменшиться до нуля (наприклад зникне підставка і система буде в невагомості), то за більш-менш короткий проміжок часу (час релаксації) середня відстань між молекулами всіх шарів стане однаковою і накопичена потенціальна енергія перейде в кінетичну, тобто температура повинна збільшитись[9]. Таким чином, наявність гравітаційного поля збільшує внутрішню енергію реальних тіл і тільки у випадку ідеального газу, абсолютно твердого тіла та абсолютно нестискуваної рідини у внутрішню енергію можна не включати потенціальну енергію системи у зовнішньому гравітаційному полі. Із сказаного ясно, що виключення потенціальної енергії структурних елементів (атомів, молекул та ін.) системи, якою вони володіють у зовнішніх полях, можливе лише у випадку коли не відбувається зміна внутрішньої будови під дією цих полів.

У деяких випадках, які вивчає термодинаміка й молекулярна фізика, істотну роль відіграє лише кінетична й потенціальна енергія молекул чи атомів речовини. Тому в цих випадках під поняттям внутрішньої енергії наближено можна розуміти суму кінетичної й потенціальної енергії всіх молекул чи атомів системи. Це справедливо для ідеального і частково реального газу - при відсутності зміни внутрішньої структури молекул і, тим більше, - їх іонізації.

Із означення внутрішньої енергії і закону збереження енергії витікає, що, на відміну від макроскопічної роботи при термодинамічному процесі, внутрішня енергія системи є функцією стану, а не функцією процесу. Іншими словами можна сказати - даному стану термодинамічної системи відповідає певне значення внутрішньої енергії. Якби це було не так, то ми б зіткнулись із порушенням закону збереження енергії. Дійсно, припустимо зворотне – даному стану термодинамічної системи відповідають два різні значення внутрішньої енергії. Тоді можна надати можливість системі здійснити круговий процес (цикл), результатом якого буде деяка додатна робота, при цьому система повернеться у початковий стан. Ясно, що таких циклів можна здійснити безліч. Таким чином, без зміни стану системи будемо мати роботу, яка, в свою чергу, може бути затрачена на збільшення енергії якоїсь іншої системи, тобто буде порушення закону збереження енергії. Це протиріччя говорить про те, що наше припущення

[9] Зміниться також положення центру інерції.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

не вірне. Таким чином - даному стану системи дійсно відповідає цілком певне значення внутрішньої енергії.

Якщо стан системи зазнає нескінченно малих змін, то цьому відповідає нескінченно мала зміна внутрішньої енергії (*dE*). Причому, ця зміна внутрішньої енергії *dE* являється повним диференціалом. Оскільки при виконанні циклічного процесу система повертається у початковий стан і внутрішня енергія системи не зміниться, то при такому круговому процесі

$$\oint_L dE = 0. \qquad (7.3)$$

Говорячи про внутрішню енергію, слід завжди мати на увазі, що, незважаючи на те, що до її складу входить потенціальна енергія взаємодії окремих структурних елементів між собою, яка не має адитивних властивостей, внутрішню енергію термодинамічної системи з великою точністю можна розглядати як адитивну величину, тобто внутрішня енергія макроскопічної системи дорівнює сумі внутрішніх енергій її окремих макроскопічних частин. Пояснюється це тим, що взаємодія окремих макроскопічних частин системи відбувається завдяки молекулам, які перебувають у дуже тонкому шарі речовини, який розділяє ці частини. А цих молекул дуже мало у порівнянні із загальним числом молекул макроскопічних частин системи. Тому енергією взаємодії молекул граничного шару, який відокремлює макроскопічні частини системи, практично завжди можна знехтувати. Виключенням являється випадок явищ поверхневого натягу, тому що самі поверхневі явища обумовлені цією поверхневою енергією.

Як раніше зазначалось, для будь-якої ізольованої системи, або закритої системи, яка знаходиться у зовнішніх стаціонарних полях, внаслідок властивостей часу та простору, справедливий закон збереження енергії. Оскільки у системі відліку, пов’язаній із макроскопічною системою, в поняття „внутрішня енергія” включаються всі види енергії (руху і взаємодії) всіх можливих частинок системи, то внутрішня енергія ізольованої системи, яка знаходиться у зовнішніх стаціонарних полях, повинна зберігатись, тобто для таких систем справедливий закон збереження внутрішньої енергії. Наголосимо ще раз, що це пов’язано із властивостями простору та часу. Якщо ж система не ізольована, то, очевидно, можливі зміни внутрішньої енергії. Таким чином, нам потрібно знайти причини зміни внутрішньої енергії не ізольованої термодинамічної системи і записати закон збереження та перетворення її енергії у специфічних для термодинаміки термінах. Один із чинників, який призводить до зміни стану термодинамічної системи, а

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

значить і до зміни внутрішньої енергії, є робота (у загальному випадку – зміна зовнішніх параметрів) в термодинамічному процесі. Причому, у випадку коли система знаходиться у адіабатичній оболонці, робота являється єдиною можливою причиною зміни внутрішньої енергії.

Із означення внутрішньої енергії витікає, що вона включає в себе кінетичну й потенціальну енергію всіх частинок системи (і їх складових). Кінетична енергія руху частинок (атомів, молекул) залежить від температури, а потенціальна – від їх взаємного розташування. Тому внутрішня енергія являється функцією температури і конфігурації частинок системи. Остання – залежить від зовнішніх параметрів. Для простої системи єдиним зовнішнім параметром являється об'єм. Тому можна вважати, що для таких систем внутрішня енергія являється функцією об'єму та температури $E = \mathrm{E}(\mathrm{V},\mathrm{T})$. Такого виду рівняння називають калоричним рівнянням стану. Як раніше зазначалось, рівняння $\mathrm{f}(p,V,T) = 0$, яким зв'язані параметри стану, називається рівнянням стану, точніше – термічним рівнянням стану. Але у тих випадках, коли це не призводить до непорозуміння, слово „термічне" опускають. У подальшому ми знайдемо зв'язок між термічним та калоричним рівняннями стану.

<u>В) Кількість теплоти.</u> Якщо система знаходиться в адіабатичній оболонці, то змінити стан системи і її внутрішню енергію (внутрішня енергія – є функцією стану) можливо, як уже відзначалось, лише єдиним способом – виконанням макроскопічної роботи (зміною зовнішніх параметрів: об'єму, напруженості зовнішніх полів тощо). Але якщо адіабатичної оболонки немає, то внутрішню енергію системи можна змінити і без виконання роботи. Дійсно, повсякденний досвід показує, що стан води, наприклад у чайнику, можна змінити шляхом нагрівання на газовій горілці, чи (в загальному випадку) привівши в контакт з тілом, яке має більш високу (чи низьку) температуру. Нагрівання, тобто зміну стану системи (внутрішньої енергії), можна здійснити і шляхом опромінювання. В усіх цих випадках не виконується макроскопічна робота (якщо не змінюється об'єм системи та характеристики зовнішнього силового поля). У силу історичних причин, процес зміни внутрішньої енергії (опромінюванням, чи при безпосередньому контакті тіл з різною температурою – теплопровідністю), який не супроводжується виконанням макроскопічної роботи, називається теплообміном, а кількість енергії, яка передається при цьому від навколишнього середовища до системи (чи навпаки) називається кількістю теплоти (Q).

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Теплота, як і робота, не є видами енергії, яка може бути накопичена в системі. Теплота і робота є формами, у вигляді яких енергія може бути сприйнята (одержана) системою або, навпаки, віддана системою. Можна також сказати, що теплота, як і робота, є енергією в переході від системи до навколишнього середовища, або від навколишнього середовища до системи.

Таким чином, слід розрізняти енергію, яка може бути накопичена в системі (внутрішня енергія), і енергію, яка виявляється у процесі переходу від однієї системи до іншої (робота і теплота).

Найголовнішою особливістю енергії, що накопичується в системі (внутрішньої енергії), є те, що вона є функцією стану.

Енергія в переході (робота і теплота) має всі атрибути накопиченої енергії, окрім одного: вона не є функцією стану. Теплота і робота залежать від шляху перетворення системи і не є функціями стану подібно до внутрішньої енергії.

Отже, існують дві форми передачі енергії: робота (макрофізична форма) і теплота (мікрофізична форма). Ці дві форми еквівалентні у тому розумінні, що обидві вони вимірюються в одиницях енергії (або роботи) і завдяки їм змінюється внутрішня енергія систем, але вони термодинамічно нерівноцінні, оскільки робота може бути безпосередньо використана для поповнення запасу будь-якого виду енергії (за рахунок виконання роботи може збільшуватись, наприклад кінетична енергія деякого тіла, як цілого), а теплота безпосередньо, тобто без проміжного перетворення в роботу, може бути направлена на поповнення запасу тільки внутрішньої енергії тіла. Робота являється формою передачі енергії направленого руху (наприклад, рухається поршень). При теплопередачі теж виконується робота – частинки більш гарячого тіла в процесі зіткнень з частинками менш нагрітого тіла виконують роботу і в результаті передають їм свою енергію. Однак ці взаємодії мають абсолютно хаотичний характер. Саме тому мікроскопічна робота, яка виконується при передачі тепла термодинамічно не рівноцінна макроскопічній роботі. Як виясниться при аналізі другого закону термодинаміки, ця відмінність проявиться у тому, що робота системи може повністю перетворитись у якийсь вид енергії. Наприклад, механічна робота падаючої води заставляє крутитись вал турбіни, який пов’язаний з валом електричного генератора, і в результаті робота падаючої води перетворюється у електричну енергію. Але кількість теплоти, яка передається системі (без виконання роботи) може йти тільки на збільшення її внутрішньої енергії.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

З поняттям кількості теплоти, як формою зміни внутрішньої енергії, тісно пов'язана характеристика здатності системи (тіла, речовини) нагріватись при наданні їм теплоти – теплоємність.

Теплоємністю системи називається фізична величина, що чисельно дорівнює кількості теплоти, яку необхідно надати системі, щоб змінити її температуру на один градус:

$$c = \frac{dQ}{dT}. \tag{7.4}$$

Більш детальною характеристикою є теплоємність віднесена до одиниці маси чи - до одного моля речовини. Це відповідно питома (c^m) й молярна (c^ν) теплоємності, тобто питома (молярна) теплоємність - це фізична величина, яка дорівнює кількості теплоти, яка необхідна для того, щоб змінити температуру одиниці маси (1моля) речовини на один градус:

$$c^m = \frac{1}{M}\frac{dQ}{dT}, \tag{7.5}$$

$$c^\nu = \frac{1}{\nu}\frac{dQ}{dT}, \tag{7.6}$$

M – маса речовини (всієї системи), ν - кількість молів.

Оскільки надалі буде використовуватися, в основному, лише молярна теплоємність, то верхній індекс (ν) писати не будемо.

На відміну від конденсованих систем, нагрівання газів, як показує дослід, істотно залежить не тільки від їх індивідуальних властивостей, але і від умов нагрівання. Тобто теплоємність, як і робота, залежить від виду процесу. Тому молярну теплоємність для газів потрібно вводити у такий спосіб:

$$c_\chi = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_\chi \tag{7.7}$$

де індекс (χ) означає вид процесу. Найбільш часто ми будемо використовувати значення теплоємності при постійному об'ємі:

$$c_V = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V \tag{7.8}$$

і постійному тиску:

$$c_P = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P. \tag{7.9}$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

У зв'язку із заміною позначення повної похідної $\left(\frac{d}{dT}\right)$ у виразах (7.5,6) на позначення частинної похідної $\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{\chi}$ із нижнім індексом у виразах (7.7-9) зазначимо наступне. Макростан системи вважається заданим, якщо відомі всі макроскопічні параметри. При зміні одного із параметрів (відбувається термодинамічний процес) змінюються й інші параметри. Отже, параметри стану не незалежні – вони пов'язані деякою аналітичною залежністю, яку в термодинаміці прийнято називати термічним рівнянням стану. Наприклад, у випадку ідеального газу таким рівнянням є рівняння Менделєєва-Клапейрона, яке зв'язує три параметри стану (*p, V, T*). Оскільки ці три параметри зв'язані вказаним рівнянням, незалежними є лише два з них. Це означає, що для визначення стану такої системи можна вибрати довільну комбінацію незалежних параметрів (p,*V*; *V,T* або *p,T*), які, в сукупності з рівнянням Менделєєва-Клапейрона, визначають будь-який стан ідеального газу. Оскільки вибір незалежних параметрів є довільним, в термодинаміці прийнято писати частинні похідні, вказуючи нижнім індексом, які величини при цьому фіксуються. Це виявляється абсолютно необхідним, оскільки позначення частинної похідної, наприклад $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)$, в залежності від вибору незалежних параметрів, дає абсолютно різні фізичні величини. Дійсно, при фіксованому тиску – це буде теплоємність при постійному тиску, а при фіксованому об'ємі – теплоємність при постійному об'ємі, які, як буде показано нижче, суттєво відрізняються. Тому у виразах (7.7-9) і використано знак частинної похідної $\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)$ від кількості теплоти з нижнім індексом, який підкреслює фіксований параметр (див. Додаток 1).

У загальному випадку, молярна теплоємність речовин в тій чи іншій мірі залежить від температури. Тому кількість теплоти, яка надається системі, в тому чи іншому процесі, може бути розрахована, якщо відома температурна залежність теплоємності $c = c(T)$. Тоді шукана кількість теплоти виразиться наступним чином:

$$\mathrm{Q}_{\chi} = \nu \int_{T_1}^{T_2} \mathrm{c}_{\chi}(\mathrm{T}) dT \,. \qquad (7.10)$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

У простому випадку, коли залежністю теплоємності від температури можна знехтувати, кількість теплоти, яка надається системі, чи навпаки – віддається системою навколишньому середовищу, буде дорівнювати:

$$Q_\chi = \nu c_\chi (T_2 - T_1). \qquad (7.11)$$

Аналізуючи цей вираз, потрібно пам'ятати, що молярна теплоємність c_χ залежить від виду процесу, тому й кількість теплоти, незважаючи на те, що вона виражається через початкову і кінцеву температуру, є функцією процесу.

Для визначеності будемо вважати, що тепло, яке надається системі, має додатній знак, і навпаки. Слід також завжди пам'ятати, що кількість теплоти, як і робота, у загальному випадку, є функцією процесу, а не функцією стану. Тому для нескінченно малої кількості теплоти потрібно використовувати позначення (δQ), підкреслюючи цим позначенням те, що нескінченно мала кількість теплоти не являється повним диференціалом. Але у попередніх виразах і в подальшому, з метою одноманітності, використано позначення (dQ).

У подальшому, з цією ж метою, ми для нескінченно малої роботи і кількості теплоти завжди будемо використовувати позначення (dA) і (dQ), пам'ятаючи при цьому, що лише в окремих випадках, які будуть проаналізовані у наступному параграфі, нескінченно малу роботу і нескінченно малу кількість теплоти, можна розглядати, як повний диференціал.

§ 7.2. Короткий історичний нарис про відкриття першого закону термодинаміки

Перший закон термодинаміки (його часто називають – перше начало термодинаміки) у сучасному його розумінні остаточно утвердився в науці і став основою її формування більше ніж півтори століття тому.

Встановлення закону збереження та перетворення енергій, як загального закону природи, явилось етапним моментом в історії пізнання світу і зіграло фундаментальну роль не лише при формуванні теоретичного апарату всієї сучасної фізики, але й при встановленні матеріалістичного світогляду в природознавстві та філософії.

Почалося ж це визнання з проблеми визначення механічного

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

еквівалента теплоти[10], яка з'явилася у першій половині XIX століття і являлась ключовою у розумінні універсальності поняття енергії в механіці та теплотехніці. Вирішення цієї проблеми пов'язують із роботами Майєра (1842), Джоуля (1843) та Гельмгольца (1847). Саме їм звичайно і приписується авторство відкриття першого закону термодинаміки.

Навряд чи варто приводити тут словесні формулювання першого закону термодинаміки, дані Майєром, Джоулем та Гельмгольцем, оскільки їх довелося б перекладати на сучасну наукову мову. Так термін «енергія» (замість загально прийнятого на той час терміна «рушійна сила») був введений у науковий світ видатним англійським теплотехніком Ренкіним лише у 1853 р. Диференціальний вираз першого закону термодинаміки для систем із незмінною кількістю частинок було також вперше використано Ренкіним (1849), а потім уже Клаузіусом у 1850-і роки. Термін «внутрішня енергія» почали використовувати Томсон (1852) і Клаузіус (1876), а потім уже й всі інші вчені. Терміни „теплота” і „кількість теплоти”, які будуть використовуватись при формулюванні першого закону термодинаміки, рівнозначні за змістом і з’явилися у ті часи (до першої половини 19 століття), коли вважалось, що теплові явища викликаються особливою речовиною - «теплотою» або «теплородом», яка має здатність зберігати своє значення і може змішуватися із звичайними тілами[11]. Віра в теплород була підірвана уважним вивченням загальновідомих явищ нагрівання тертям. У цих випадках нагрівались всі тіла, які зазнають тертя, тобто порушується закон збереження „теплороду”, теплород з’являється із небуття.

У зв’язку з протиріччями в теорії теплороду виник і абсолютно інший молекулярно-кінетичний погляд на природу теплових явищ. Його відстоювали багато видатних учених XVII і XVIII століть: Бойль, Ломоносов, Бернуллі та ін. Вони стверджували, як уже зазначалось, що теплові явища викликаються не присутністю особливої речовини „теплороду”, а механічним рухом найдрібніших невидимих частинок звичайної матерії. Тіло тим гарячіше, чим інтенсивніше рухаються

[10] Механічний еквівалент теплоти – це величина, яка чисельно визначає співвідношення теплоти і роботи при їх взаємному перетворенні.

[11] В зв’язку з „теорією теплороду” була введена одиниця кількості теплоти – калорія (пишеться – кал.). Спочатку ввели визначення так: калорія – це величина, яка дорівнює кількості теплоти, яку необхідно затратити, щоб нагріти один грам води від 0^oC до 1^oC. В подальшому було виявлено, що, в залежності від початкової температури, для нагріву $1г$ води на 1^oC потрібно затратити різну кількість теплоти. Тому, при визначенні калорії, було уточнено інтервал нагріву: не від 0^oC до 1^oC, а від $19,5^oC$ до $20,5^oC$. Величина в 1000 раз більша від калорії, одержала назву кілокалорія (велика калорія).

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

складові його частинки і це, як відомо, підтвердилось ходом розвитку всіх природничих наук. Таким чином (і це не поодинокий випадок в історії науки), термінологія віджилої теорії являється більш живучою ніж її фізичний зміст. Ми і тепер вживаємо слова: «кількість теплоти», «теплоємність», «теплова енергія» і т. д.

Досвід показує, що за відомих умов робота може перетворюватися на теплоту. Прикладом є тертя двох тіл, в результаті якого вони нагріваються.

У 1842 році німецький лікар Р. Майер в статті „Bemerkungen fiber die Krafte der unbelebten Natur" абсолютно ясно висловив положення про те, що теплота може перетворюватися на роботу, а робота в теплоту і розрахував кількісне співвідношення між теплотою і роботою.

Незабаром (у 1845–1849 рр.) Джоуль провів свої класичні досліди для точного визначення кількісного співвідношення між теплотою і роботою. Досліди Джоуля (див. рис. 5), які згодом були перевірені цілим рядом інших дослідників,остаточно довели, що для отримання одиниці теплоти потрібно витратити абсолютно певну кількість роботи, названу механічним еквівалентом теплоти. Безліч спеціально поставлених дослідів і навіть простих побутових спостережень показують, що і навпаки - нагрівання тіл (тепло) може призводити до одержання роботи.

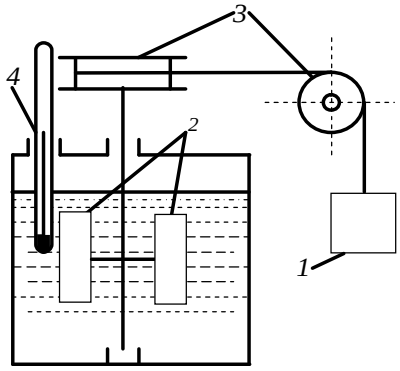


Рис. 5. Модель установки Джоуля для дослідження еквівалентності теплоти і роботи. Робота, яку виконує тягар 1, приводить у обертальний рух мішалки 2, що перемішують рідину і вона за рахунок цієї роботи нагрівається.
3 – блоки; 4 – термометр

Таким чином теплота і робота можуть перетворюватися один на одного, причому одиниці теплоти відповідає цілком певна кількість роботи.

При перетворенні теплоти в роботу повна кількість витраченої теплоти, звичайно, може перетворитися на роботу лише в тому випадку, якщо під час досліду тіло, якому надається теплота, не змінює свій стан. Інакше тільки частина теплоти перетвориться на роботу, а інша частина піде на зміну стану, але в усякому разі перетворення у роботу цієї частини теплоти відбувається в абсолютно певному відношенні, а саме кожна калорія, що перетворилася на роботу, дає 4,182 Дж роботи і навпаки, одному джоулю роботи відповідає 0,239 калорії.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Таким чином, встановлення еквівалентності теплоти й роботи при їх взаємному перетворенні створило передумови для формулювання першого закону термодинаміки, який являється узагальненням відомого із механіки закону збереження механічної енергії (§6) на випадок теплових процесів і є, як уже зазначалось, проявом одного із фундаментальних законів природи – закону збереження та перетворення енергії.

§ 7.3. Аналітичне формулювання першого закону термодинаміки

Як раніше зазначалось, наслідком властивостей простору та часу являється закон збереження енергії, який стверджує, що енергія ізольованої системи, яка знаходиться у стаціонарних зовнішніх силових полях, з часом не змінюється. Але у неізольованих термодинамічних системах внутрішня енергія може змінюватись шляхом передачі теплоти та виконання роботи.

Для того, щоб математичний вираз першого закону термодинаміки став очевидним, розглянемо механізм, модель якого зображено на рис. 6. Нехай наш механізм складається із термостата *Т* і системи *С* (газ, рідина, тверде тіло, або їх довільна комбінація), яка відокремлена від термостата теплопровідною жорсткою перегородкою *АБ*, а від навколишнього середовища - рухомим поршнем, який зв'язаний із деяким іншим механізмом і може приводити його у рух. У початковий момент механізм нерухомий і системи *С* і *Т* знаходяться в термодинамічній рівновазі, тобто температура систем *С* і *Т* однакові і сила тиску газу системи *С* на поршень (знизу) врівноважується тиском, обумовленим вагою поршня і дуже мілкого піску, насипаного на поршень.

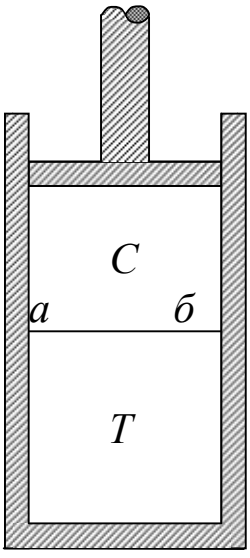


Рис. 6. Модель механізму, який перетворює тепло в роботу

Стінки, які відділяють об'єднану систему (*С+Т*) від навколишнього середовища (включаючи поршень), зробимо нетеплопровідними, тобто

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

об'єднана система буде в адіабатичній оболонці. Надамо можливість об'єднаній системі (*C*+*T*) здійснити квазістатичний процес розширення. Очевидно, що для порушення рівноваги потрібно зняти з поршня нескінченно малу піщинку. При цьому поршень буде (при подальшому зняттю піщинок) здійснювати переміщення з нескінченно малою швидкістю. При русі поршня у гору буде виконуватись робота. Нехай тертя всіх частин механізму дуже мале і ним можна знехтувати. Оскільки процес йде дуже повільно, то теплова рівновага систем *T* і *C* за рахунок тепла, яке передається через теплопровідну перегородку, що розділяє системи *T* і *C*, не порушиться. Таким чином, через деякий час термодинамічний стан систем *T* і *C* зміниться (початковий і кінцевий стани будемо позначати індексами 1 і 2) і результатом такого адіабатичного процесу буде деяка робота. Як ми раніше зазначали, в адіабатичній оболонці зміна внутрішньої енергії системи можлива лише єдиним способом – виконанням роботи, причому робота (у даному випадку об'єднаною системою *T* і *C*) виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії (закон збереження енергії) тому можна записати:

$$\mathrm{A}_{12} = (E_{T1} + E_{C1}) - (E_{T2} + E_{C2}),$$

де $(\mathrm{E}_{\mathrm{T1}} + E_{C1})$ і $(\mathrm{E}_{\mathrm{T2}} + E_{C2})$ - внутрішня енергія системи (*T*+*C*) відповідно у початковому і кінцевому стані. Перегрупувавши члени у правій частині, маємо:

$$A_{12} = (E_{T1} - E_{T2}) + (E_{C1} - E_{C2}).$$

За означенням кількості теплоти, зміна (зменшення) внутрішньої енергії термостата без виконання роботи $(E_{T1} - E_{T2})$ – це кількість теплоти, яку передав термостат системі *C*, тобто $Q = E_{T1} - E_{T2}$. Тому для системи *C*, яка не є теплоізольованою і виконує роботу A_{12} по збільшенню об'єму, можна (опускаючи зрозумілі індекси) записати

$$Q = \Delta E + A, \qquad (7.12)$$

де ΔE $E_{C2} - E_{C1}$ - зміна внутрішньої енергії системи *C.*

Таким чином, можна сформулювати перший закон термодинаміки:

кількість теплоти, яка надана системі, йде на зміну внутрішньої енергії і на виконання системою роботи.

Перший закон термодинаміки можна записати і в диференціальному вигляді (для нескінченно малої кількості теплоти, яка

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

надається системі):

$$dQ = dE + dA. \qquad (7.13)$$

Вирази (7.12,13), якщо їх переписати у вигляді

$$\Delta E = Q - A;$$
$$dE = dQ - dA, \qquad (7.14)$$

можна трактувати як твердження, що внутрішню енергію системи можна змінити виконанням (системою, чи – над системою) роботи і наданням їй (або навпаки) теплоти,[12] тобто ці вирази являються, по суті, законом зміни внутрішньої енергії.

Оскільки робота залежить від виду термодинамічного процесу і її нескінченно мале значення dA не являється повним диференціалом, то, як це витікає із (7.13), і нескінченно мала кількість теплоти не являється повним диференціалом (див. Додаток 1), що ми уже раніше відзначали.

При виконанні роботи по збільшенню об'єму системи *C* (рис. 6) можна створити умови, при яких розширення системи *C* не приведе до зміни її внутрішньої енергії[13], тобто вся кількість теплоти, яка передається від термостата, перетвориться в роботу по розширенню цієї системи від деякого об'єму V_1 до V_2. Але повне перетворення теплоти в роботу можливе тільки при одноразовому розширенні. В практичних цілях потрібно мати пристрій, який би міг виконувати роботу постійно. Це означає, що тіло яке розширюється і цим виконує роботу над навколишніми тілами, повинне після певного розширення повертатись у початковий стан, щоб потім знову виконувати роботу. Таким чином, для того щоб мати пристрій, який би міг необмежений час давати додатну роботу, тіло, яке розширюючись виконує роботу, повинно здійснювати періодичний (циклічний) процес. Однак, як уже зазначалось, якщо процес розширення та зменшення об'єму (рис. 5,*б*) відбувається через одні і ті ж стани системи лише у зворотній послідовності, то сумарна робота за цикл буде дорівнювати нулю і практичної цінності такий пристрій не буде мати. Тому, для того щоб такий пристрій був дійсно тепловою машиною,

[12] Слід пам'ятати вибране провило знаків: робота, яка виконується системою над навколишніми тілами, додатна; кількість теплоти, яка надається системі, теж додатна, приріст внутрішньої енергії – додатний, і навпаки.

[13] Наприклад, системою *C* служить ідеальний газ, який розширюється при постійній температурі.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

яка б давала додатну роботу необмежений час, потрібно щоб зворотний процес (2-*b*-1 на рис. 7) повернення системи у початковий стан проходив нижче, (у координатах *p, V*), ніж процес розширення (1-*a*-2). А це можливо лише тоді, коли при зворотному процесі при тому ж самому об'ємі, тиск буде нижчим, ніж при процесі розширення, що можливе лише при більш низькій температурі. У моделі механізму, зображеного на рис. 6, це виконати неможливо, тому що система *C* і термостат *T* весь час знаходяться у тепловій рівновазі. Очевидно, для того, щоб механізм, який розглядається, став тепловою машиною, потрібно у кінці такту розширення робоче тіло теплоізолювати від термостата *T*, який у даному випадку являється джерелом тепла, і надати можливість робочому тілу (система *C*) контактувати з тілом (на рис. 6 воно не показане), яке має нижчу температуру (це тіло одержало назву - холодильник) і тоді робоче тіло при зменшенні об'єму передасть деяку кількість тепла Q_2 холодильнику.

Запишемо перший закон термодинаміки для прямого процесу (1-*a*-2) і зворотного процесу (2-*b*-1) повернення системи у початковий стан (рис. 7):

$$\mathrm{Q}_1 = \Delta U_{12} + A_{12},$$

$$\mathrm{Q}_2 = \Delta U_{21} + A_{21}.$$

Додамо почленно ці вирази

$$\mathrm{Q}_1 + \mathrm{Q}_2 = \Delta U_{12} + \Delta U_{21} + A_{12} + A_{21}.$$

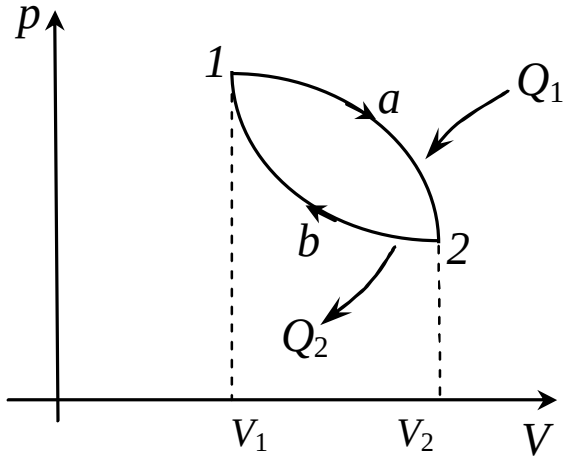


Рис. 7. Циклічний процес

Оскільки внутрішня енергія є функцією стану, то $\Delta U_{12} + \Delta U_{21} = 0$. Тому, для того щоб у результаті циклічного процесу сумарна робота $A = A_{12} + A_{21}$ за цикл була додатною, потрібно щоб виконувалась нерівність $(Q_1 + Q_2) > 0$. Тобто кількість теплоти Q_1, яку одержує система (додатна величина), була чисельно більша за кількість теплоти Q_2 (від'ємна величина), яку система віддає при поверненні її у початковий стан.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Таким чином, приходимо до двох дуже важливих висновків.

1. Неможливо створити періодично діючу теплову машину (перпетуум мобіле – вічний двигун першого роду), яка б виконувала роботу, не затрачуючи при цьому енергію, тобто для неї $Q_1 + Q_2 = 0$, але $A = A_{12} + A_{21} > 0$. Історія розвитку природничих наук знає дуже багато прикладів коли навіть дуже талановиті винахідники створювали проекти таких двигунів, але вони не працювали. Це пояснюється тим, що їх дія не сумісна з першим законом термодинаміки – законом збереження енергії.

2. Теплова машина (періодично діючий пристрій), призначенням якої є виконання роботи за рахунок енергії у вигляді тепла, повинна складатися із джерела тепла (нагрівник – на рис. 6 – це термостат *T*), робочого тіла (на рис. 6 – це система *C*), яке одержує від нагрівника деяку кількість енергії у вигляді тепла (Q_1), за рахунок якої й виконується робота (A), і холодильника (на рис. 6 його немає), якому робоче тіло передає частину тепла $\left(Q_2 = Q_1 - A\right)$, одержаного від нагрівника. У подальшому схематично модель теплової машини, яка дійсно може періодично виконувати роботу, будемо зображати як показано на рис. 8.

Очевидно, що чим більша кількість енергії, одержаної від нагрівника, перетворюється в роботу, тим ефективнішою буде теплова машина. Тому ефективність теплової машини характеризують коефіцієнтом корисної дії (ККД), який можна визначити по одній із трьох рівнозначних формул, які витікають із змісту ефективності машини:

$$\eta = \frac{A}{Q_1},$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \qquad (7.15)$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

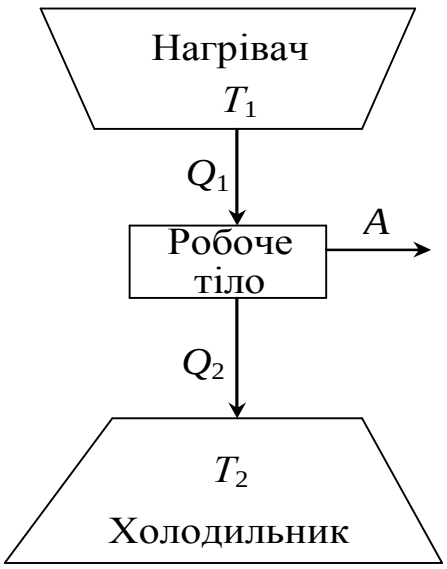


Рис. 8. Модель теплової машини

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Відзначимо, що у деяких окремих випадках кількість теплоти δQ і роботу δA можна розглядати як повні диференціали, тобто з повним правом і без додаткових зауважень використовувати позначення *dQ* і *dA*. Дійсно, якщо відбувається адіабатичний процес, тобто без теплообміну з навколишнім середовищем, то $dQ = 0$, $dA = -dE$. Оскільки dE - повний диференціал, то у випадку адіабатичного процесу і dA також можна розглядати як повний диференціал.

Якщо механічна робота призводить тільки до збільшення об'єму системи, то перший закон термодинаміки приймає вигляд:

$$dQ = dE + pdV . \qquad (7.16)$$

Нехай процес проходить при постійному тиску, тоді можна записати:

$$dQ = dE + pdV = d(E + pV)$$

Введемо наступне означення:

$$E + pV = I . \qquad (7.17)$$

Ця величина отримала назву ентальпії. Тоді кількість теплоти, яка надається системі при ізобаричному процесі, дорівнює зміні ентальпії:

$$dQ = dI . \qquad (7.18)$$

Оскільки, ентальпія визначається через функції стану (*E, p, V*), то вона теж являється функцією стану. Тому її диференціал dI, а отже й кількість теплоти dQ при постійному тиску, можна вважати повним диференціалом. Фізичний зміст ентальпії – це адитивна функція стану, яка чисельно дорівнює кількості теплоти, наданій системі при сталому тиску. У подальшому ми познайомимось і з іншими функціями стану, які відіграють дуже важливу роль в термодинамічних дослідженнях.

Враховуючи вирази (7.18 і 7.9), теплоємність при постійному тиску можна визначити через ентальпію

$$c_p = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p . \qquad (7.19)$$

Якщо об'єм є єдиним зовнішнім параметром, то кількість теплоти δQ буде повним диференціалом і при ізохоричному процесі, тому що у цьому випадку $\delta Q = dU$. У загальному ж випадку і нескінченно мала кількість теплоти δQ і – робота δA не являються повними диференціалами. Але, як уже зазначалось, з метою одноманітності

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

позначень, для нескінченно малої кількості теплоти та роботи використано позначення (dQ) і (dA).

§ 7.4. Застосування першого закону термодинаміки для розв'язання деяких типових задач термодинаміки

Перший закон термодинаміки може бути застосований до аналізу будь-яких процесів у довільно взятій термодинамічній системі. Але для того щоб одержати кінцевий результат, під яким, зазвичай, розуміють розрахунок властивостей системи у заданому стані та описання зміни цих властивостей при зміні стану системи, потрібно мати вихідну інформацію, якою являється термічне та калоричне рівняння стану. Але навіть у тих випадках коли рівняння стану невідомі перший закон термодинаміки дозволяє одержати важливі й цікаві результати, які характеризують властивості таких систем і процеси, які в них протікають.

У наступних двох параграфах ми розглянемо приклади застосування першого закону термодинаміки для випадків, коли рівняння стану відомі (ідеальний газ) і для довільної системи, рівняння стану якої невідомі.

§ 7.4.1. Використання першого закону термодинаміки для вивчення термодинамічних процесів в ідеальному газі

Ідеальний газ[14] – це система безструктурних частинок, які рухаються хаотично, не взаємодіють між собою на відстані, а взаємодія їх при безпосередньому контакті носить абсолютно пружний характер, частинки мають певну масу. Рівняння стану навіть такої простої системи, залишаючись у рамках термодинаміки, теоретично одержати неможливо. Тому термодинаміка запозичує результати іншого методу - статистичної фізики, яка, опираючись на модель внутрішньої будови речовини, у деяких випадках має можливість теоретично одержати рівняння стану

[14] При відповідних умовах (достатнє розрідження і кімнатна та більш висока температура) повітря та його складові гази можна вважати ідеальними газами і відповідні експерименти виконувались з цими газами.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

систем. Інший шлях одержання рівняння стану, який використовує термодинаміка, це емпіричний. Якраз у випадку ідеального газу, як уже зазначалось, шляхом вимірювання параметрів різних станів даної маси ідеального газу, вдалося встановити, що для 1 моля завжди справедлива наступна комбінація параметрів:

$$\frac{pV}{T} = const$$

Для нормальних умов для одного моля ідеального газу (p_0=1.05·10^{5}Па, V_0=22·10^{-3}м^3, T_0=273К) ця комбінація дає постійну величину, яка одержала назву - *газова стала* (R):

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = R = 8,31 \ \frac{Дж}{моль \cdot К}. \qquad (7.20)$$

Відношення газової сталої до числа Авогадро $\frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{Дж}{К} = k$ називається постійною Больцмана.

Оскільки, як зазначалось, комбінація параметрів $\frac{pV}{T}$ не залежить від стану газу, то одержуємо рівняння стану для 1 моля ідеального газу:

$$\frac{pV}{T} = R \cdot \qquad (7.21)$$

Для довільної кількості молів газу це рівняння буде мати вигляд:

$$\frac{pV}{T} = \nu R, \qquad (7.22)$$

де ν – число молів газу, яке можна визначити якщо відомо загальне число молекул у системі N і число Авогадро N_A, або - молярна маса μ (маса одного моля) і – маса речовини M:

$$\nu = \frac{M}{\mu} = \frac{N}{N_A}.$$

При переході від одного моля до довільного число молів (формули 7.21,22) ми використали відомий експериментальний факт, що 1 моль будь-якого газу при нормальних умовах займає об'єм 22,4·10^{-3}м^3, тому (ν) молей буде займати об'єм (ν·22,4·10^{-3}м^3). Рівняння (7.22) має назву рівняння Менделєєва-Клапейрона.

При вивченні квазістатичних процесів у ідеальному газі за допомогою першого закону термодинаміки будемо розкривати наступні питання:

1. Як формулюється перший закон термодинаміки стосовно даного процесу?
2. Який вигляд має рівняння даного процесу? Графіки процесів.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

3. Як визначити кількість теплоти, роботу і зміну внутрішньої енергії у даному процесі?

А) - Ізохоричний процес (*V=const*)

Ізохоричний процес можна здійснити, якщо газ знаходиться в абсолютно жорсткій теплопровідній оболонці. Змінюючи температуру газу в такій оболонці, можна експериментально дослідити залежність тиску від температури. Оскільки в природі посудин з такими стінками немає, то такий процес є ідеалізацією реальних процесів. Вивчення таких ідеалізованих процесів дозволяє зрозуміти закономірності реальних процесів, у ході яких можна знехтувати деформацією стінок посудини.

При постійному об'ємі (*V=const*) зміна об'єму дорівнює нулю $dV = 0$.

Тому перший закон термодинаміки $dQ = dE + pdV$ приймає більш простий вигляд:

$$dQ = dE\,. \tag{7.23}$$

Таким чином, при ізохоричному процесі вся кількість теплоти, одержана системою, йде на зміну внутрішньої енергії цієї системи.

Внутрішня енергія ідеального газу включає в себе тільки кінетичну енергію хаотичного руху молекул, тому вона залежить лише від температури і її нескінченно мала зміна *dU* буде визначатись зміною температури[15]. Враховуючи означення молярної теплоємності при постійному об'ємі (7.8) і перший закон термодинаміки для ізохоричного процесу (7.23), можемо записати:

$$c_V = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V, \tag{7.24}$$

звідки можна знайти зміну внутрішньої енергії при нескінченно малій зміні температури і – при довільній зміні температури:

$$\left.\begin{aligned} dE &= \nu c_V dT, \\ \Delta E &= \nu \int_{T_1}^{T_2} c_V dT, \\ \Delta E &\quad \nu c_V (T_2 - T_1). \end{aligned}\right\}. \tag{7.25}$$

[15] Незалежність внутрішньої енергії ідеального газу від об'єму витікає із його означення. Для повітря і його складових газів при тих фізичних умовах (тиск і температура) при яких вони ще описуються рівнянням Менделєєва-Клапейрона ця незалежність була доведена експериментально дослідами Джоуля та ін.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Тоді кількість теплоти при ізохоричній зміні стану системи можна розрахувати за формулою[16]:

$$Q_v = \Delta E \quad vc_V(T_2 - T_1). \tag{7.26}$$

Робота при ізохоричному процесі не виконується:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV \quad 0, \text{ (де } dV \quad 0).$$

Із рівняння Менделєєва-Клапейрона $pV = vRT$ виходить, що при ізохорному процесі тиск прямо пропорційний абсолютній температурі:

$$p = cT,$$

де $c = \frac{vR}{V}$ – стала величина. Якщо записати останнє рівняння для двох довільних станів газу

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= cT_1 \\ p_2 &= cT_2, \end{aligned}\right\}$$

то одержимо рівняння ізохоричного процесу

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}. \tag{7.27}$$

Таким чином, із рівняння стану ідеального газу випливає, що тиск даної маси ідеального газу при постійному об'ємі прямо пропорційний абсолютній температурі. Цей висновок був одержаний експериментальним шляхом німецьким ученим Шарлем ще у 1787 році, тому має назву закон Шарля.

Запишемо закон Шарля через температуру *t*, яка вимірюється за шкалою Цельсія. Вона, як уже відзначалось, пов'язана з абсолютною температурою *T* співвідношенням $T = t + 273^o$.

Використовуючи (7.27), запишемо

$$p = p_0 \frac{T}{T_0} = p_0\left(\frac{273 + t}{273}\right) \quad p_0\left(1 + \frac{t}{273}\right),$$

$$p = p_0(1 + \beta t), \tag{7.28}$$

[16] Акцентуємо увагу на те, що ми розглядаємо ідеальний газ. Внутрішня енергія такого газу має тільки одну складову – кінетичну енергію хаотичного руху молекул. При розгляді більш складних систем (реальний газ, рідини, тверді тіла, чи їх комбінація) потрібно приймати до уваги потенціальну енергію взаємодії молекул та їх складових, а при наявності зовнішніх силових полів (електричного чи магнітного) – і роботу яка здійснюється при поляризації чи намагнічені речовини. У таких випадках перший закон термодинаміки в загальному випадку, і в окремому випадку - при ізохоричному процесі, буде мати інший, більш складний, в порівнянні з (7.23), вигляд.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

де p_0, T_0 – тиск і температура газу при нормальних умовах (p_0=1,05·10^{5}Па, T_0=273К), $\beta = \frac{1}{273}(K^{-1}) = \frac{p - p_0}{\mathrm{p}_0 t}$ - термічний коефіцієнт тиску ідеального газу, визначений для нормальних умов. У загальному випадку термічний коефіцієнт тиску довільної речовини вводиться за означенням

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \qquad (7.29)$$

і являється важливою фізичною характеристикою речовини. Для ідеального газу ця величина дорівнює $\frac{1}{T}K^{-1}$.

Таким чином, рівняння ізохоричного процесу в ідеальному газі має вигляд (7.27) або (7.28).

Графік ізохоричного процесу в ідеальному газі зображений на рис. 9.

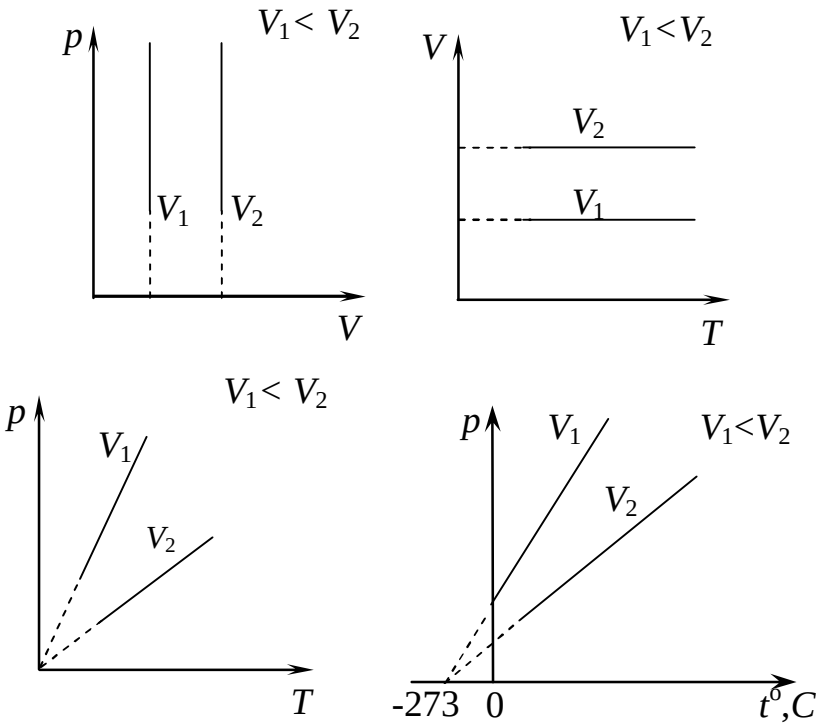


Рис. 9. Графіки ізохоричних процесів

У подальшому ми часто будемо використовувати таку характеристику ідеальних газів, як молярну теплоємність при постійному об’ємі. Але, як уже відзначалось раніше, термодинаміка не оперує відомостями про внутрішню будову речовин. Тому у рамках термодинаміки можна визначити значення теплоємності лише експериментально або розрахувати за допомогою співвідношень, які витікають із законів термодинаміки, якщо відомі експериментальні

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

значення інших фізичних величин, пов'язаних із теплоємністю. Можна також скористатись теоретичними результатами інших розділів фізики, наприклад – молекулярної фізики. В даному випадку це можна зробити наступним чином. В розділі І ми відмічали, що молекула ідеального газу в стані термодинамічної рівноваги має середнє значення енергії

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT\,. \qquad (7.30)$$

Молекула ідеального газу точкова за розмірами, не має внутрішньої структури, тому вона має три степені свободи. Оскільки молекула має три рівноправні степені свободи, то на кожну степінь свободи в середньому припадає енергія, яка дорівнює $\frac{1}{2}kT$. Тоді внутрішня енергія *v* молей газу буде дорівнювати:

$$E = v \cdot 3 \cdot N_A \cdot \frac{kT}{2}.$$

Отже, молярна теплоємність ідеального газу при постійному об'ємі виразиться таким чином:

$$c_V = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = \frac{3}{2}kN_a\,.$$

Добуток двох констант (*k*) і (N_A) дорівнює газовій сталій $kN_A = R$, тому молярна теплоємність ідеального газу при постійному об'ємі дорівнює:

$$c_V = \frac{3}{2}R\,. \qquad (7.31)$$

У даному виразі число „3" відображає три ступені свободи молекул ідеального газу. Але реально існуючі гази (кисень, азот, водень та ін.) у більшості своїй мають внутрішню структуру – складаються із двох атомів, а деякі гази (метан, бутан та ін.) являються багатоатомними. Тому при аналізі їх теплоємності необхідно враховувати середню кінетичну енергію, яка припадає на всі ступені свободи, і для таких газів молярну теплоємність при постійному об'ємі розраховують за очевидною формулою

$$c_V = \frac{i}{2}R\,, \qquad (7.32)$$

де *i* – число степенів свободи молекули, причому молекули вважаються жорсткими.

Питання про теплоємність багатоатомних газів і протиріччя,

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

пов'язані з класичним описанням цього питання, обговорюються більш детально в статистичній фізиці.

Б) - Ізотермічний процес (*T=const*)

Ізотермічний процес, як і розглянутий раніше ізохоричний, є відомою ідеалізацією реальних процесів, при яких можна знехтувати зміною температури. Для того щоб такий процес відбувався потрібно створити відповідні умови. Очевидно оболонка, яка відокремлює систему від навколишнього середовища, повинна мати дуже велику теплопровідність, а навколишнє середовище - теплоємність. У такому випадку, за рахунок теплообміну з навколишнім середовищем, зміна температури газу, яка могла виникнути за рахунок роботи при зміні об'єму системи, в дійсності не відбувається. Зрозуміло, що це можливе лише при достатньо малій швидкості протікання процесу.

Із рівняння Менделєєва-Клапейрона $pV = \nu RT$ витікає, що при ізотермічному процесі тиск даної кількості газу обернено пропорційний об'єму $p = \frac{\nu RT}{V}$. Якщо записати цей вираз для двох станів газу $p_1 = \frac{\nu RT}{V_1}$ і $p_2 = \frac{\nu RT}{V_2}$, а потім виконати їх по членне ділення, то одержимо рівняння ізотермічного процесу в ідеальному газі:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \qquad (7.33)$$

або

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 . \qquad 7.34)$$

Як видно із рівнянь ізотермічного процесу (7.33,34), при незмінній температурі добуток тиску даної маси ідеального газу на об'єм є постійною величиною $pV = const$, що ми уже використовували при обговоренні побудови температурної шкали Кельвіна. Графіки ізотермічних процесів зображені на рис. 10.

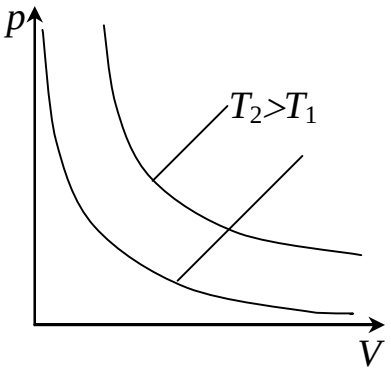


Рис. 10. Графіки ізотермічних процесів в ідеальному газі

Зв'язок між тиском і об'ємом при

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ізотермічному процесі в ідеальному газі (7.33,34), який ми одержали із рівняння Менделєєва-Клапейрона, ще у 1662 році був встановлений експериментально Бойлем і Маріоттом (1676). Тому вирази (7.33,34) відомі під назвою – закон Бойля-Маріотта.

Враховуючи те, що внутрішня енергія ідеального газу залежить лише від температури, яка при ізотермічному процесі не змінюється dT=0, перший закон термодинаміки $dQ = \nu c_V dT + pdV$ буде мати вигляд:

$$dQ = pdV\,. \tag{7.35}$$

Таким чином, при ізотермічному процесі в ідеальному газі (і тільки в ідеальному газі) внутрішня енергія не змінюється і вся теплота, яка надається газу, йде на виконання роботи:

$$\begin{gathered}\Delta U = 0,\\ Q = A\end{gathered} \tag{7.36}$$

тобто ізотермічний процес найбільш вигідний щодо перетворення тепла в роботу.

Вираз для розрахунку роботи, яку виконує ідеальний газ при ізотермічному процесі, можна одержати наступним чином. У формулу (7.1) підставимо величину тиску газу $p = \dfrac{\nu RT}{V}$, який визначається із рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}\,.$$

Виконавши інтегрування, і врахувавши що при ізотермічному процесі тиск обернено пропорційний об’єму (7.33), формулу для визначення роботи при ізотермічному процесі можна записати в такому вигляді:

$$A = \nu RT \ln \frac{\mathrm{V}_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}\,. \tag{7.37}$$

Із формули (7.37) видно, що робота буде додатною, якщо газ розширюється, тобто газ виконує роботу над навколишніми тілами і навпаки.

Враховуючи те, що при незмінній температурі тепло, яке надається ідеальному газу, йде на виконання роботи, вирази (7.37,38) визначають також і кількість теплоти в ізотермічному процесі:

$$Q = \nu RT \ln \frac{\mathrm{V}_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}\,. \tag{7.38}$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

При ізотермічному процесі, незважаючи на те, що системі тепло надається, тобто $dQ>0$ (чи відводиться від системи $dQ<0$), температура залишається незмінною. Враховуючи означення теплоємності (7.7), формально можна вважати, що при ізотермічному процесі теплоємність всіх речовин дорівнює ($\pm\infty$).

Стисливість речовин, тобто зміну їх об'єму при зміні тиску при постійній температурі характеризують ізотермічним коефіцієнтом стисливості, який вводять за означенням:

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T . \qquad (7.39)$$

Використовуючи рівняння стану $\frac{pV}{T} = \nu R$, і виконавши відповідне диференціювання, одержимо, що для ідеального газу ізотермічний коефіцієнт стисливості дорівнює

$$\chi = \frac{1}{p}. \qquad (7.40)$$

В) - Ізобаричний процес (*p=const*)

На відміну від розглянутих раніше процесів, ізобаричний процес в ідеальному газі технічно можна здійснити без використання матеріалів із особливими властивостями. Дійсно, якщо газ буде знаходитись у вертикальному циліндрі з рухомим поршнем, то при всякій зміні об'єму газу (і температури) він буде перебувати під одним і тим же тиском, який створюється силою тяжіння поршня і атмосферним тиском. Але і в даному випадку процес повинен відбуватись достатньо повільно, щоб при зміні об'єму температура і тиск у всіх частинах газу, за рахунок хаотичного руху молекул, встигали вирівнюватись.

Оскільки при такому процесі температура й об'єм можуть змінюватись, то перший закон термодинаміки для ізобаричного процесу в ідеальному газі (і не тільки) запишеться у вигляді

$$dQ = dE + pdV ,$$

тобто тепло, яке надається системі при ізобаричному процесі йде на виконання роботи і на зміну внутрішньої енергії. Внутрішня енергія ідеального газу залежить лише від температури, тому перший закон

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

термодинаміки для ідеального газу (наголошуємо - тільки для ідеального газу) можна записати у вигляді:

$$dQ = \nu c_V dT + pdV . \qquad (7.41)$$

Внутрішня енергія являється функцією стану, тому її зміну в ідеальному газі завжди можна знайти за формулою (7.25)

$$\Delta E = \nu c_V (T_2 - T_1) . \qquad (7.42)$$

Кількість теплоти в ізобаричному процесі, яка надається ідеальному газу (чи відводиться від нього), можна визначити через зміну внутрішньої енергії і роботу (7.41) (для скінченого процесу цей вираз потрібно проінтегрувати), або – через теплоємність:

$$dQ = \nu c_p dT , \qquad (7.43)$$

для скінченого процесу останній вираз буде мати вигляд:

$$Q = \nu c_p (T_2 - T_1) . \qquad (7.44)$$

Вираз для роботи при ізобаричному процесі можна одержати із означення роботи при зміні об'єму в термодинамічному процесі (7.1). При зміні об'єму від V_1 до V_2 робота буде дорівнювати

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p(V_2 - V_1) . \qquad (7.45)$$

Якщо врахувати, що $V = \frac{\nu RT}{P}$, то роботу можна розрахувати і за наступною формулою:

$$A = \nu R(T_2 - T_1) . \qquad (7.46)$$

Використовуючи перший закон термодинаміки $Q = \Delta E + A$, вирази (7.44), (7.42) та (7.46), знаходимо зв'язок між молярною теплоємністю при постійному об'ємі та постійному тиску в ідеальному газі:

$$\nu c_P (T_2 - T_1) = \nu c_V (T_2 - T_1) + \nu R(T_2 - T_1) ,$$

тому

$$c_P = c_V + R = \frac{i}{2} R + \mathrm{R} . \qquad (7.47)$$

Це рівняння у фізиці відоме під назвою рівняння Майєра.

Як видно із рівняння Майєра, теплоємність при постійному тиску більша, ніж теплоємність при постійному об'ємі. Це легко пояснити, якщо скористатись першим законом термодинаміки (7.41). Із нього видно, що при

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ізохоричному процесі тепло, надане газу, йде тільки на зміну внутрішньої енергії (нагрівання), а при ізобаричному процесі тепло йде як на нагрівання, так і на виконання роботи. Тому для нагрівання на ту ж кількість градусів, що й при ізохоричному процесі, потрібно більша кількість тепла.

З'ясуємо фізичний зміст газової константи *R*. Для цього скористаємося першим законом термодинаміки для ν молей газу в ізобаричному процесі:

$$\nu c_P dT = \nu c_V dT + dA.$$

Звідси (з урахуванням рівняння Майєра) одержуємо:

$$R = \frac{dA}{\nu dT},$$

тобто газова постійна R – це величина, яка дорівнює роботі, що виконує 1 моль ідеального газу при ізобаричному нагріванні на $1°K$.

Враховуючи зв'язок газової сталої з постійною Больцмана $kN_A = R$, можна виявнити і фізичний зміст постійної Больцмана:

$$k = \frac{R}{N_a} = \frac{1}{N_A}\frac{dA}{\nu dT},$$

тобто постійна Больцмана чисельно дорівнює роботі, яку виконує 1 моль ідеального газу при ізобаричному нагрівання на 1 градус (Кельвіна або Цельсія) у розрахунку на одну молекулу.

Рівняння ізобаричного процесу витікає із рівняння Менделєєва-Клапейрона $\frac{pV}{T} = \nu R$. Дійсно, при незмінному тиску маємо: $V = \frac{\nu R}{p}T$, тобто *V=const·T*.

Записуючи цей вираз для двох довільних станів газу, одержимо

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}. \qquad (7.48)$$

Враховуючи зв'язок температури за шкалами Кельвіна і Цельсія *T=t+273*, можна записати рівняння ізобаричного процесу і в такому вигляді:

$$V = V_0\left(1 + \frac{1}{273}t\right), \qquad (7.49)$$

де V_0 – об'єм газу при 0^oC.

Зміну об'єму речовини при нагріванні характеризує коефіцієнт об'ємного розширення, який у загальному випадку вводиться за означенням:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (7.50)$$

і являється дуже важливою фізичною характеристикою речовин. Для ідеального газу коефіцієнт об'ємного розширення співпадає з термічним коефіцієнтом тиску (7.29) $\alpha=\beta=1/T K^{-1}$.

Із рівнянь (7.48,49) витікає, що для даної кількості ідеального газу при ізобаричному процесі об'єм прямо пропорційний температурі. Цей висновок ми одержали аналізуючи рівняння стану ідеального газу. Але до такого висновку експериментально прийшов ще у 1802 р. Гей-Люссак. Тому ці рівняння відомі у фізиці під назвою закон Гей-Люссака.

Графіки закону Гей-Люссака, побудовані на основі виразів (7.48,49), зображені на рис. 11.

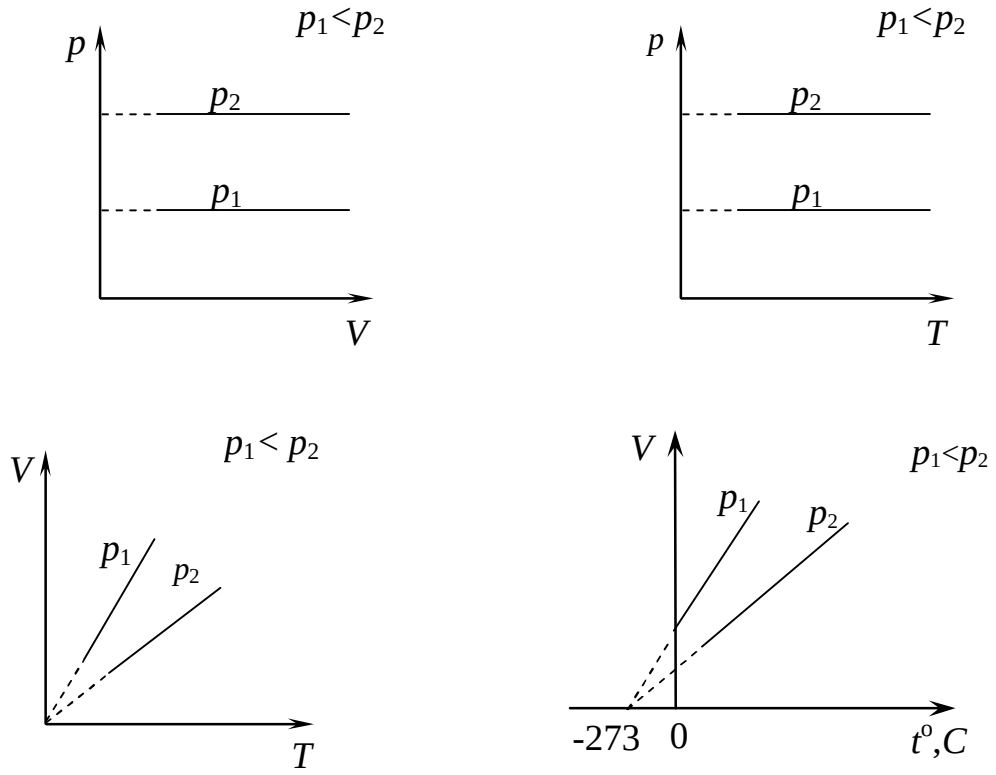


Рис. 11. Графіки ізобаричних процесів в ідеальному газі

Г) - Адіабатичний процес

Адіабатичний процес - це процес, який відбувається без теплообміну з навколишнім середовищем, тобто у такому процесі $dQ = 0$. Тому перший закон термодинаміки набуває вигляду:

$$dA = -dE, \qquad (7.51)$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

тобто при адіабатичному процесі робота виконується лише за рахунок зміни внутрішньої енергії системи.

$$dA = -dE \quad -\nu c_V dT . \tag{7.52}$$

Отже, якщо при адіабатичному процесі система виконує роботу, то вона охолоджується. Якщо над системою виконують роботу, то вона нагрівається.

Одержимо рівняння адіабатичного процесу. Для цього використаємо вирази для роботи в термодинамічному процесі (7.1) та математичне формулювання першого закону термодинаміки для даного процесу (7.52):

$$\nu c_V dT = -pdV . \tag{7.53}$$

Виразимо зміну температури dT через об'єм і тиск. Для цього використаємо рівняння Менделєєва-Клапейрона $pV = \nu RT$. Диференціюючи це рівняння $PdV + VdP = \nu RdT$, одержуємо диференціал температури:

$$dT = \frac{pdV + Vdp}{\nu R} . \tag{7.54}$$

Тоді рівняння (7.53) набуває вигляду:

$$\nu c_V \frac{pdV + Vdp}{\nu R} + pdV = 0$$

Враховуючи рівняння Майєра (7.47), розділивши змінні і виконавши потім інтегрування, одержимо:

$$pV^{\gamma} = const , \tag{7.55}$$

де γ - показник адіабати, який дорівнює:

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{c_V + R}{c_V} . \tag{7.56}$$

Показник адіабати, у загальному вигляді, можна розрахувати, якщо скористатись виразами (7.32) та (7.47):

$$\gamma = \frac{\frac{i}{2}R + R}{\frac{i}{2}R} = \frac{i+2}{i} . \tag{7.57}$$

Для одноатомного і двохатомного газу цей показник відповідно дорівнює 5/3 і 7/5.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Постійність показника адіабати для реально існуючих розріджених газів, які описуються рівнянням (5.2), що витікає із (7.56,57), у багатьох випадках виявляється дуже наближеною. Показник адіабати можна вважати постійним лише у разі, коли діапазон зміни температури газу в адіабатичному процесі такий, що залежностями теплоємкостей c_{V} і c_{p} від температури можна нехтувати. Насправді показник адіабати залежить від температури, тому що теплоємкості c_{V} і c_{p} залежать від температури і це призводить до необхідності уточнити запис рівняння адіабати.

Враховуючи, що $p = \dfrac{\nu RT}{V}$ (із рівняння Менделєєва-Клайперона), одержуємо наступне рівняння адіабатичного процесу:

$$TV^{\gamma-1} = const\,, \tag{7.58}$$

або, якщо врахувати, що $V = \dfrac{\nu RT}{p}$, то рівняння адіабатичного процесу буде мати вигляд:

$$T^{\gamma}\, p^{1-\gamma} = const\,. \tag{7.59}$$

Рівняння адіабатичного процесу (7.55) відоме також під назвою рівняння Пуассона. Його можна записати для двох довільних станів газу і в такому вигляді:

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma}. \tag{7.60}$$

Аналогічну процедуру можна виконати і з рівняннями (7.58) та (7.59).

На рис. 12 зображені графіки адіабатичних процесів та (для порівняння) графіки ізотермічних процесів. Оскільки показник адіабати $\gamma > 1$, то графік адіабатичного процесу йде крутіше, ніж графік ізотермічного процесу.

Із графіків видно, що при адіабатичному розширенні ідеальний газ виконує меншу роботу, ніж при аналогічному ізотермічному процесі. Навпаки, при адіабатичному стисненні необхідно виконати більшу роботу, ніж при ізотермічному, щоб отримати такий же результат.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

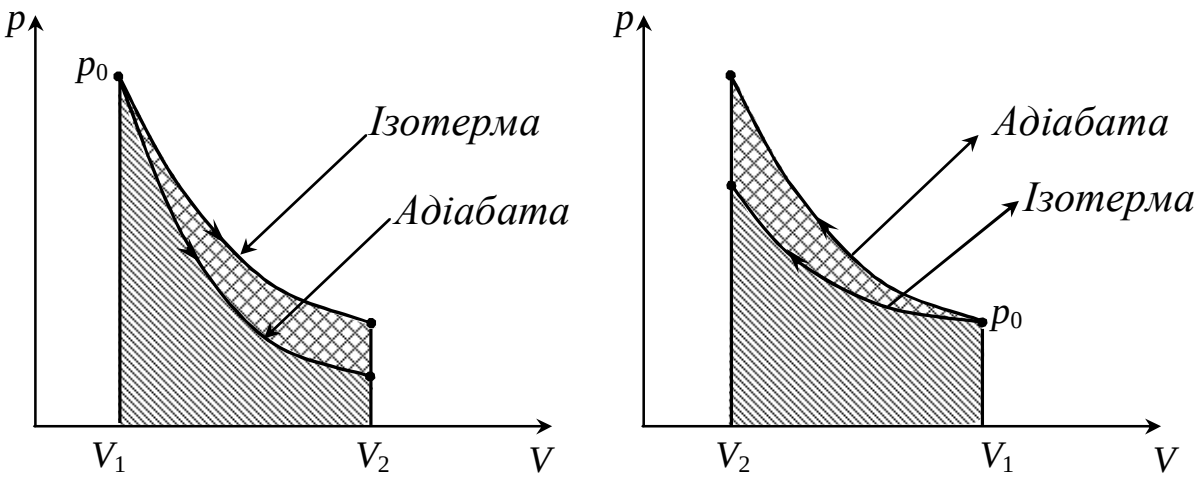


Рис. 12. Графіки адіабатичних та ізотермічних процесів в ідеальному газі

Роботу при адіабатичному процесі можна розрахувати за формулою, яка витікає безпосередньо із першого закону термодинаміки для адіабатичного процесу (7.53):

$$A = \nu c_V (T_1 - T_2) \quad \nu \frac{R}{\gamma - 1}(T_1 - T_2). \tag{7.61}$$

Але при адіабатичному процесі не завжди відома початкова й кінцева температура. Тому наведемо ще деякі вирази для роботи, які найбільш часто використовуються.

Виключимо температуру T із рівняння стану

$$p_1 V_1 = \nu R T_1 \quad \Rightarrow \quad T_1 = \frac{p_1 V_1}{\nu R},$$

$$p_2 V_2 = \nu R T_2 \quad \Rightarrow \quad T_2 = \frac{p_2 V_2}{\nu R}$$

і підставимо одержані значення температури в рівняння (7.61).

Тоді, з урахуванням рівняння Майєра і означення показника адіабати, робота при адіабатичному процесі виразиться таким чином:

$$A = \frac{c_V}{R}(p_1 V_1 - p_2 V_2), \tag{7.62}$$

або

$$A = \frac{(p_1 V_1 - p_2 V_2)}{\gamma - 1}. \tag{7.63}$$

Якщо відомий початковий стан, але невідомий тиск у деякому іншому стані, то його можна знайти використовуючи рівняння Пуассона (7.60):

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$p = \frac{p_1 V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}}.$$

Підставляючи це значення у вираз (7.1) і виконавши інтегрування, одержимо наступний вираз для роботи при адіабатичному процесі:

$$A = \frac{p_1 V_1}{1-\gamma}\left(\frac{\mathrm{V}_1^{\gamma\text{-}1}}{V_2^{\gamma-1}} - 1\right); \quad A \quad \frac{p_1 V_1}{1-\gamma}\left(\frac{\mathrm{p}_2^{\gamma\text{-}1}}{p_1^{\gamma-1}} - 1\right). \qquad (7.64)$$

Зрозуміло, що всі наведені вирази для роботи при адіабатичному процесі еквівалентні.

Введемо за означенням важливу величину, що характеризує властивості речовин у будь-якому агрегатному стані – це адіабатичний коефіцієнт стисливості

$$\chi_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S, \qquad (7.65)$$

який характеризує відносну зміну об'єму при зміні тиску в адіабатичному процесі. Величину цього коефіцієнта для ідеального газу можна одержати із рівняння (7.55). Диференціюючи його, одержимо

$$dpV^{\gamma} + p\gamma V^{\gamma-1} dV = 0,$$

звідки з урахуванням означення (7.65), маємо

$$\chi_S = \frac{1}{\gamma p}. \qquad (7.66)$$

Порівнюючи це значення з аналогічним коефіцієнтом у ізотермічному процесі (7.40), приходимо до висновку, що їх відношення залежить від теплоємкостей c_p і c_V:

$$\frac{\chi_T}{\chi_S} = \gamma = \frac{c_p}{c_V}. \qquad (7.67)$$

У подальшому буде доведено, що це справедливо для довільної системи.

У термодинамічних дослідженнях часто використовуються величини обернені до χ_S і χ_T. Такі величини називають відповідно – адіабатичним і ізотермічним модулями пружності.

Д) - Політропічний процес

Найменування «політропічний» процес одержав від поєднання двох

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

грецьких слів: *полі* - багато і *тропос* - шлях.

Політропічний процес - це процес, у якому можуть змінюватися всі параметри газу за винятком теплоємності.

Враховуючи (7.7), (7.1), (7.25), перший закон термодинаміки при політропічному процесі запишемо у вигляді:

$$\nu c_n dT = \nu c_V dT + pdV ,$$

де c_n – молярна теплоємність у політропічному процесі.

Звідки

$$\nu(c_n - c_V)dT = pdV . \qquad (7.68)$$

Знову, як і при адіабатичному процесі, за допомогою рівняння стану (5.2) виключимо диференціал температури (7.54), а за допомогою рівняння Майера (7.47) – газову сталу.

Тоді рівняння (7.68), після елементарних перетворень, набуває вигляд диференціального рівняння першого порядку з відокремленими змінними:

$$\frac{c_n - c_P}{c_n - c_V}\frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p} . \qquad (7.69)$$

Введемо позначення

$$\frac{c_n - c_P}{c_n - c_V} = n , \qquad (7.70)$$

де n - показник політропи.

Інтегруючи диференціальне рівняння (7.69), одержуємо рівняння політропічного процесу:

$$pV^n = const . \qquad (7.71)$$

Для того, щоб можна було використовувати це рівняння для конкретних розрахунків потрібно його записати для двох станів газу

$$p_1V_1^n = const ,$$

$$p_2V_2^n = const .$$

Прирівнюючи ліві частини цих рівнянь, одержуємо рівняння політропічного процесу у вигляді:

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n . \qquad (7.72)$$

Рівняння політропічного процесу (7.71) можна записати і через інші змінні. Так, якщо із рівняння стану (5.2) виключити тиск $p = \frac{\nu RT}{V}$ і підставити його у (7.71), то останнє рівняння буде мати вигляд:

$$T_1 V_1^{n-1} = T_2 V_2^{n-1} . \qquad (7.73)$$

Якщо ж із рівняння стану виключити об'єм $V = \frac{\nu RT}{p}$, то рівняння політропічного процесу запишеться так:

$$T_1^n p_1^{1-n} = T_2^n p_2^{1-n} . \qquad (7.74)$$

Вираз (7.70) показує, що політропним є такий термодинамічний процес зміни параметрів стану ідеального газу, при якому протягом всього процесу показник політропи *n,* який може мати будь-яке значення в межах від (-∞) до (+∞), залишається постійним.

Використовуючи означення показника політропи (7.60), можна прослідкувати за зміною теплоємкості при політропічному процесі в залежності від значення показника політропи:

$$c_n = c_V \frac{n-\gamma}{n-1} . \qquad (7.75)$$

Відповідний графік наведено на рис. 13.

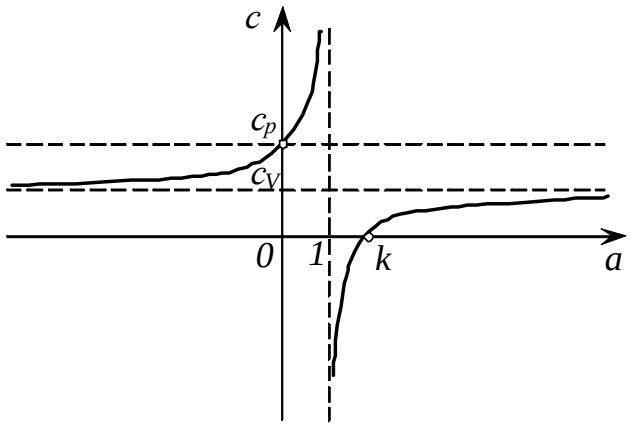


Рис. 13. залежність теплоємкості газу від показника політропи

Графік на рис. 13 показує, що c_n в діапазоні зміни показника політропи ($1<n<\gamma$) являється негативною величиною. Це свідчить про те, що в таких процесах *dQ* і *dT* мають різні знаки, тобто при підводі теплоти до газу температура останнього знижується, а при відведенні теплоти - підвищується.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Для розрахунку роботи при політропічному процесі використаємо означення роботи (7.1) і рівняння процесу (7.72), із якого визначаємо тиск у довільному стані

$$p = \frac{p_1 V_1^n}{V^n}. \qquad (7.76)$$

Підставляємо останній вираз у (7.1) і враховуємо, що $p_1 V_1^n = const$:

$$A = \frac{p_1 V_1^n}{1-n}\left(\frac{1}{V_2^{n-1}} - \frac{1}{V_1^{n-1}}\right),$$

або

$$A = \frac{p_1 V_1}{1-n}\left(\frac{V_1^{n-1}}{V_2^{n-1}} - 1\right); \quad A \quad \frac{p_1 V_1}{1-n}\left(\frac{p_2^{n-1}}{p_1^{n-1}} - 1\right). \qquad (7.77)$$

Оскільки рівняння адіабатичного (7.55) і політропічного процесів (7.72) мають подібний вигляд, то можна за аналогією (7.61-64) записати й інші вирази для роботи при політропічному процесі:

$$A = \nu c_n (T_1 - T_2),$$

$$A = \frac{(p_1 V_1 - p_2 V_2)}{n-1}. \qquad (7.78)$$

$$A = \frac{c_n}{R}(p_1 V_1 - p_2 V_2),$$

Якщо молярна теплоємність газу в політропному процесі відома, то, з урахуванням виразів (7.7; 7.75), теплота, підведена до ідеального газу в цьому процесі, може бути визначена за формулою

$$Q = c_V \frac{n-\gamma}{n-1}(T_1 - T_2). \qquad (7.79)$$

Ця теплота в загальному випадку йде на нагрівання (зміну внутрішньої енергії) та на виконання роботи. Частку теплоти, що витрачається на зміну внутрішньої енергії робочого тіла, можна представити у вигляді відношення

$$\varphi = \frac{dE}{dQ} \quad \frac{\nu c_V dT}{\nu c_n dT} \quad \frac{c_V}{c_n}, \qquad (7.80)$$

або, з урахуванням співвідношення (7.75),

$$\varphi = \frac{n-1}{n-\gamma}. \qquad (7.81)$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Частка теплоти, що йде на виконання зовнішньої роботи, буде дорівнювати

$$\varphi_A = 1 - \varphi = 1 - \frac{n-1}{n-\gamma}. \qquad (7.82)$$

Якщо вибрати деяку довільну точку *A* (рис.14) на координатній площині (*p,V*) і провести від неї графіки усіх розглянутих вище окремих термодинамічних процесів, причому як у бік розширення, так і у бік стиснення газу, то все поле, побудованої таким чином, діаграми розділиться на вісім областей, кожна з яких об'єднує всі розташовані в її межах термодинамічні процеси спільністю властивостей. Так, усі процеси, графіки яких виходять із точки *A* і розташовані в областях V-V11I, мають негативну роботу, оскільки супроводжуються стисненням робочого тіла. Навпаки, процеси, що починаються в точці *A* і розташовані в областях I-IV, супроводжуються розширенням робочого тіла і тому здійснюють позитивну роботу. Процеси, що починаються в точці *A* і розташовані в областях I-III і VIII (заштриховані), протікають з підведенням теплоти ззовні, а в областях IV -

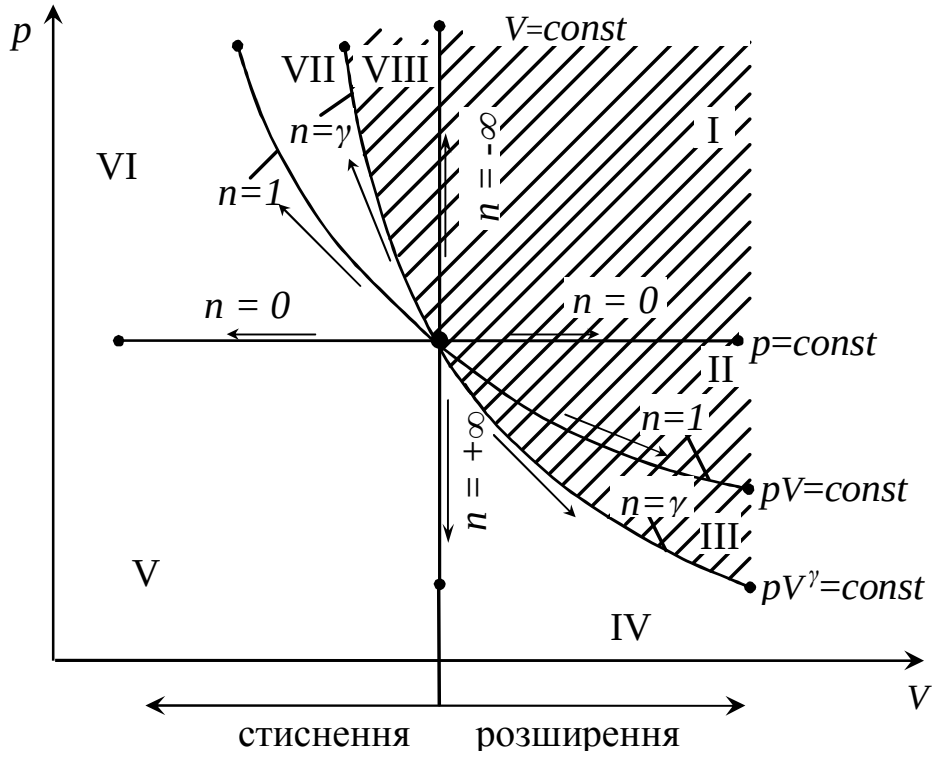


Рис. 14. Графіки політропічних процесів в ідеальному газі

VII - з відведенням теплоти. Ізотерма (*n*=1) ділить все поле координатної площини на області, в межах яких протікають термодинамічні процеси з підвищенням температури газу (області VII, VIII. I і II) і з пониженням

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

температури газу (області II -VI). Особливий інтерес представляє область III, в межах якої протікають процеси з підведенням теплоти і з падінням температури. В межах області VI навпаки - температура газу в процесі росте, а теплота відводиться.

Рекомендуємо читачам самостійно переконатись, що всі розглянуті раніше процеси (ізотермічний, ізохоричний, ізобаричний та адіабатичний є окремими випадками політропічного процесу. Тому і їх рівняння та вирази для роботи при всіх цих процесах можуть бути одержані як наслідок відповідних виразів при політропічному процесі.

Таким чином, політропічний процес – це будь-який процес із постійною теплоємністю, у тому числі ізобаричний, ізохоричний, ізотермічний та адіабатичний.

§ 7.4.2. Застосування першого закону термодинаміки до розв'язання деяких задач довільної термодинамічної системи

Перший закон термодинаміки являється фундаментальним законом природи і тому на його основі можна розв'язувати будь-які задачі довільної системи, у яких розглядається кількісні співвідношення взаємного перетворення роботи і енергії. У попередньому параграфі цей закон було використано для розв'язання цілого ряду задач, пов'язаних з ідеальним газом. І в цьому випадку, завдяки детальним відомостям про його термічне й калоричне рівняння, ми прийшли до вичерпних аналітичних результатів. Але, очевидно, важливі наслідки із цього фундаментального закону можна одержати і для інших систем. Для цього ми повинні скористатись тими конкретними формами загального рівняння цього закону, які ми записали у § 7.3, враховуючи при цьому окремі вирази елементарної роботи та кількості теплоти для різних систем і процесів у них. Із практично необмеженого спектра задач, пов'язаних із описанням властивостей і процесів довільної системи, розглянемо лише декілька, які мають достатньо важливе як теоретичне, так і практичне значення, і до того ж дозволяють підтвердити деякі раніше одержані результати.

Для ідеального газу зв'язок між теплоємкостями c_p і c_V виражається рівнянням Майєра (7.47). Розглянемо тепер цей зв'язок для довільної системи.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Внутрішня енергія довільної системи включає в себе енергію руху (кінетичну) і енергію взаємодії (потенціальну) усіх частинок системи. Кінетична енергія частинок, згідно з висновками молекулярної фізики, залежить лише від температури (3.1), а потенціальна енергія взаємодії (див. § 2) визначається їх взаємним розташуванням. Тому внутрішня енергія простої (її стан описується єдиним зовнішнім параметром – об'ємом) довільної системи буде залежати від температури й об'єму, тобто $E = E(V,T)$. Нескінченно мала зміна внутрішньої енергії (це повний диференціал, так як внутрішня енергія є функцією стану) буде дорівнювати:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT . \qquad (7.83)$$

Тому перший закон термодинаміки (7.16) запишеться у вигляді

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT . \qquad (7.84)$$

Застосуємо цей вираз для одного моля довільної речовини і накладемо умову *p=const*. У такому випадку $dQ = c_p dT$ і $dE = c_V dT$. Підставляючи ці вирази у (7.84), одержимо

$$c_p - c_V \quad \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \qquad (7.85)$$

Як раніше зазначалось, при ізобаричному процесі, (а ми наклали на систему умову: *p=const*), тепло, надане системі (*dQ*>0), йде на її нагрівання (*dT*>0) і на виконання роботи (*dV*>0). Тому вираз у квадратних дужках (7.85) є завжди однозначно додатною величиною і, оскільки величина $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0$ теж є суто додатною (нагрівання завжди[17] призводить до збільшення об'єму), то різниця $c_p - c_V > 0$.

Зауважимо, що всі величини, які визначають різницю $(c_p - c_V)$ довільної системи (7.85), крім частинної похідної $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$, легко знаходяться експериментально і це відкриває шлях до експериментального визначення цієї частинної похідної, яка виражає, по

[17] За виключенням деяких речовин, які мають аномальні властивості. Наприклад, вода в інтервалі температур ($0^oC \div 4^oC$) при нагріванні не розширюється, а зменшує свій об'єм.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

суті, залежність внутрішньої енергії системи від об'єму. У подальшому буде розглянуто другий закон термодинаміки, на основі якого можна встановити зв'язок цієї похідної й з іншими фізичними параметрами:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \qquad (7.86)$$

які теж можна визначити на досліді і, таким чином, з'явиться ще одна можливість вияснити залежність внутрішньої енергії від об'єму. Використовуючи останній вираз, співвідношення (7.85) можна переписати у наступному вигляді:

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \qquad (7.87)$$

Для найбільш простої системи, якою є ідеальний газ, $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$. Тому вираз (7.85) приводить (з урахуванням рівняння стану $pV = RT$) до уже знайомого рівняння Майєра $c_p - c_V = R$.

Знайдемо тепер рівняння адіабатичного процесу для довільної простої системи, рівняння першого закону термодинаміки для якої, з урахуванням залежності внутрішньої енергії від об'єму, визначається виразом (7.84). При адіабатичному процесі *dQ*=0, тому із (7.84) маємо

$$0 = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT.$$

Виразимо величину, що стоїть у квадратних дужках, через різницю теплоємкостей $c_p - c_V$ із формули (7.85), звідки:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p = (c_p - c_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p.$$

Тоді попереднє рівняння набуде такого вигляду:

$$c_V dT + (c_p - c_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0.$$

Нарешті, поділивши останнє рівняння на c_V, і позначивши відношення теплоємкостей $\frac{c_p}{c_V}$, як завжди, через γ, матимемо остаточно:

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$dT + (\gamma - 1)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0, \qquad (7.88)$$

що і являє собою шукане рівняння адіабати для довільної простої системи у змінних (*T,V*). Звертаємо увагу на те, що це рівняння є диференціальним. Очевидно, воно може бути проінтегроване лише якщо задані конкретні властивості даної системи - термічне рівняння стану, із якого можна виразити частинну похідну $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$. Так, якщо повернутись до окремого випадку - ідеального газу, для якого за рівнянням Клапейрона – Менделєєва (5.2) для одного моля маємо:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{p}{R} = \frac{T}{V},$$

то (7.88) перетворюється на елементарне рівняння з розділеними змінними:

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\frac{dV}{V} = 0,$$

яке відразу інтегрується і дає вже відоме рівняння Пуассона (7.58) у змінних (*T,V*). Проте і загальна диференціальна форма рівняння адіабати для довільної системи (7.88) дає можливість отримати деякі важливі висновки. Зокрема, виходячи з неї, легко довести, що відношення коефіцієнта ізотермічного стиснення до коефіцієнта адіабатичного стиснення (при всебічному стисненні) дорівнює відношенню теплоємкостей $\frac{\chi_T}{\chi_Q} = \gamma = \frac{c_p}{c_V}$ не лише для ідеального газу, як це безпосередньо випливає з формули (7.67), але й для довільної простої системи. Щоб це довести, перетворимо рівняння (7.88) до змінних *p* і *V.* З цією метою продиференціюємо рівняння стану простої системи у формі $T = T(p,V)$:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp. \qquad (7.89)$$

Підстановка (7.89) в (7.88), після очевидних скорочень, дає:

$$\gamma\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp = 0. \qquad (7.90)$$

Це і є рівняння адіабати в змінних (*p,V*).

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Із цього рівняння знаходимо:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{Q=0} = -\gamma \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} \qquad (7.91)$$

звідки, на основі означення (7.65), змінивши індекс (dQ=0) на (S), дістаємо вираз для коефіцієнта адіабатичного стиснення

$$\chi_S = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}{\gamma V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}. \qquad (7.92)$$

Далі, покладаючи у (7.89) T=const, dT=0, знаходимо

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}. \qquad (7.93)$$

Використовуючи цей вираз і означення (7.39), знаходимо ізотермічний коефіцієнт стисливості довільної системи:

$$\chi_T = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}{V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}. \qquad (7.94)$$

Тепер, порівнюючи (7.92) і (7.94), маємо:

$$\frac{\chi_T}{\chi_Q} = \gamma = \frac{c_p}{c_V}, \qquad (7.95)$$

що й треба було довести.

Відмітимо також ще один важливий висновок, який можна зробити із співставлення ізотермічного та адіабатичного коефіцієнтів стисливості довільної системи. Згідно з їх означення (7.39; 7.65), можна записати

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$\frac{\chi_T}{\chi_S}=\frac{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}=\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}. \qquad (7.96)$$

Приймаючи до уваги (7.67), останній вираз можна записати у вигляді:

$$\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}=\gamma>1. \qquad (7.97)$$

Але у координатах (*p,V*) похідна $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)$ визначає тангенс кута нахилу дотичної до лінії $p=f(V)$ у довільній її точці. Оскільки для довільної системи (у тому числі - для ідеального газу) справедливий вираз (7.97), то приходимо до висновку, що адіабата для будь-якої речовини йде більш круто, ніж її ізотерма, отже адіабата і ізотерма не можуть мати більш ніж одну спільну точку, тобто вони можуть перетинатись лише один раз.

Застосуємо загальне рівняння адіабати (7.88) для реального газу, який описується емпіричним рівнянням стану, одержаним Ван-дер-Ваальсом. Для одного моля газу його можна записати у вигляді:

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2},$$

де *a* і *b* - поправки Ван-дер-Ваальса на сили взаємодії молекул.

Виконаємо диференціювання рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$dp=-\left(\frac{RT}{(V-b)^2}-\frac{2a}{V^3}\right)dV+\frac{RdT}{(V-b)}.$$

Розглянемо випадок *p*=const. У такому випадку із останнього рівняння одержуємо похідну:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=\frac{(V-b)\left(\frac{RT}{(V-b)^2}-\frac{2a}{V^3}\right)}{R},$$

яку підставляємо в (7.88):

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$c_V dT + (c_p - c_V)\frac{(V-b)\left(\dfrac{RT}{(V-b)^2} - \dfrac{2a}{V^3}\right)}{R}dV = 0.$$

Враховуючи рівняння Ван-дер-Ваальса, останній вираз легко приводиться до виду:

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\frac{dV}{V-b} = 0.$$

Після інтегрування одержуємо рівняння адіабатичного процесу реального газу в змінних (*V,T*):

$$T(V-b)^{\gamma-1} = const.$$

Якщо ж скористатись рівняннями (7.90) і Ван-дер-Ваальса, то аналогічним чином можна одержати рівняння адіабатичного процесу реального газу в змінних (*p,V*), або (*p,T*). Рекомендуємо читачам зробити це самостійно.

Звертаємо ще раз увагу читачів на абсолютну необхідність при термодинамічних дослідженнях індексом вказувати при якому фіксованому параметру береться частинна похідна. Як видно із (7.97) одна й та ж частинна похідна $\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)$ має різне значення, в залежності від фіксованого параметра. У зв'язку з цим дуже показовим є наступний приклад із історії фізики.

В теорії пружності доводиться, що при деформації пружного середовища в ньому виникають пружні (звукові) хвилі і швидкість цих хвиль визначається похідною:

$$\upsilon = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}, \qquad (7.98)$$

де *p* – тиск, ρ – густина.

Оскільки у газах (наприклад, атмосферні гази) теж виникають звукові хвилі, то гази можна розглядати як пружне середовище і до них можна застосовувати вираз (7.98). Але, як відомо, тиск у газах залежить не лише від густини, тому остання формула дає невизначений результат до тих пір, поки не буде указано при яких умовах потрібно розглядати похідну в цій формулі. Ньютон, наприклад, вважав що, оскільки при розповсюджені пружної (тобто звукової) хвилі у газах температура не змінюється, то даний процес протікає ізотермічно. Рівняння ізотермічного процесу для повітря (його при звичайних умовах можна

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

розглядати як ідеальний газ) $pV = const$, після його диференціювання $pdV + Vdp = 0$, можна визначити похідну

$$\frac{dp}{d\rho} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = \frac{p}{\rho}, \qquad (7.99)$$

від якої залежить швидкість звуку в повітрі. Густину повітря можна знайти із рівняння Менделєєва-Клапейрона $\rho = \frac{\mu p}{RT}$, тоді швидкість звука у повітрі ($\mu \approx 29 \cdot 10^{-3} кг/моль$) при температурі Т=273К буде дорівнювати

$$\upsilon = \sqrt{\frac{RT}{\mu}} \approx 280 м/с. \qquad (7.100)$$

Але дослідне значення швидкості звукових хвиль у повітрі значно вище і становить ~330м/с. Таке значне розходження експериментальних значень і теорії Ньютона, без сумніву, говорить про те, що Ньютон припустив помилку – він не врахував, що повітря має дуже низьку теплопровідність і - що процеси зміни розрідження і згущення повітря, які є носіями звукової хвилі, відбуваються дуже швидко. Тому ці процеси потрібно розглядати не як ізотермічні, а - як адіабатичні. На ці помилки Ньютона у 1800 році указав Лаплас і насправді похідна у (7.98) буде дорівнювати

$$\frac{dp}{d\rho} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S \neq \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \neq \frac{p}{\rho}$$

і швидкість звуку за теорією Лапласа повинна бути у $\sqrt{\gamma}$ раз більша, ніж за теорією Ньютона. Для повітря $\gamma \approx 1.4$, тому швидкість звука повинна дорівнювати $\upsilon = 289\sqrt{1,4} \approx 331 м/с$, що добре узгоджується з дослідними даними.

У подальшому ми розглянемо ще приклади використання першого закону термодинаміки для описання циклічних процесів і всі ці приклади показують, що перший закон термодинаміки являється дуже дієвим інструментом математичного аналізу процесів у термодинамічних системах. Але дієвість цього методу виростає незрівнянно при поєднанні математичних виразів першого і другого законів термодинаміки. Другий закон термодинаміки і являється предметом нашого подальшого вивчення.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

§ 8. Другий закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки є законом збереження та перетворення енергії для теплових процесів. Він заперечує можливість протікання процесів, при яких порушується баланс енергії. Однак не складний аналіз показує, що в природі могли б протікати процеси, які не суперечать першому закону термодинаміки, але, як свідчить практика, у дійсності такі процеси в природі ніколи не спостерігались. Наведемо декілька прикладів таких можливих процесів.

1) Нехай є дві адіабатично ізольовані рівноважні системи з різною температурою. Приведемо їх у тепловий контакт, порушивши при цьому в місці контакту адіабатичність оболонок. З точки зору першого закону термодинаміки цілком можливий процес, при якому деяка кількість теплоти сама по собі перейде від більш холодного тіла до більш гарячого і в навколишньому середовищі ніяких змін не відбудеться.

2) Розглянемо посудину із жорсткими адіабатичними стінками, розділену на дві частини рухомою перегородкою. У першій частині знаходиться один газ, а у другій – інший з тими ж або іншими параметрами (p,T). Якщо прибрати перегородку, то через деякий час концентрація газів у всіх частинах посудини вирівняється. Оскільки система ізольована, то внутрішня енергія при цьому не зміниться. Перший закон термодинаміки не забороняє й зворотний процес, при якому відбувалось би самовільне розділення компонент в окремі частини посудини.

3) Нехай є ізольована посудина, розділена на дві частини. У одній – газ, інша – порожня. Якщо прибрати перегородку, що розділяє посудину на дві частини, то з часом газ рівномірно розподілиться по всій посудині. Перший закон термодинаміки не забороняє й зворотний процес самовільного стиснення газу, оскільки при цьому баланс енергії не порушується.

Не важко відмітити, що всі розглянуті приклади (1-3), а перелік їх можна було б продовжити, це приклади процесів, що відбуваються самі по собі при кінцевій різниці температур, концентрацій і таке ін., тобто вони є нерівноважними, а, отже, і необоротними. Наголосимо ще раз, що зворотні до розглянутих процеси (самовільне стиснення газів, самовільне розділення суміші газів на окремі компоненти, самовільний перехід тепла від холодного тіла до гарячого тощо), протікання яких дозволяє перший закон термодинаміки, в дійсності в природі ніколи не

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

відбуваються. Це приводить до висновку, що перший закон термодинаміки описує лише кількісну сторону процесів і не вказує на можливий напрям протікання процесів. Тому, для того щоб термодинаміка як наука утворила замкнуту систему, її необхідно доповнити ще одним законом, який би вказував на можливий напрям протікання процесів. Таким законом є другий закон термодинаміки.

§ 8.1. Постулати другого закону термодинаміки. Цикл Карно

Другий закон термодинаміки спочатку був сформульований у вигляді декількох еквівалентних за змістом постулатів, які являлись узагальненням великої кількості дослідних фактів.

Найбільш повно зміст другого закону термодинаміки відображають постулати Клаузіуса і Томсона.

Постулат Клаузіуса:

Неможливий самовільний перехід тепла від холодного тіла до більш гарячого без змін у навколишньому середовищі.

Постулат Томсона:

Неможливий круговий процес, єдиним результатом якого було б відбір теплоти від деякого теплового резервуару і повного перетворення її в роботу.

Цей постулат очевидно еквівалентний твердженню, що вічний двигун другого роду неможливий. Вічний двигун другого роду - це періодично діючий пристрій, який за рахунок тепла деякого нагрівача виконує роботу (без передачі частини тепла холодильнику).

Математичне формулювання другого закону термодинаміки пов'язане з ім'ям французького інженера Садді Карно, який у 1824 році опублікував єдину свою книгу «Роздуми про рушійну силу вогню і машини, які здатні розвивати цю силу». У ній він глибоко проаналізував роботу теплових машин і встановив закономірності, які на довгий час визначили розвиток термодинаміки, як науки.

Карно показав, що найбільш економічним тепловим двигуном є двигун, у якому використовується цикл, що складається із двох адіабатичних і двох ізотермічних процесів (рис. 15). Згодом цей цикл одержав назву – цикл Карно.

Цикл Карно. Робочим тілом у циклі Карно є ідеальний газ.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Використовуючи перший закон термодинаміки, проаналізуємо всі процеси цього циклу і визначимо його коефіцієнт корисної дії.

Припустимо, що ідеальний газ знаходиться у розташованому вертикально адіабатично ізольованому циліндрі, який закритий зверху поршнем із матеріалу, що не проводить тепло. Поршень має можливість без тертя рухатись уздовж циліндра. Приведемо циліндр із заздалегідь закріпленим поршнем у контакт з деяким тілом, що має температуру T_1 і достатньо велику теплоємність (тепловий резервуар або простіше - нагрівач) і в місці контакту порушимо адіабатичність стінок циліндра. Через певний проміжок часу, внаслідок теплообміну між газом у циліндрі і тепловим резервуаром, між ними встановиться теплова рівновага. Цей стан ідеального газу в циліндрі будемо розглядати як початковий. На рис. 15 цьому стану відповідає точка (1), у якій ідеальний газ має параметри (p_1,V_1,T_1). Тепер дамо можливість поршню здійснювати нескінченно повільне переміщення. Для цього, очевидно, тиск на поршень поза циліндром повинен на нескінченно малу величину відрізнятися від тиску ідеального газу в циліндрі. Розширення газу, внаслідок повільності протікання процесу, відбуватиметься рівноважно при температурі T_1 нагрівача. Оскільки температура газу не змінюється, то внутрішня енергія також залишається постійною і робота, виконана ідеальним газом, здійснюється за рахунок тепла Q_1, одержаного робочим тілом від нагрівача.

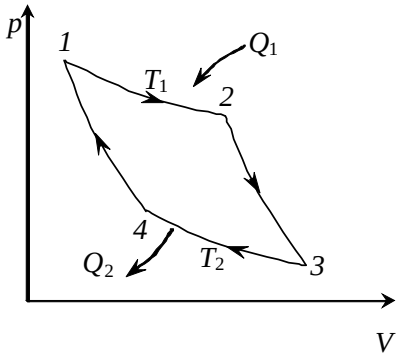


Рис. 15. Цикл Карно

В кінці процесу ізотермічного розширення (точка 2 на рис. 15, параметри газу p_2,V_2,T_1) відновлюємо адіабатичність циліндра і даємо можливість робочому тілу виконувати подальшу роботу квазістатичного розширення в адіабатичних умовах. У цьому процесі робота виконується за рахунок внутрішньої енергії, тому температура робочого тіла знижується до деякої температури T_2, при якій знаходиться ще одне тіло великої теплоємності, яке прийнято називати холодильником (холодильником може служити навколишнє середовище). На рис. 15 цей стан ідеального газу зображений точкою (3) з параметрами p_3,V_3,T_2. Приводимо в контакт циліндр з холодильником, порушуємо в місці

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

контакту адіабатичність циліндра і достатньо повільно, тобто рівноважно при температурі T_2, стискаємо робоче тіло до деякого стану з параметрами p_4,V_4,T_2 (точка 4 на рис. 15). При такому ізотермічному процесі внутрішня енергія робочого тіла не змінюється. Робота, виконана робочим тілом, від'ємна, оскільки $V_4<V_3$, тобто робота виконується над робочим тілом. Тому, відповідно до першого закону термодинаміки, й кількість теплоти негативна за знаком. Отже, у цьому процесі робоче тіло віддає холодильнику деяку кількість теплоти Q_2 при температурі T_2. Із стану з параметрами (p_4,V_4,T_2) у початковий стан (p_1,V_1,T_1) робоче тіло повертаємо достатньо повільним адіабатичним стисненням. Таким чином, ідеальний газ здійснює квазістатичний круговий процес, результатом якого є відбір від нагрівача деякої кількості теплоти Q_1, здійснення роботи A і передання холодильнику деякої кількості теплоти Q_2. Оскільки робоче тіло повернулося у початковий стан, то його внутрішня енергія не змінилася і, відповідно до першого закону термодинаміки, робота, виконана робочим тілом за один цикл, дорівнює $A= Q_1- Q_2$.

Ефективність теплової машини, як уже зазначалось, слід оцінювати відношенням роботи, виконаної робочим тілом за цикл, до одержаної ним за цикл кількості теплоти, тобто його ККД дорівнює:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \qquad (8.1)$$

Для розрахунку ККД циклу Карно запишемо вирази для роботи, виконаної ідеальним газом, і кількості теплоти, одержаної ним від нагрівача, за цикл:

$$A_{12} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1};$$
$$A_{23} = \nu C_V (T_1 - T_2);$$
$$A_{34} = \nu R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3};$$
$$A_{41} = \nu C_V (T_2 - T_1);$$
$$Q_1 = A_{12}.$$

Підставляємо ці вирази у (8.1):

$$\eta = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}. \qquad (8.2)$$

Запишемо рівняння адіабатичних процесів (2-3) і (4-1) (рис.15) у

координатах (T,V):

$$T_1 V_2^{1-\gamma} = T_2 V_3^{1-\gamma};$$
$$T_1 V_1^{1-\gamma} = T_2 V_4^{1-\gamma}.$$

Якщо почленно поділити ці вирази, то одержимо відношення $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$, з урахуванням якого ККД циклу Карно (8.2) визначається наступним чином:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad 1 - \frac{T_2}{T_1}. \qquad (8.3)$$

Із цього виразу випливає, перш за все, практичний наслідок, що навіть для ідеальної оборотної машини, у якій використовуються найвигідніші (з погляду отримання корисної роботи) ізотермічний і адіабатичний процеси, коефіцієнт корисної дії не досягає 100%. Наприклад, при T_1=600°К і T_2=300°К ККД циклу Карно дорівнює ½. У граничному випадку він обертається в одиницю, коли температура холодильника дорівнює абсолютному нулю, але цей випадок, як буде показано нижче, недосяжний. Для машин, які практично можна побудувати, коефіцієнт корисної дії при тих же температурах повинен бути ще меншим (<30%), по-перше, внаслідок наявності необоротних процесів, при яких частина корисної роботи пропадає марно, по-друге, через недосконаліть циклу, тобто за рахунок того, що він, окрім найвигідніших ізотермічних і адіабатичних процесів, може містити й інші процеси. Таким чином, ККД машини Карно є межею можливостей використання машин, що працюють між температурами T_1 і T_2. Це у загальному вигляді буде доведено в подальшому.

Вираз (8.1) є більш загальним, ніж (8.3), оскільки він може бути застосований для будь-якої теплової машини (для будь-якого циклу), а вираз (8.3) - лише для оборотного циклу Карно.

Аналізуючи результат роботи машини Карно за один цикл, приходимо до висновку, що після закінчення циклу відбуваються такі зміни:

1. від нагрівача відбирається кількість теплоти Q_1;
2. до холодильника переходить кількість теплоти $Q_2 < Q_1$;
3. виконується корисна робота (Q_1-Q_2), тобто відбувається перетворення теплоти у механічну роботу.

Зазначимо, що робоче тіло (ідеальний газ) після закінчення циклу перейшло у початковий стан і його внутрішня енергія не змінилася. Отже, газ у результаті не одержав і не віддав теплоти, він є лише

посередником, між нагрівачем і холодильником.

Розглянута машина Карно називається тепловою машиною (цикл здійснюється в напрямі руху годинникової стрілки) і її мета – отримання роботи, на відміну від холодильної машини, що працює по зворотному циклу. Відмінність останньої від першої полягає саме у зміні напряму виконання циклу. Розглянемо стисло дію зворотної оборотної[18] машини Карно. Цикл операцій у ній можна розділити на наступні оборотні процеси (рис. 16,а):

1) розширення газу по адіабаті (1-2) з охолоджуванням газу від температури T_1 до T_2 при зміні об'єму від V_1 до V_2;

2) розширення по ізотермі (2-3) при постійній температурі T_2 із зміною об'єму від V_2 до V_3;

3) стиснення по адіабаті (3-4) шляхом виконання зовнішньої роботи над робочим тілом, коли відбувається нагрівання газу від температури T_2 до T_1 при зменшенні об'єму від V_3 до V_4;

4) стиснення (4-1) (знову ж таки - виконання зовнішньої роботи над робочим тілом) при температурі T_1 із зміною об'єму від V_4 до первинного - V_1

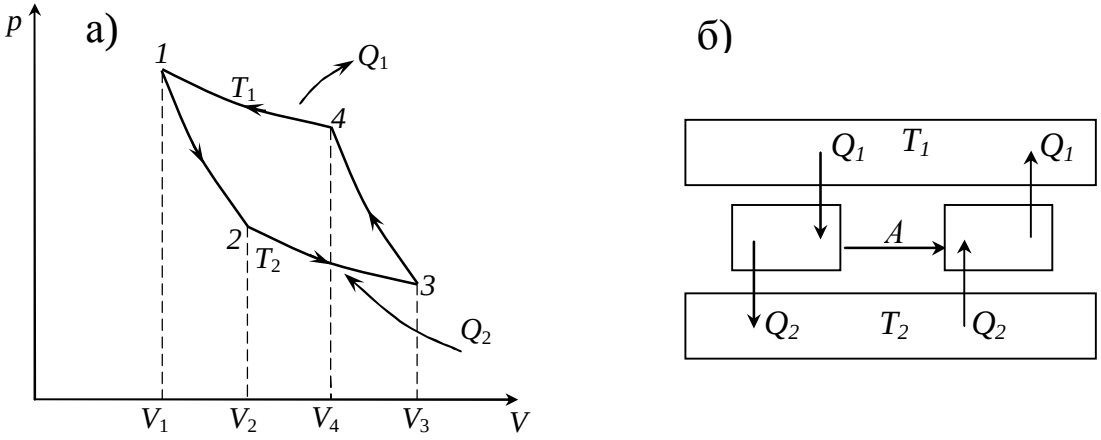


Рис. 16. Цикл холодильної машини Карно (а) і спарена робота двох машин Карно (б)

При ізотермічному розширенні газу (2-3) від холодного тіла при температурі T_2 відбирається теплота Q_2, яка повністю переходить у роботу; навпаки, при ізотермічному стисненні (4-1) над газом здійснюється

[18] Термін „зворотна" машина означає, що циклічний процес виконується проти ходу годинникової стрілки, а термін „оборотна" машина указує, що всі процеси у даному циклі можуть бути проведені у зворотному напрямі і при цьому ніяких змін у системі і навколишньому середовищі не відбудеться.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com
ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

зовнішня робота і теплота Q_1 передається до більш нагрітого тіла з температурою T_1. Очевидно, кількість теплоти Q_1, передана більш нагрітому тілу, складається з теплоти Q_2, яка була відібрана у холодного тіла, і теплоти (Q_1-Q_2), одержаної за рахунок роботи стискування.

Зворотна машина не дає корисної роботи, оскільки робота, здійснена за цикл, більша ніж робота самого газу, але така машина є корисною тому, що за її допомогою можна відбирати у холодного тіла теплоту й поступово виконувати його охолоджування, що, в принципі, й використовується в сучасних холодильниках. Однак це не суперечить постулату Клаузіуса, оскільки у даному випадку теплота переходить від холодного тіла до гарячого не сама собою, а в результаті виконання зовнішньої роботи, наприклад, роботи компресорів у побутових холодильниках. Для роботи компресорів необхідно, щоб десь на електростанціях падала вода, спалювалося паливо або ділилися ядра атомів урану, тобто у навколишньому середовищі після закінчення циклу холодильної машини залишаються зміни.

Легко зрозуміти, що якщо між нагрівачем і холодильником працюють дві однакові оборотні машини Карно, із яких одна є прямою, а інша зворотною (рис. 16,б), корисну роботу, отриману від першої машини, ми можемо цілком витратити на стиснення робочого тіла у другій машині. В результаті з нагрівачем і з холодильником ніяких змін не відбудеться і обидва робочі тіла повернуться у початковий стан.

Звертаємо увагу на те, всі процеси в оборотному циклі Карно ми проаналізували виключно на основі першого закону термодинаміки. Із виразу (8.3) витікає, що ККД оборотного циклу Карно залежить лише від температур нагрівника і холодильника. Але цикл Карно можна здійснити не тільки з ідеальним газом, а й з будь-якою речовиною у будь-якому агрегатному стані. Більш того, можна виконати цикл Карно, у якому всі процеси, або тільки деякі, не будуть оборотними. Тоді і весь цикл не буде оборотним. У такому разі всі формули, які ми використовували для аналізу оборотного циклу Карно (за виключенням першого закону термодинаміки), використовувати не можна (так як вони можуть застосовуватись лише для оборотних процесів). У цьому випадку аналіз циклу можливий лише на основі теореми Карно і другого закону термодинаміки, які будуть розглянуті у подальшому.

Таким чином, оборотний цикл Карно і його узагальнення – необоротний цикл є своєрідним містком між першим і другим законами термодинаміки.

Продовжуючи подальші узагальнення, можна відволіктись від

образу якоїсь машини і говорити просто про цикли, маючи на увазі під циклом замкнутий процес, у якому речовина після закінчення циклу повертається у початковий стан і відбувається виконання роботи й обмін теплом між двома тілами - нагрітим і холодним. Використання циклічних процесів при розв'язанні задач термодинаміки виявлялося дуже корисним, так що з часом перетворилося на, так званий, метод циклів, який широко застосовувався творцями термодинаміки (Карно, Клаузіус, Томсон, Нернст, Планк та ін..) на перших етапах її розвитку як науки.

Як уже зазначалось, другий закон термодинаміки спочатку був сформульований у вигляді декількох постулатів. Доведемо, що постулати Томсона і Клаузіуса, формулювання яких була наведено раніше, і які найбільш повно відображають зміст другого закону термодинаміки, еквівалентні.

Еквівалентність постулатів означає, що якщо здійснюється один із постулатів, наприклад Клаузіуса, то повинен здійснюватись і постулат Томсона, і навпаки, якщо порушується один, то порушується й інший.

Доведення будемо вести від зворотного. Припустимо, що постулат Клаузіуса порушується, тобто можна здійснити процес, при якому теплота сама собою переходить від тіла з нижчою температурою до тіла з вищою температурою і ніяких змін у навколишньому середовищі при цьому не відбувається, а постулат Томсона виконується, тобто неможливо побудувати періодично діючу машину, яка б здійснювала роботу шляхом взяття у деякого джерела теплоти і повного перетворення його в роботу, так що при цьому ніяких інших змін у навколишніх тілах не відбувається. Отже, для дії такої машини (яку заперечує постулат Томсона) необхідна наявність тільки джерела тепла і робочого тіла, що здійснює роботу.

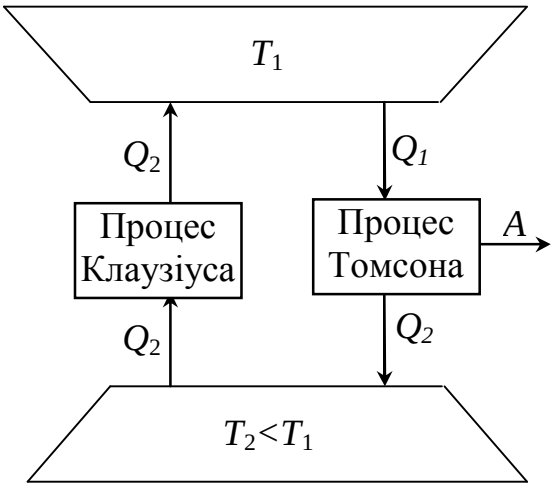


Рис. 17. До доведення еквівалентності постулатів Клаузіуса і Томсона

Доведемо, що наше припущення є невірним.

Нехай є два термостати (тіла великої теплоємності), що знаходяться при температурах T_1 і T_2, причому $T_1>T_2$. Припущення про порушення постулату Клаузіуса означає,

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

що існує такий процес, при якому деяка кількість теплоти (позначимо її Q_2) сама собою переходить від холоднішого тіла з температурою T_2 до тіла з вищою температурою T_1 без змін у навколишньому середовищі. На рис. 17 у лівій його частині умовно зображений цей процес. Побудуємо на базі двох вказаних термостатів теплову машину (на рис. 17 її модель зображена – праворуч), що працює за прямим оборотним циклом Карно, яка відніматиме у гарячого тіла T_1 деяку кількість теплоти Q_1, частина цієї кількості теплоти йде на виконання роботи A над зовнішніми тілами, а частина – передається холоднішому тілу з температурою T_2. Побудуємо цю теплову машину так, щоб вона віддавала холоднішому тілу рівно стільки тепла Q_2, скільки само собою передається від нього гарячому тілу, в результаті припущення про не виконання постулату Клаузіуса. Ця машина за рахунок тепла Q_1, одержаного від нагрівача, виконала роботу $A=Q_1-Q_2$ над навколишніми тілами і передала холодильнику кількість теплоти Q_2. Таким чином, у результаті порушення постулату Клаузіуса і виконання постулату Томсона стан холодильника не змінився (від нього віднялася кількість теплоти Q_2 і йому передалась така ж кількість теплоти), від нагрівача віднялася кількість теплоти Q_1-Q_2 і ця кількість повністю перетворилася на роботу. Але, згідно з постулатом Томсона, дія теплової машини, яка все тепло перетворює в роботу, неможлива. Отже, наше припущення про виконання одного постулату і одночасне порушення іншого - не вірне. Таким чином, ми довели, що якщо порушується постулат Клаузіуса, то порушується й постулат Томсона. Таким же чином можна довести, що: а) – якщо порушується постулат Томсона, то порушується й постулат Клаузіуса; б) – якщо виконується постулат Клаузіуса, то виконується й постулат Томсона і навпаки. Із всього викладеного вище витікає, що постулати Клаузіуса і Томсона за фізичним змістом еквівалентні.

§ 8.2. Аналітичне формулювання другого закону термодинаміки для оборотних процесів

Розглянемо другий закон термодинаміки стосовно рівноважних (оборотним) процесів. Нагадаємо, що оборотні процеси – це процеси, які допускають можливість проведення їх у зворотному напрямку так, що у навколишньому середовищі ніяких змін не відбудеться. Для оборотного циклу Карно, у якому робочим тілом служить ідеальний газ, ми довели,

що його ККД залежить лише від температури холодильника і температури нагрівача (8.3). Але не слід думати, що цей висновок справедливий лише у випадку, коли робочим тілом служить ідеальний газ. Карно довів (перша теорема Карно), що ***ККД оборотних циклів, які виконуються в однаковому температурному інтервалі, не залежать від роду робочого тіла***. Доведемо цю теорему.

Нехай є два термостати з температурами T_1 і T_2 ($T_1 > T_2$), які ми будемо використовувати у якості нагрівача та холодильника двох теплових машин, в одній із яких робочим тілом служить ідеальний газ, а у іншій - довільне тіло (реальний газ, рідина, тверде тіло, чи їх довільна комбінація). Запишемо загальні вирази (8.1) для ККД цих машин:

$$\eta_{дов.} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}; \qquad \eta_{ід.газ} = \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1}. \tag{8.4}$$

Настроїмо теплові машини так, щоб одна із них (наприклад, з довільним робочим тілом) здійснювала прямий цикл Карно, а друга (робоче тіло – ідеальний газ) – зворотний, причому – вся робота, яку виконувала перша машина, використовується для виконання зворотного циклу у другій машині (рис. 18).

Припустимо, що ККД залежить від роду робочого тіла, тобто $\eta_{дов.} \neq \eta_{ід.газ}$, наприклад, $\eta_{дов.} > \eta_{ід.газ}$. Використовуючи це припущення і (8.4), маємо:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} > \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1}. \tag{8.5}$$

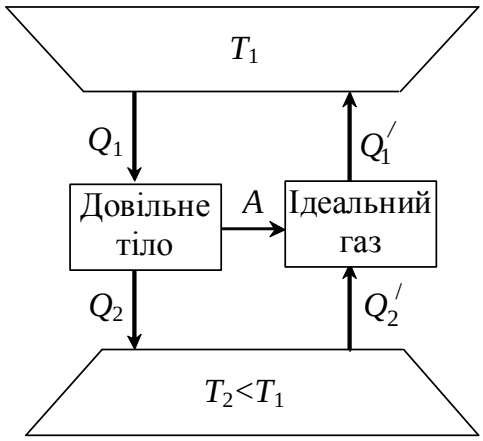


Рис. 18. До теореми Карно

Оскільки чисельники у лівій і правій частині цієї нерівності однакові (робота за умови настройки машин однакова)

$$Q_1 - Q_2 = Q'_1 - Q'_2, \tag{8.6}$$

то приходимо до нерівності $Q_1 < Q'_1$. Враховуючи цю нерівність,

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

перегрупуємо члени в (8.6):

$$Q_1 - Q'_1 = Q_2 - Q'_2 < 0.$$

Останній вираз показує, що деяка кількість теплоти (див. рис. 17) перейшла від холодильника до нагрівника і при цьому ніяких змін у навколишньому середовищі не відбулось, що суперечить постулату Клаузіуса. Тому наше припущення ($\eta_{дов.} > \eta_{ід.газ}$) не вірне. Для того, щоб переконатись, що й зворотне припущення ($\eta_{дов.} < \eta_{ід.газ}$) невірне, достатньо машини поміняти місцями і виконати аналогічні розрахунки. Таким чином, приходимо до висновку, що, незалежно від роду робочого тіла, ККД циклу Карно $\eta_{дов.} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ визначається лише температурою холодильника та нагрівника (8.3) і для оборотного циклу Карно завжди можна писати:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \qquad (8.7)$$

або

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Із урахуванням того, що знаки кількості теплоти протилежні (Q_1>0, Q_2<0), для їх абсолютних значень маємо:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \qquad (8.8)$$

Відношення кількості теплоти до температури, при якій воно одержане, називається ***зведеною теплотою***. Тому можемо стверджувати, що сума зведених теплот у циклі Карно дорівнює нулю.

Розглянемо довільний оборотний цикл і перетнемо цей цикл нескінченно великою кількістю ізотерм і адіабат, тобто даний цикл включатиме множину нескінченно малих циклів Карно (рис. 19).

Нехай, далі, всі елементарні цикли виконуються в одному й тому самому напрямі, наприклад, як і основний цикл - за стрілкою годинника. Усі ці цикли оборотні і для них справедливий вираз (8.8). Додамо почленно усі вирази (8.8), записані для зображених на рис. 19 елементарних циклів Карно:

$$\sum \frac{\Delta Q}{T} = 0.$$

Неважко побачити, що в цьому виразі не повинно бути усіх членів,

що належать до тих відрізків адіабат і ізотерм, на яких елементарні цикли стикаються між собою. Для адіабат це випливає із того, що для них $\Delta Q = 0$. Що ж до ізотерм, то вони у сусідніх циклах проходять у протилежних напрямах. Таким чином, величини $\frac{\Delta Q}{T}$, що належать до ізотерм, по яких цикли стикаються, в сумі повинні давати нуль.

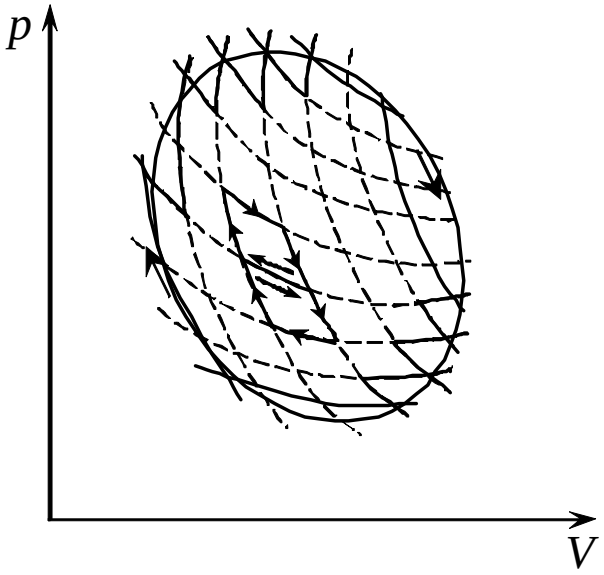


Рис. 19. Перетин довільного циклу системою ізотерм та адіабат

Звідси випливає, що у сумі $\sum \frac{\Delta Q}{T} = 0$ не повинно бути доданків, які належать до ліній стикання елементарних циклів, і, отже, повинні залишатись лише доданки, які належать до зовнішнього контуру, яким є вихідний цикл.

У граничному випадку (кількість елементарних циклів Карно прямує до нескінченності) сума $\sum \frac{\Delta Q}{T} = 0$ переходить у співвідношення:

$$\oint_L \frac{dQ}{T} = 0. \qquad (8.9)$$

Ми одержали інтеграл, який у літературі відомий під назвою - інтеграл Клаузіуса

Як відомо із математики одержаний інтеграл - це криволінійний інтеграл і те, що такий інтеграл вздовж замкнутої лінії дорівнює нулю, означає, що підінтегральний вираз є повним диференціалом (див. Доповнення І) деякої функції. Ця функція одержала назву – ентропія (*S*). Тому можна записати:

$$dS = \frac{dQ}{T}\ . \qquad (8.10)$$

Оскільки, як це витікає із (8.9,10), $\oint_L dS = 0$, то ентропія (як і внутрішня енергія, для якої $\oint_L dE = 0$) являється функцією стану системи.

Легко переконатись, що інтеграли значення яких вздовж деякої замкнутої лінії дорівнюють нулю, при інтегруванні вздовж не замкнутої лінії, приймають значення, які не залежать від виду лінії інтегрування, а визначаються лише початковою і кінцевою точкою.

Дійсно, оскільки ентропія є функцією стану, то

$$\oint_L dS = 0;$$

З іншої сторони, інтеграл вздовж замкнутої лінії (див. рис. 20) дорівнює сумі інтегралів на окремих ділянках замкнутої лінії, тобто:

$$\oint_L dS = \int_{1a2} dS + \int_{2b1} dS = \int_{1a2} dS - \int_{1b2} dS = 0, \Rightarrow$$

$$\int_{1a2} dS = \int_{1b2} dS,$$

причому кожний із інтегралів останньої рівності визначає зміну ентропії при переході системи від першого стану до другого.

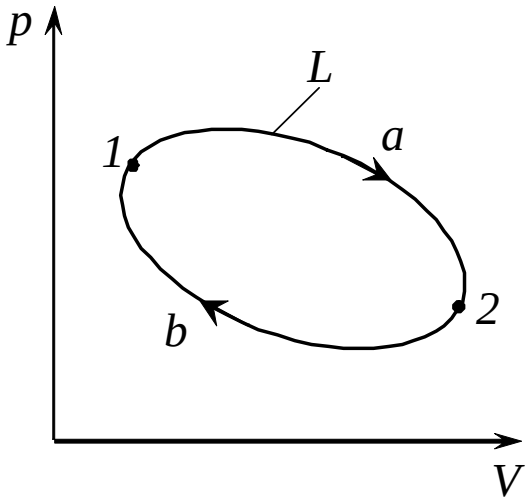


Рис. 20. До доведення незалежності зміни ентропії від виду процесу

Отже, зміна ентропії, при переході від одного стану до іншого, не залежить від того яким шляхом система перейшла із одного стану в інший, а це, в свою чергу, означає, що значення ентропії системи залежить лише від стану і не залежить від виду процесу, за допомогою якого система перейшла у даний стан, тобто, як уже зазначалось, ентропія, як і внутрішня енергія, є функцією стану.

Дійсно, якби ентропія не була б однозначною функцією стану, то із стану, зображеного на рис. 21 точкою (3), зміна стану системи могла б здійснюватися по безлічі адіабат (дві із їх (3-2) і (3-1) показані на рис. 21). Іншими словами кажучи, можливим був би перетин адіабат. Але це призводить до порушення другого закону термодинаміки, оскільки при цьому можливий круговий процес, зображений на рис. 21 відрізками ізотерми (1-2) і відрізками адіабат (2-3) (3-1), які перетинаються. На ділянці ізотермічного процесу (1-2) такого циклу від термостата береться теплота Q_1 і за рахунок цієї теплоти без відведення тепла виконується додатна робота, що чисельно дорівнює площі, яка обмежується циклом. Ми одержали б таким чином вічний двигун другого роду.

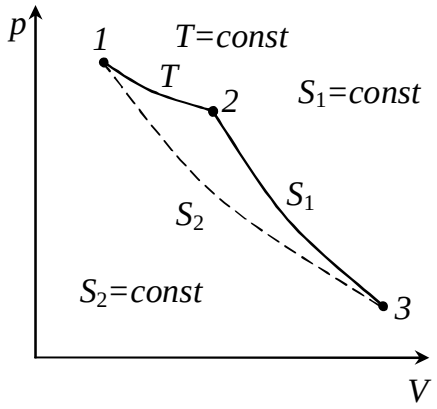


Рис. 21. До доведення неможливості перетину адіабат

Неможливість вічного двигуна другого роду призводить до неможливості перетину адіабат і - до однозначності ентропії.

Взагалі кажучи, всі величини, які для даного стану системи мають цілком певне значення (*S, E, I, V, T, p*,…), є функціями стану. Проте, між функціями стану (*S, E, I*) і такими як (*V, p, T*), є істотна відмінність: останні можуть бути експериментально виміряні і тому їх зазвичай називають параметрами стану, а функції стану (*S, E, I* і деякі інші) – можуть бути лише розраховані за відомими експериментальними значеннями параметрів стану.

Вираз (8.10) може розглядатися як аналітичне формулювання другого закону термодинаміки для оборотних (квазістатичних) процесів.

Узагальнення виразу (8.10) на скінчену зміну стану системи при оборотних процесах показує, що будь-яка рівноважна система володіє адитивною функцією стану – ентропією, яка визначається виразом

$$S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + S_0 \,. \qquad (8.11)$$

Константу S_0 у рамках першого і другого законів термодинаміки визначити неможливо, але на практиці фактично завжди представляє інтерес не значення ентропії у деякому стані, а зміна ентропії під час переходу системи із одного стану в інший:

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \qquad (8.12)$$

і при цьому значення сталої S_0 не є суттєвим.

Зміна ентропії в оборотному круговому процесі дорівнює нулю. Але, якщо яке-небудь тіло або система здійснює оборотний не циклічний процес, то ентропія може як збільшуватись, так і зменшуватись. Знак зміни ентропії залежить від знаку *dQ,* оскільки температура *T* позитивна. Очевидно, якщо тіло отримує теплоту, то ентропія його зростає; коли тіло віддає теплоту, то ентропія його зменшується.

Нескінченно мала кількість теплоти, яка призводить до зміни ентропії, визначається виразом:

$$dQ = TdS \qquad (8.13)$$

Цей вираз для елементарної кількості теплоти має такий же вигляд, як і вираз (7.1) для елементарної роботи, причому абсолютна температура *T*, як і тиск у виразі (7.1) є інтенсивним параметром, а ентропія (як і об'єм в (7.1)) - екстенсивним параметром теплопередачі. Схожість виразів для *dQ* і *dA* обумовлена спорідненістю природи цих величин: і та й інша величина виражають кількість енергії, яку одержує система.

Із виразів (8.10-12) випливає, що при всіх адіабатних квазістатичних процесах ентропія тіла залишається без зміни, оскільки *dQ=0,* і тому адіабатні оборотні процеси називають також ізоентропічними, адіабату - кривою рівної ентропії або ізоентропою.

Положення про існування у будь-якої термодинамічної системи однозначної та адитивної функції стану - ентропії *S,* яка при рівноважних адіабатичних процесах не змінюється, і складає зміст другого закону термодинаміки для оборотних процесів.

Як видно з формули (8.10), розмірність ентропії співпадає із розмірністю теплоємності.

Таким чином, другий закон термодинаміки для оборотних процесів математично записується у вигляді (8.10-12) і включає в себе два твердження:

- всяка термодинамічна система володіє однозначною і адитивною функцією стану – ентропією;
- оборотні (квазістатичні) процеси в ізольованій системі відбуваються без зміни ентропії.

Квазістатичні (оборотні) процеси, як уже зазначалось, відбуваються при нескінченно малій різниці температур, концентрацій і тиску, тобто

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

вони повинні відбуватися з нескінченно малою швидкістю. Оборотні процеси – це ідеалізовані процеси, які лише в тому або іншому ступені точності відображають закономірності реальних процесів природи, але вивчення їх і узагальнення одержаних результатів допомагає зрозуміти закономірності реальних, у загальному випадку, необоротних процесів.

§ 8.3. Основне рівняння термодинаміки для оборотних процесів

Об'єднуючи математичні вирази першого та другого законів термодинаміки для оборотних процесів

$$dQ = dE + dA,$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = TdS,$$

одержимо рівняння

$$TdS = dE + pdV. \qquad (8.14)$$

Це рівняння являється найфундаментальнішим співвідношенням усієї термодинаміки квазістатичних (оборотних) процесів. Воно пов'язує між собою основні термодинамічні величини (T,S,E,p,V), які характеризують стан системи. Тому вираз (8.14) одержав назву основної термодинамічної рівності, або основного рівняння термодинаміки квазістатичних систем[19]. Із цього рівняння, зокрема, формально витікає, що в ізольованій системі (E=const, V=const) dS=0, тобто оборотні процеси в такій системі йдуть без зміни ентропії.

Дійсно, у всіх чисто механічних процесах, де відсутнє тертя, теплота не утворюється, тому зміни ентропії окремих тіл системи не відбувається, а, отже, ентропія всієї системи залишається незмінною.

При будь-яких явищах розповсюдження всіх видів випромінювання у відсутність поглинання їх середовищем також не виділяється теплота, тобто знову dQ = 0, а значить, і від цих процесів ентропія всієї ізольованої системи змінитися не може.

При оборотних процесах теплопровідності передача теплоти

[19] У випадку, коли робота виконується не тільки за рахунок зміни об’єму системи, а й за рахунок зміни інших зовнішніх параметрів (напруженість електричного чи магнітного поля, поверхневого натягу та ін.) у основне рівняння термодинаміки потрібно включити відповідну роботу.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

відбувається всякий раз таким чином, що температура деякого тіла на нескінченно малу величину відрізняється від температури дотичних тіл, інакше умову оборотності не було б здійснено. Отже, якщо у якому-небудь подібному процесі тіло одержало від джерела теплоту dQ, то ентропія джерела зменшиться на величину dQ/T і якраз на цю ж величину збільшиться ентропія даного тіла (нехтуючи нескінченно малою різницею температур). Спад ентропії одного тіла точно компенсується ростом її у іншого тіла, а звідси витікає, що ентропія всієї системи від оборотної передачі тепла змінитися не може.

Якби в ізольованій системі могли відбуватись лише оборотні кругові процеси (цикли), наприклад - працюють машини Карно, то і в цьому випадку ентропія всієї системи залишається без зміни. Дійсно, за кожен цикл робоче тіло повертається у початковий стан, і тому його ентропія, як функція стану, залишається без зміни. Що стосується нагрівачів і холодильників, які беруть участь в круговому процесі, то для них ми, на підставі інтеграла Клаузіуса для оборотних процесів, завжди можемо написати:

$$\int \frac{dQ_1}{T_1} = \int \frac{dQ_2}{T_2},$$

де величини із індексом (1) – відносяться до нагрівача, а – (2) – до холодильника. Таким чином, зменшення ентропії нагрівачів дорівнює приросту ентропії холодильників.

Основне рівняння термодинаміки ми будемо часто використовувати у подальшому.

§ 8.4. Розрахунок зміни ентропії

У рамках термодинаміки, як уже зазначалось, за другим законом термодинаміки (8.12) можна розрахувати лише зміну величини ентропії. Покажемо як це можна зробити на простих прикладах.

Знайдемо зміну ентропії довільної простої[20] системи між двома її станами, перехід між якими здійснюється одним із оборотних процесів і покажемо, що ця різниця визначається через величини, які можна безпосередньо вимірювати на досліді.

1. Адіабатичний процес. Якщо система, яку ми розглядаємо,

[20] Термін „проста система” вказує, що система характеризується єдиним зовнішнім параметром – об’ємом.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

перебуває у середині адіабатичної оболонки ($dQ=0$), то в ній можливі тільки адіабатичні процеси. Якщо вини являються оборотними, то для них справедливий висновок, який ми уже формулювали:

- ентропія системи залишається сталою ($\Delta S = 0$) в кожному оборотному адіабатичному процесі.

Оборотні адіабатичні процеси є ізоентропічними, а адіабати, які їх графічно зображують, являють собою ізоентропічні лінії, або ізоентропи.

2. Ізотермічний процес. Якщо початковий і кінцевий стани системи відповідають одній і тій же температурі *T,* то перехід між ними можна здійснити оборотним ізотермічним процесом: *T=const.*

У такому разі різниця ентропії, згідно з (8.12), відразу визначиться таким простим виразом:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 dQ \Rightarrow$$
$$S_2 - S = \frac{Q}{T}. \qquad (8.15)$$

Як відомо, зміна агрегатних станів речовин (пароутворення, плавлення та ін.) відбуваються при постійній температурі і є практично рівноважними процесами. Тому одержаний вираз (8.15), можна застосовувати для таких процесів. У такому разі для одиниці маси (або 1 моля) зміна ентропії, виразиться через величини, які можна виміряти експериментально:

$$S_2 - S_1 = \frac{\lambda}{T}, \qquad (8.16)$$

де $\lambda = Q$ - це питома (молярна) теплота процесу.

Легко пересвідчитись, що зміну ентропії ідеального газу при ізотермічному процесі можна виразити наступним чином:

$$S_2 - S = \nu R \ln\frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln\frac{p_1}{p_2}.$$

3. Ізохоричний процес. Припустимо тепер, що у початковому і кінцевому станах система займає однаковий об'єм *V*. Такий перехід між ними можна здійснити оборотним ізохоричним процесом (*V=const*). При цьому елементарна кількість теплоти, яку одержує (віддає) система, згідно з (7.23,25), дорівнює:

$$dQ = \nu c_V dT.$$

Звідси на, основі (8.12), відразу знаходимо зміну ентропії:

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \nu \int_1^2 \frac{c_V dT}{T}.$$

Якщо, зокрема, молярну теплоємність c_V у даному інтервалі температур можна розглядати як сталу величину, то матимемо:

$$S_2 - S_1 = \nu c_V \int_1^2 \frac{dT}{T};$$

або:

$$S_2 - S_1 = \nu c_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \qquad (8.17)$$

Зрозуміло, що всі величини в останній формулі легко знаходяться із досліду.

4. Ізобаричний процес. Припустимо, нарешті, що початковий і кінцевий стани системи відповідають одному і тому ж значенню тиску. У такому випадку перехід між ними можна здійснити оборотним ізобаричним процесом. Тоді, згідно з (7.43) $dQ = \nu c_p dT$, де c_p - молярна теплоємність системи при сталому тиску. Тому зміна ентропії системи буде дорівнювати:

$$S_2 - S_1 = \nu \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T}.$$

При сталій теплоємності c_p зміна ентропії буде залежати від кінцевої і початкової температури:

$$S_2 - S_1 = \nu c_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \nu c_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \qquad (8.18)$$

Таким чином, постійна інтегрування S_0 (див. формулу (8.11)) при розрахунку зміни ентропії із розгляду випадає.

Підкреслимо, що в усіх попередніх формулах, побудованих тільки на другому законі, які виражають різницю ентропії у двох станах, ентропія безпосередньо пов'язується з кількістю теплоти, яка, очевидно, характеризує процес, який протікає у системі, а не її стан.

Зовсім інша ситуація складеться, коли ми будемо ґрунтуватись на обох законах термодинаміки, тобто на основному рівнянні термодинаміки (8.14). Воно дає принципову можливість визначити зміну ентропії в залежності від параметрів системи, оскільки її внутрішня енергія та робота, у загальному випадку, є функціями цих параметрів.

Дійсно, із основного рівняння термодинаміки (8.14) можна виразити диференціал ентропії:

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$dS = \frac{1}{T}\left(dE + pdV\right). \qquad (8.19)$$

Зміну ентропії, як функцію параметрів станів, одержимо, якщо виконаємо інтегрування цього виразу в межах цих станів. Але, звичайно, для практичного здійснення цієї мети необхідно мати явний вираз як для калоричного $E=f(V,T)$, так і для термічного $p=f(V,T)$ рівнянь стану системи. Для найпростішої системи – ідеального газу ці рівняння відомі, тому для нього зміну ентропії, як функцію параметрів цих станів, при зміні стану системи, можна виразити достатньо просто.

Для ідеального газу маємо (5.2; 7.25): $dE = \nu c_V dT$, $p = \frac{\nu RT}{V}$.

Підставляємо ці вирази у (8.19) і інтегруємо

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \nu c_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow \\ S_2 - S_1 &= \nu c_V \ln\frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln\frac{V_2}{V_1}, \end{aligned} \qquad (8.20)$$

що й дає шуканий вираз зміни ентропії при зміні стану ідеального газу як функцію параметрів V і T.

Щоб зміну ентропії ідеального газу визначити у змінних p і V, скористуємось (8.19), (7.25) і рівнянням Менделєєва-Клапейрона (5.2), за допомогою якого виразимо диференціал температури

$$dT = \frac{pdV + Vdp}{\nu R}$$

і виключимо його із рівняння (8.19).

Виконавши елементарні перетворення та інтегрування, одержимо:

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \nu c_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dp}{p} + c_p \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow \\ S_2 - S_1 &= \nu c_V \ln\frac{p_2}{p_1} + \nu c_p \ln\frac{V_2}{V_1}. \end{aligned} \qquad (8.21)$$

Нарешті, можна аналогічним чином знайти зміну ентропії ідеального газу як функцію параметрів T, p:

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$S_2 - S_1 \quad vc_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - vR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dp}{p} \Rightarrow$$

$$S_2 - S_1 \quad vc_p \ln \frac{T_2}{T_1} - vR \ln \frac{p_2}{p_1}. \qquad (8.22)$$

Як видно із виразів для зміни ентропії (8.20-22), стала інтегрування в (8.11) при зміні стану ідеального газу виключається автоматично. Але якщо за допомогою основного рівняння термодинаміки (8.14), калоричного (7.25) та термічного (5.2) рівнянь аналогічним чином знайти значення ентропії, як функцію параметрів цього стану, ідеального газу

$$S = vc_V \ln T + vR \ln V + S_0, \qquad (8.23)$$

$$S = vc_V \ln p + vc_p \ln V + S_0, \qquad (8.24)$$

$$S = vc_p \ln T - vR \ln p + S_0, \qquad (8.25)$$

то всі ці вирази дають значення ентропії з точністю до постійної S_0, яку, як уже раніше відзначалось, у рамках першого та другого законів термодинаміки визначити неможливо. Обговорення цієї проблеми відкладемо до розгляду третього закону термодинаміки.

§ 8.5. Аналітичне формулювання другого закону термодинаміки для необоротних процесів

При необоротних процесах кожен стан системи, або ряд станів, є не рівноважними. Це означає, що процеси відбуваються з такою швидкістю, при якій параметри у різних частинах системи (температура, тиск, концентрація та ін.) не встигають вирівнятися за рахунок теплового руху частинок системи. Очевидно, що це завжди відбуватиметься при скінченій різниці параметрів різних частин системи або системи і навколишнього середовища.

Якщо хоча б якась частина процесу є не рівноважним процесом, то і весь процес є не рівноважним. Він, на відміну від рівноважного процесу, не допускає можливості повернення системи у початковий стан так, щоб у навколишньому середовищі не відбулися зміни, тобто такі процеси є необоротними. Ця принципова відмінність оборотних і необоротних процесів призводить до принципової відмінності взаємного перетворення теплоти і роботи при таких процесах, що доводить друга теорема Карно.

Друга теорема Карно: ***ККД оборотного циклу Карно завжди більший ККД необоротного циклу, який здійснюється з тим же холодильником і з тим же нагрівачем.***

Для доведення другої теореми Карно розглянемо два тіла з достатньо великою теплоємністю і різними температурами: $T_1>T_2$ (рис. 22).

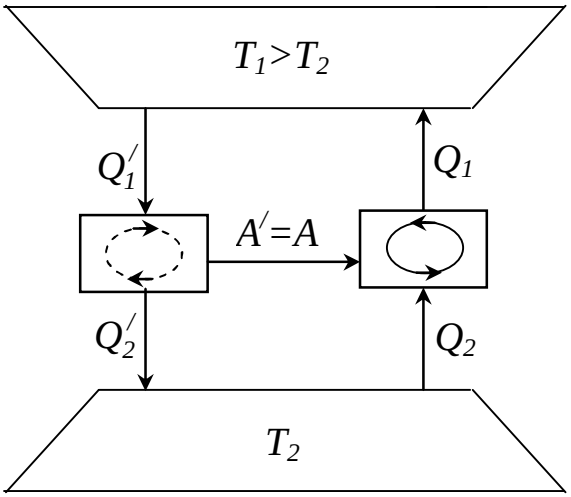


Рис. 22. Ілюстрація теореми Карно

Тіло з вищою температурою використовуватимемо як нагрівач, друге – як холодильник у двох теплових машинах, одна з яких працює по прямому циклу, друга - по зворотному. Причому, нехай машина, яка працює по зворотному циклу (проти годинникової стрілки – це холодильна машина) використовує тільки оборотні процеси. У іншій машині використовується необоротний циклічний процес, і її цикл здійснюється за годинниковою стрілкою - це теплова машина. Її призначення – отримання корисної (додатної за знаком) роботи.

Запишемо вирази для ККД цих машин:

$$\eta_{н.обор} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1};$$

$$\eta_{обор} = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'}.$$

У результаті дії теплової машини від нагрівача відбирається кількість теплоти Q_1, холодильнику віддається - Q_2, одержана робота ($A = Q_1 - Q_2$) повністю йде на приведення в дію холодильної машини. Над робочим тілом холодильної машини виконується вказана робота і при цьому від холодильника відводиться кількість теплоти Q_2', а нагрівачу передається - Q_1'. Обидві машини, включаючи їх робочі тіла, нагрівач і холодильник, є ізольованою системою.

Оскільки оборотні й необоротні процеси принципово відрізняються, то випадок рівності їх ККД виключаємо

$$\eta_{обор} \neq \eta_{н.обор}.$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Теорема Карно вказує, що повинна виконуватися нерівність:

$$\eta_{обор} > \eta_{н.обор}.$$

Щоб це довести припустимо протилежне:

$$\eta_{обор} < \eta_{н.обор}.$$

Використовуючи вирази для ККД машин і настройку машин (робота, виконана тепловою машиною, повністю витрачається на приведення в дію холодильної машини) $A = A'$, можна записати наступне:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'}; \qquad \text{(I)}$$

Оскільки в чисельниках дробів цієї нерівності стоїть робота, однакова для обох машин

$$Q_1' - Q_2' = Q_1 - Q_2, \qquad \text{(II)}$$

то нерівність (I) виконується, якщо виконується наступна нерівність:

$$Q_1 < Q_1' \Rightarrow Q_1 - Q_1' < 0 \qquad \text{(III)}$$

Перегрупуємо (II), з урахуванням (III),

$$Q_1 - Q_1' = Q_2 - Q_2' < 0,$$

або

$$Q_1' > Q_1,$$
$$Q_2' > Q_2.$$

Ці нерівності вказують, що деяка кількість теплоти відібрана від холодильника і передалася нагрівачу без інших змін у навколишньому середовищі (рис. 22). Але це суперечить постулату Клаузіуса. Таким чином, наше припущення, що

$\eta_{обор} < \eta_{н.обор}$, не вірне.

Отже, вірним буде наступне співвідношення ККД оборотного і не оборотного циклу:

$$\eta_{обор} > \eta_{н.обор},$$

тобто ККД оборотного циклу завжди більше ККД не оборотного циклу, здійснюваного з тим же холодильником і нагрівачем, що і доводить другу теорему Карно.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Таким чином, якщо при здійсненні циклу у наявності є необоротні процеси, то це обов'язково призведе до зменшення кількості корисної роботи, що отримується за цикл. Дійсно, якщо в машині Карно є тертя, то частина тепла, що підводиться до системи, піде на роботу проти сил тертя, що призведе до зменшення корисної роботи. Якщо у системі відбувається неврівноважене розширення внаслідок скінченого перепаду тиску, то це призведе до того, що частина енергії буде витрачена на збільшення кінетичної енергії окремих шарів робочого тіла (наприклад, газу), причому ця енергія у подальшому перейде в теплоту, що призведе до зменшення корисної роботи. Нарешті, за наявності перенесення теплоти шляхом теплопровідності частина теплоти, одержаної від нагрівача, йтиме на нагрівання деталей машини і потім марно розсіється. Звідси ясно, що в необоротній машині Карно завжди відбуватиметься втрата теплоти і, отже, зменшення отриманої корисної роботи. Корисна робота здійснюватиметься за рахунок не всієї тієї теплоти, за рахунок якої вона могла б бути вироблена в оборотній машині. Крім цього, у реальних машинах завжди існують процеси, які не входять до циклу Карно, а це також призводить до зменшення ККД.

Розглянемо тепер, із урахуванням теореми Карно, деякий довільний необоротний цикл і оборотний цикл Карно, який здійснюється з тим же нагрівачем і холодильником, що і даний необоротний цикл.

Відповідно до теореми Карно маємо:

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} > \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \qquad \text{(IV)}$$

де Q_1 - кількість теплоти, одержана робочим тілом у необоротному циклі від нагрівача з температурою T_1, Q_2 - тепло передане ним холодильнику (T_2).

Нерівність (IV) можна переписати у вигляді

$$1 - \frac{T_2}{T_1} > 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Із урахуванням знаку переданої кількості теплоти (Q_2<0), ця нерівність приводить до висновку, що в необоротному циклі сума зведених теплот менша нуля:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0. \qquad \text{(V)}$$

Як і при розгляді оборотних циклів (§8.2), будемо відволікатись від уявлення про машину і будемо розглядати різні необоротні цикли, які

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

перетнемо рядом ізотерм і адіабат. Одержимо нескінченно малі цикли Карно. Тоді, переходячи, як раніше, до додавання виразів (V) ми можемо написати для складного циклу:

$$\sum_i \frac{dQ_1^i}{T_1^i} + \sum_i \frac{dQ_2^i}{T_2^i} < 0. \qquad \text{(VI)}$$

При обчисленні зведеного тепла за всіма циклами для всіх внутрішніх циклів ця сума буде дорівнювати нулю, тому що на адіабатах $dQ = 0$, а ізотермічні процеси у сусідніх циклах йдуть у протилежних напрямках.

У граничному випадку, коли всі допоміжні цикли Карно стають нескінченно малими і $dQ \to 0$, вираз (VI) для будь-якого необоротного циклу набуває вигляду:

$$\int \frac{dQ_1^i}{T_1^i} + \int \frac{dQ_2^i}{T_2^i} < 0. \qquad \text{(VII)}$$

Взагалі кажучи, необоротні процеси, в тому числі і циклічні, не можна зображати графічно у вигляді ліній, тому що при таких процесах параметри, наприклад, тиск чи температура, мають деякий градієнт в об'ємі системи, тобто контур схематично треба уявляти у вигляді дещо розмитих ліній. Але похибка, яка з'являється внаслідок заміни реального необоротного контура ступінчатими циклами Карно може бути зроблена скільки завгодно малою завдяки граничному переходу – кількість допоміжних циклів Карно прямує до нескінченності.

Нерівність (VII) для всього циклу можна замінити загальним виразом (який має назву нерівність Клаузіуса)

$$\oint_L \frac{dQ}{T} < 0 \qquad (8.26)$$

замість колишнього виразу (8.9) для оборотних циклів.

Ми приходимо, таким чином, до важливого результату, що в найзагальнішому випадку (оборотні та необоротні процеси) справедливий вираз:

$$\oint_L \frac{dQ}{T} \le 0, \qquad (8.27)$$

тобто інтеграл Клаузіуса для циклічного процесу завжди або менше нуля (необоротні процеси), або дорівнює нулю (оборотні процеси), але не може бути більшим нуля. У такому вигляді це твердження є загальним математичним формулюванням другого закону термодинаміки. Наслідки, які витікають із цього виразу, будуть розглянуті нижче.

Розглянемо деякий циклічний процес, у якому частина є оборотним

процесом (рис. 23), а інша частина – необоротний процес, тобто весь цикл – необоротний.

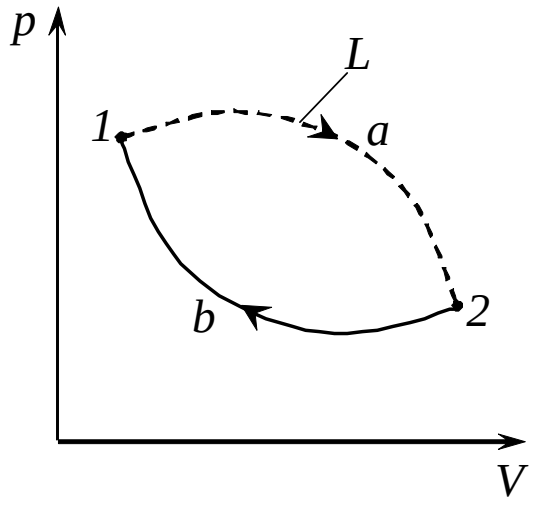


Рис. 23. Ілюстрація інтегралу Клаузіуса

Запишемо нерівність Клаузіуса для цього необоротного циклу

$$\oint_L \frac{dQ}{T} = \int_{1н.обор}^{2} \frac{dQ}{T} + \int_{2обор.}^{1} \frac{dQ}{T} < 0$$

або:

$$\int_{1н,обор}^{2} \frac{dQ}{T} < \int_{1обор.}^{2} \frac{dQ}{T}.$$

Але права частина в останньому виразі – це зміна ентропії в оборотному процесі, тому можна записати:

$$S_2 - S_1 > \int_{н.обор} \frac{dQ}{T}. \qquad (8.28)$$

Цей вираз витікає із (8.27), тому його теж можна розглядати як аналітичне формулювання другого закону термодинаміки для необоротних процесів, із якого, зокрема, витікає, що ***в адіабатично ізольованій системі необоротні (не рівноважні) процеси відбуваються лише у напрямі зростання ентропії.*** Одержаний висновок часто називають законом зростання ентропії для адіабатичних нерівноважних процесів.

Ентропія, як ми уже раніше вияснили, являється функцією стану. Тому зовсім не має значення, яким чином система перейшла у даний стан – оборотним, чи необоротним процесом. І, в зв'язку з цією її важливою властивістю, підкреслимо, що не можна нерівність (8.28) трактувати як твердження про те, що зміна ентропії між двома рівноважними станами системи при оборотному переході більша ніж при необоротному. Нерівність (8.28) насправді стверджує, що зміна ентропії

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

при оборотному переході системи між двома її рівноважними станами більша ніж сума зведених теплот при необоротному переході між цими станами. Наголошуємо, що інтеграл $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$ визначає зміну ентропії лише в оборотному процесі, а у необоротному – це просто загальна зведена теплота процесу! Якщо ж система із стану (1) переходить у стан (2) необоротно, то для підрахунку зміни ентропії у результаті такого переходу, потрібно розглянути деякий прийнятний оборотний процес, за допомогою якого система могла б перейти із стану (1) у стан (2) і скористатись виразом (8.12). Оскільки зміна ентропії не залежить від виду процесу, а визначається лише початковим і кінцевим станом, то одержане значення зміни ентропії в оборотному процесі буде дорівнювати зміні ентропії при необоротному переході системи між цими станами. Для нескінченно близьких станів системи, якщо перехід між ними здійснювався необоротним шляхом, можна записати[21]:

$$dS > (\frac{dQ}{T})_{н.обор}. \qquad (8.29)$$

Якщо система адіабатично ізольована, то $dS>0$.

Отже, другий закон термодинаміки у загальному випадку можна записати у вигляді

$$dS \geq \frac{dQ}{T}. \qquad (8.30)$$

Знак «=» відноситься до рівноважних (квазістатичних) процесів, знак нерівності «>» - до не рівноважних (необоротних) процесів.

Для ілюстрації другого закону термодинаміки розглянемо процеси, що протікають у системі, яка знаходиться в оболонці, що виключає всякий обмін із зовнішнім середовищем. Можна уявити собі, наприклад, фізичну лабораторію, ізольовану від зовнішнього середовища. У цій лабораторії усунене зовнішнє підведення електроенергії, вимкнено центральне опалювання, водопровід та ін. У цьому приміщенні проводяться різні фізичні й хімічні дослідження, наприклад, нагрівання, спалювання горючих матеріалів, розчинення, різні хімічні реакції, отримання електроенергії від генераторів або від акумуляторів. Крім того,

---

[21] У навчальних посібниках вираз (11.40) часто пишуть просто $dS > \frac{dQ}{T}$, але у контексті (як і у даному посібнику), завжди є вказівка на необоротність процесу, тому у подальшому цей вираз будемо писати у вигляді $dS > \frac{dQ}{T}$.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Нехай у системі працюють різноманітні машини, що дають корисну енергію та викликають всілякі механічні рухи. Ясно, що більшість цих процесів – це необоротні процеси. Перший закон термодинаміки вимагає, щоб внутрішня енергія всієї системи залишалася незмінною. Вияснимо, як змінюється із часом ентропія цієї системи, пам'ятаючи, що ентропія володіє адитивністю. У ході різних процесів ентропія окремих тіл системи зростає, у інших вона залишається постійною або зменшується.

Допустивши можливість протікання найскладніших процесів у нашій системі, ми, здавалося б, нічого не в змозі сказати про зміну ентропії її у таких складних умовах. Проте ми зможемо сформулювати певні висновки, якщо окремо розглянемо всі оборотні та необоротні процеси, тобто покладемо в основу аналізу загальну ознаку: оборотність або необоротність процесу. Тоді виходить наступний результат.

1. Оборотні процеси

Раніше ми довели, що будь-які оборотні процеси в системі не змінюють її ентропії, тобто при всіх оборотних процесах в ізольованій системі ентропія її залишається постійною.

Цей висновок, як уже відмічалось, також формально виходить із об'єднаного виразу обох законів термодинаміки (8.14). Дійсно, для оборотних процесів маємо:

$$TdS=dE+pdV$$

У ізольованій системі $dE=0$ і $dV=0$. Отже, $dS = 0$, або $S=const.$

2. Необоротні процеси

а) Механічні процеси з тертям. Практично при будь-якому реальному механічному русі в природі існує тертя. За рахунок роботи по подоланню сили тертя тіла нагріваються, що еквівалентно наданню їм із зовні деякої кількості теплоти. Слід мати на увазі, що тіла системи в процесі тертя нагріваються нерівномірно і до всієї системи вираз (8.12), який являється математичною формою запису другого закону термодинаміки для необоротних процесів, застосувати не можна, оскільки у даному випадку температура є невизначеною. Тому необхідно уявно розбити систему на достатньо малі області, в межах яких відмінністю температури можна нехтувати і, отже, для кожної *i*-тої області можна застосувати співвідношення (8.28) і воно прийме вигляд:

$$S_2^i - S_1^i > \int_{н.обор} \frac{dQ_i}{T_i}.$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Далі слід скористатися адитивністю ентропії, тобто додати ці нерівності, записані для всіх областей системи. При додаванні ліва частина одержаної нерівності дасть зміну ентропії всієї системи, а права частина суми буде дорівнювати нулю, оскільки вся система адіабатично ізольована. В результаті, приходимо до висновку, що достатньо наявності лише механічного руху з тертям, щоб ентропія системи збільшилася.

б) Теплопровідність при скінченій різниці температур. У цьому процесі відбувається необоротна передача теплоти від нагрітого тіла до холодного при кінцевій різниці температур. Розглянемо випадок, коли дотикаються один до одного два тіла великої теплоємності, одне має температуру T_1, температура іншого тіла T_2, причому $T_1>T_2$. Нехай від першого тіла до другого перейшло невелика кількість тепла dQ, і за цей час їх температури, внаслідок великої теплоємності, практично не змінилися. Тоді ентропія нагрітого тіла змінилася (зменшилася) на величину $\left(-\frac{dQ}{T_1}\right)$, а ентропія холодного зросла на $\frac{dQ}{T_2}$. Сумарна зміна ентропії цієї системи у даному процесі теплопровідності при скінченій різниці температур ($T_1>T_2$) дорівнює

$$-\frac{dQ}{T_1}+\frac{dQ}{T_2}>0,$$

тобто додатна (так як $T_1>T_2$). Отже, при такому необоротному процесі передачі тепла ентропія системи зростає, що і вимагає другий закон термодинаміки.

Можна також аналогічним чином розглянути необоротний процес теплопровідності, коли два тіла (для простоти – однакові) з температурами T_1 і T_2, (причому $T_1>T_2$) обмінюються теплом Q, внаслідок чого їх температури вирівнюються і через деякий час досягається загальна температура $T=\frac{T_1+T_2}{2}$. У цьому випадку ентропія нагрітого тіла зменшується на величину

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T}\frac{cdT}{T} = c\ln\frac{T}{T_1},$$

а холодного зросте на

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T}\frac{cmdT}{T} = cm\ln\frac{T}{T_2}.$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Ентропії всієї системи збільшується:

$$\Delta S = c\ln\frac{T}{T_1} + c\ln\frac{T}{T_2} = c\ln\frac{T^2}{T_1T_2} = c\ln\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2} > 0,$$

тобто і в цьому випадку ентропія системи зростає.

Отже, будь-який процес теплопровідності, що здійснюється при скінченій різниці температур, приводить до зростання ентропії ізольованої системи.

в) Процеси необоротного розширення. При неврівноваженому розширенні робота тіла менша за ту, яку воно виконало б при оборотному, тобто рівноважному, розширенні, тому що частина енергії витрачається на надання кінетичної енергії частині системи, яка рухається і потім перетворюється на теплоту при зупинці, ударі і т.д. У результаті цих процесів виділяється теплота, що приводить до зростання ентропії системи.

Розглянемо, для прикладу, необоротне розширення ідеального газу в порожнечу. Нехай ідеальний газ, що спочатку займав об'єм V_1, переходячи в порожню посудину, розширився до об'єму V_2. При розширенні ідеального газу у вакуум, він не зустрічає опору і, отже, не виконує роботу. Тому його внутрішня енергія (і температура) не змінюється. Використовуючи формулу (8.12), одержимо зміну ентропії газу при необоротному розширенні:

$$\Delta S = \nu R\ln\frac{V_2}{V_1} > 0,$$ оскільки $V_2 > V_1$.

Можна розглянути безліч інших оборотних і необоротних процесів (і будь-яку їх комбінацію), а також роботу теплових машин з оборотними і необоротними циклами і переконатися, що при всіх оборотних процесах в ізольованій системі ентропія її залишається незмінною, при всіх необоротних процесах ентропія системи тільки зростає.

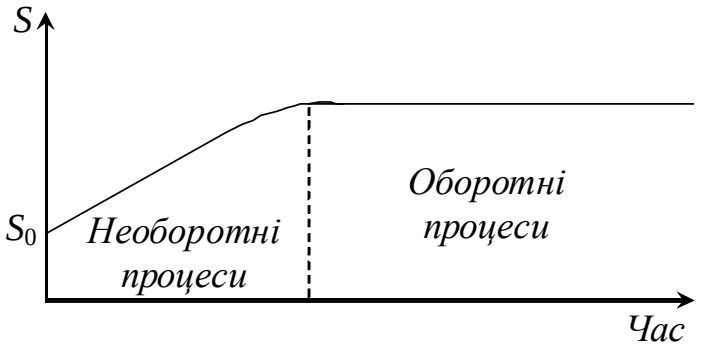
Раніше було відмічено, що оборотні процеси, що складаються з безперервної зміни станів рівноваги, протікають нескінченно повільно і є процесами, що ідеалізуються. Тільки в окремих випадках можна говорити про наближену оборотність реальних процесів. Реальні процеси природи, що завжди протікають з скінченою швидкістю, як правило, є необоротними. Якими б не були складними процеси в ізольованій системі, загальна спрямованість їх така, що сумарна ентропія ізольованої системи зменшуватись не може. Після завершення всіх необоротних процесів буде, нарешті, досягнуто такий стан системи, коли

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

в ній не вдається провести жодного необоротного процесу і їй будуть доступні лише оборотні зміни. Тоді повинно припинитися подальше зростання ентропії, і вона досягне максимального значення, що схематично зображено на рис. 24. Тому можна сказати, що ентропія ізольованої системи прагне до максимуму. Виходячи із сказаного, робимо висновок, що ***ентропія*** – це адитивна функція стану, яка є мірою наближення системи до стану рівноваги. У стані рівноваги ентропія приймає максимальне значення. Якщо об'єднати аналітичні вирази для першого і другого законів термодинаміки для оборотних та необоротних процесів, то одержимо дуже важливу нерівність:

$$TdS \geq dE + dA, \tag{8.31}$$

Рис. 24. Зміна ентропії не рівноважної системи протягом часу



яка часто використовується в термодинамічних дослідженнях. Знак «=» відноситься до оборотних процесів, знак «>» - до необоротних.

Вираз (8.31) можна переписати у вигляді

$$dA \leq TdS - dE; \tag{8.32}$$

із якого витікає, що при необоротному процесі робота, що здійснюється системою, завжди менша, ніж робота при оборотному процесі за даних умов. Звідси витікає висновок, який ми уже відмічали, що робота при оборотних процесах є максимальною із можливих. Будь-яке втручання необоротності у хід процесів призводить до зменшення можливої роботи системи.

Якщо температура не змінюється (*T=const*), то вираз (8.32) можна записати у вигляді:

$$dA \leq -d(E - TS). \tag{8.33}$$

Величина, що стоїть у правій частині під знаком диференціала, називається вільною енергією

$$F = E - TS. \tag{8.34}$$

Вільна енергія виражається через адитивні функції стану *E, T* і *S*,

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

тому сама є адитивною функцією стану і являється важливою характеристикою термодинамічних систем.

При ізотермічному рівноважному процесі, як це витікає із (8.33) робота виконується за рахунок вільної енергії

$$dA=-dF,$$

а при не рівноважному процесі робота менша за зміну вільної енергії

$$dA<-dF.$$

Внутрішню енергію

$$E=F+TS \qquad (8.35)$$

можна представити у вигляді двох доданків: вільної енергії (F), за рахунок виконується робота в ізотермічних рівноважних процесах, і величини (TS), яку часто називають зв'язаною енергією. Зв'язана енергія це частина внутрішньої енергії, яка не може бути перетворена в роботу.

Із виразу (8.33) витікає, що в ізольованій системі по мірі розвитку самовільного процесу (при цьому зростає ентропія і, як наслідок, зростає зв'язана енергія) вільна енергія F зменшується, тому, як уже зазначалось, здатність системи здійснювати роботу зменшується.

Безперервне зростання ентропії ізольованої системи, викликане необоротними процесами, неминуче супроводжується розсіянням енергії. Дійсно, перехід тепла від нагрітого тіла до холодного приводить до вирівнювання температур. В результаті перебігу таких процесів у системі температури окремих тіл зближуються, що знижує можливість отримання корисної роботи в машинах. Такий процес не суперечить закону збереження енергії, тому що загальний запас енергії системи залишається без зміни. Проте «якість енергії», яка проявляє себе в отриманні з неї роботи, знижується. При достатній близькості температур тіл кількість корисної роботи, яку можна одержати в машині, стає дуже малою. Отже відбувається втрата корисної роботи, що відповідає зниженню «працездатності» системи і призводить до розсіяння енергії.

При теплопровідності одне тіло передає іншому деяку кількість теплоти, друге віддає теплоту третьому холоднішому тілу і т.д. У результаті енергія поступово все більш рівномірно розподіляється між тілами системи.

Потенціальна енергія газу пропорційна його тиску. Сильно стиснутий газ, розширюючись, здійснює велику роботу. Після розширення тиск його падає, і можливість подальшого здійснення роботи знижується. Отже, розширення газу теж веде до втрати працездатності. Це стає особливо

помітним при неврівноваженому розширенні, яке є необоротним.

Відповідно вказаним процесам В. Томсон формулює принцип розсіяння енергії: ***енергія ізольованої системи поступово знецінюється і розсіюється.***

В силу сказаного, ентропії можна приписати і наступний фізичний зміст: це адитивна функція стану, яка є мірою знецінення енергії.

Другий закон термодинаміки дає пояснення чому теплота і робота не дивлячись на їх рівноправність, як способів зміни внутрішньої енергії системи, не є рівноправними при їх взаємному перетворенні: робота може бути повністю перетворена на тепло (енергію), але тепло на роботу перетворитися не може повністю, а лише частково. Дійсно, виконання роботи системою зводитися до впорядкованого переміщення її границь. Це може відбуватися до повного зникнення будь-якої впорядкованості в розташуванні чи русі частинок. Виконання роботи системою супроводжується еквівалентним зростанням ентропії тіл (систем), що беруть участь у виконанні роботи.

Наступний простий приклад ілюструє сказане. Тіло ковзає по поверхні іншого тіла і виконує роботу проти сил тертя. Врешті-решт, воно зупиниться, вся робота пішла на нагрівання тіл і ентропія системи зросте. Процес же отримання роботи зводитися до відбирання теплоти у деякого тіла. Частина цього тепла (енергії) перетворюється на роботу, а частина йде на нагрівання навколишніх тіл (холодильника) і робота може виконуватися за рахунок тепла до тих пір, поки температури нагрівача і холодильника не зрівняються, тобто поки система не прийде в стан рівноваги. При виконанні роботи впорядкований стан змінюється хаотичним. Навпаки, при отриманні роботи за рахунок тепла хаотичний стан змінюється на впорядкований, що повинно привести до зменшення ентропії. Але це, згідно з другим законом термодинаміки, неможливо. Компенсується це зменшення ентропії тим, що частина тепла передається холодильнику, внаслідок чого вирівнюється температура нагрівача і холодильника, і ентропія всієї системи росте, що й стверджує другий закон термодинаміки.

На закінчення ще раз підкреслимо фізичний зміст ентропії: ***ентропію можна розглядати як адитивну функцію стану системи, яка є мірою знецінення енергії і характеризує ступінь наближення системи до стану рівноваги.***

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

§ 8.6. Еквівалентність постулатів і математичного формулювання другого закону термодинаміки

Покажемо тепер, що математичне формулювання другого закону термодинаміки (закон зростання ентропії для не рівноважного адіабатичного процесу, вираз (8.29)) співпадає з термодинамічними постулатами Томсона і Клаузіуса, які як уже зазначалось, є еквівалентними за змістом.

Розглянемо адіабатично ізольовану систему із жорсткими стінками, яка складається із двох адіабатично ізольованих підсистем з температурами $T_1 > T_2$ (рис. 25).

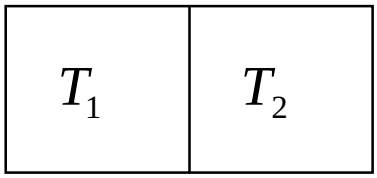


Рис. 25. До доведення еквівалентність постулатів і математичного формулювання (8.30) другого закону термодинаміки

Оскільки внутрішня енергія і ентропія являються адитивними величинами, то для всієї системи можна записати

$$E=E_1+E_2,$$
$$S=S_1(E_1)+S_2(E_2). \qquad \text{(I)}$$

Якщо порушити адіабатичність перегородки між підсистемами, то почнеться необоротний процес теплообміну, у результаті якого зміниться внутрішня енергія підсистем, але внутрішня енергія всієї системи не зміниться:

$$dE=dE_1+dE_2=0.$$

Звідки

$$dE_1=-\,dE_2.$$

Виразимо диференціал ентропії (I) із урахуванням останньої рівності

$$dS=\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)dE_1+\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)dE_2=\; dE_1\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}-\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right). \qquad \text{(II)}$$

Процес теплообміну між підсистемами з кінцевою різницею температур, як уже зазначалось, є необоротним, отже цей процес, згідно із математичним виразом другого закону термодинаміки (8.29), повинен відбуватися з ростом ентропії, тобто

$$dE\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}-\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)>0.$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Із основного рівняння термодинаміки (8.14) витікає, що якщо об'єм системи не змінюється, тобто робота у даній системі не виконується (*dA=0*), то

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}. \qquad (8.36)$$

Тоді, враховуючи це співвідношення, маємо

$$dE\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0.$$

Остільки за умовою $T_1 > T_2$, то $dE_1 < 0$, тобто тепло передається від тіла з вищою температурою T_1 до тіла з нижчою температурою T_2, що й узгоджується з постулатом Клаузіуса.

Таким чином, аналітичне формулювання (8.29) другого закону термодинаміки еквівалентне постулатам цього закону.

§ 9. Третій закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки описує кількісну сторону протікання термодинамічних процесів і забороняє протікання процесів, при яких порушується баланс енергії, тобто при яких енергія виникає або зникає без сліду.

Другий закон постулює існування функції стану системи – ентропії, зміна якої вказує на можливий напрям протікання процесів

$$dS \geq \frac{dQ}{T}.$$

Згідно з цим законом, в адіабатично ізольованій системі оборотні процеси йдуть без зміни ентропії, а необоротні - із зростанням ентропії.

Із другого закону термодинаміки витікає, що ентропія системи у довільному стані визначається з точністю до деякої константи S_0

$$S = \int \frac{dQ}{T} + S_0 \quad .$$

У рамках першого і другого законів термодинаміки цю константу визначити неможливо, тому виникає необхідність доповнити ці два закони ще одним законом, який дає можливість визначити цю константу, що і є суттю третього закону термодинаміки.

Історично формулювання третього закону термодинаміки пов'язане з

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ім'ям німецького хіміка Нернста. Нернст займався дослідженням хімічної спорідненості, тобто здібності речовин вступати в хімічні реакції. Вирішення цього питання поставило завдання проводити експерименти при температурах близьких до абсолютного нуля і як узагальнення цих експериментальних результатів Нернст сформулював так звану теплову теорему, яка після довгих дискусій одержала назву третього закону термодинаміки:

по мірі наближення температури будь-якої рівноважної системи до абсолютного нуля, ентропія перестає залежати від зовнішніх параметрів і наближається до деякого граничного значення, однакового для всіх систем.

У якому б стані (рідкому або твердому, у вигляді чистої речовини чи хімічної сполуки) не існувала речовина, її ентропія, згідно з тепловою теоремою Нернста, при $T \Rightarrow 0$ має одне і те ж значення (якщо речовина в кожному з цих станів перебуває у термодинамічній рівновазі). Оскільки значення ентропії при абсолютному нулі температур однакове для всіх тіл, то за пропозицією Планка, це значення може бути прийнято за початок відліку ентропії, тобто

$$S_0 = S_{T=0} = 0$$

і, отже, ентропія у будь-якому іншому стані визначатиметься однозначно:

$$S = \int_0^T \frac{dQ}{T} \ . \qquad (9.1)$$

Оскільки кількість теплоти, одержана (або віддана) системою у деякому процесі, може бути виражена через теплоємність у даному процесі ($dQ_\chi = \nu C_\chi dT$), то значення ентропії системи при деякій температурі може бути розраховане, якщо відома залежність теплоємності від температури при даному процесі:

$$S = \nu \int_0^T \frac{c_\chi dT}{T} \qquad (9.2)$$

і, таким чином, розв'язується питання про визначення константи S_0 у виразі (10.8) для ентропії.

Із третього закону термодинаміки випливають два дуже важливі наслідки.

Наслідок 1. ***Абсолютний нуль температур недосяжний.***

Доведемо цей наслідок.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Розглянемо оборотний цикл Карно і припустимо, що абсолютний нуль температур можна досягнути (рис. 26). У такому випадку в тепловій машині Карно холодильник може мати температуру - абсолютний нуль, а нагрівач - деяку температуру T>0.

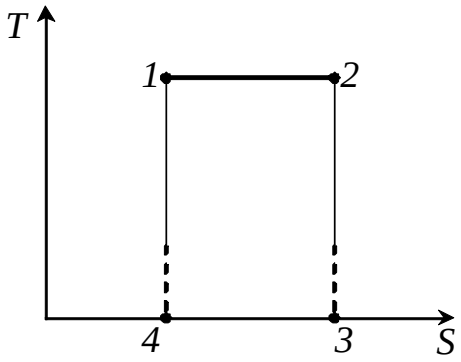


Рис. 26. До доведення недосяжності абсолютного нуля температури

Оскільки в результаті оборотного циклу Карно робоче тіло повертається у початковий стан, то його ентропія не зміниться:

$$\Delta S = 0.$$

Зміна ентропії робочого тіла за цикл складається із її змін в окремих процесах:

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41}.$$

При ізотермічному процесі (1-2) зміна ентропії дорівнює

$$\Delta S_{12} = \frac{Q_1}{T_1} > 0.$$

Процеси (2-3) і (4-1) адіабатичні, тому $\Delta S_{23} = 0$ і $\Delta S_{41} = 0$.

Процес (3-4) відбувається при абсолютному нулі температур, тому (за теоремою Нернста) протягом цього процесу ентропія не змінюється:

$$\Delta S_{34} = \int_3^4 dS = 0.$$

Отже, припущення про можливість досягнення абсолютного нуля температури призвело до суперечності:

$$\Delta S = 0;$$

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} \neq 0.$$

Таким чином, наше припущення не вірне і незмінність ентропії при $T \Rightarrow 0$ означає, що в області абсолютного нуля будь-яка із ізотерм співпадає з адіабатою $S = S_0$.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Теорема Нернста, із таким важливим для фізики наслідком – **абсолютний нуль температур недосяжний,** одержала назву третій закон термодинаміки. Він має менше значення ніж перший і другий закон, але, тим не менш, є важливим - особливо при описанні систем із низькими температурами.

Висновок про недосяжність абсолютного нуля температур не означає, що неможливо одержати температури скільки завгодно близькі до *T*=0. Відзначимо, що температури близькі до 0,3°К можна досягти шляхом випаровування рідкого гелію при швидкому відкачуванні, адіабатичне розмагнічування парамагнітних солей дозволяє одержувати температури ~0,001К. Для досягнення температури близьких до 10^{-6}К використовується адіабатичне розмагнічування ядерних спінів. Гази, що перебувають під незникаюче малим тиском, конденсуються при температурах, значно вищих у порівнянні з *T*=0. Із всіх речовин лише гелій залишається рідиною при $T \Rightarrow 0$ і тиску порядку атмосферного. Всі інші речовини переходять у твердий стан задовго до температури Т=0. Тому третій закон термодинаміки відноситься до конденсованих рівноважних систем, тобто до твердих і рідких тіл.

Наслідок 2. Поблизу абсолютного нуля частинні похідні по температурі не лише від ентропії, але і від усіх інших термодинамічних функцій (внутрішньої енергії, ентальпії, вільної енергії тощо, а також тиску і об'єму), при $T \Rightarrow 0$ прямують до нуля. Наприклад:

$$\lim_{T\to 0} c_P = \lim_{T\to 0} \frac{1}{v}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{v}\lim_{T\to 0}\left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_P = 0.$$

Як ілюстрація зменшення до нуля частинної похідної від ентальпії (теплоємності при постійному тиску) на рис. 27 схематично показано експериментальну залежність теплоємності твердих тіл від температури.

Можна розглянути й інші температурні коефіцієнти і переконатися, що вони також прямують до нуля при наближенні температури до абсолютного нуля.

Твердження про недосяжність абсолютного нуля не пов'язане з другим законом термодинаміки, із якого витікає лише нездійсненність теплового двигуна Карно з температурою холодильника, рівною абсолютному нулю, а являє собою самостійний закон природи.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

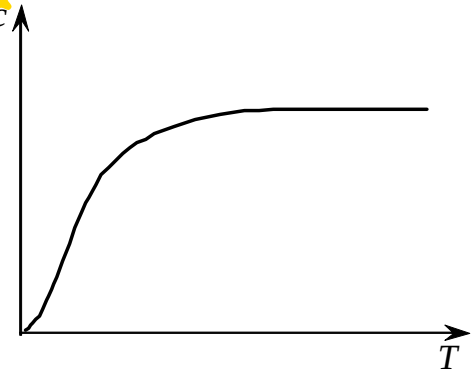


Рис. 27. Схематична залежність теплоємкості твердих тіл від температури

На закінчення слід зазначити, що ідеальні гази не задовольняють тепловій теоремі Нернста. Дійсно, для ідеального газу похідна по температурі $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, дорівнює R/V і при $T \to 0$ не обертається в нуль, як це повинно бути згідно з тепловою теоремою Нернста; різниця теплоємкостей (c_p-c_V) при $T \Rightarrow 0$ не є нуль, а дорівнює газовій сталій *R*. Невідповідність властивостей ідеальних, тобто сильно розріджених газів, тепловій теоремі, пов'язано з непридатністю до них при низьких температурах рівняння Менделєєва-Клапейрона. Поблизу абсолютного нуля гази підкоряються не рівнянню Менделєєва-Клапейрона, а складнішому рівнянню стану, що враховує квантові ефекти.

§ 10. Статистичне обґрунтування законів термодинаміки

Закони термодинаміки, які були розглянуті §7-9, являються узагальненням великої кількості експериментальних фактів про дослідження властивостей макроскопічних систем і процесів, що відбуваються в них, і виявляються при обміні енергією з навколишнім середовищем.

Для описання процесів обміну енергією за допомогою різних співвідношень, які одержуються на основі трьох законів термодинаміки, використовують лише такі фізичні поняття й величини, зміст яких не пов'язаний з існуючими уявленнями про мікроскопічну (молекулярному, атомарному тощо) будову матерії. Ці величини можуть бути або безпосередньо виміряні, або розраховані за термодинамічними співвідношеннями з використанням інших величин, які вимірюються дослідним шляхом. Вони характеризують результати усередненої дії величезного числа індивідуальних мікроскопічних частинок речовини, коли вплив кожної окремої частинки стає невизначеним.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Перевага такого феноменологічного підходу полягає в тому, що справедливість термодинамічних співвідношень і висновків не порушується, коли у ході розвитку фізики безперервно поглиблюються або навіть корінним чином змінюються уявлення про атомно-молекулярну будову речовини. Загальні термодинамічні співвідношення, не дивлячись на великі відмінності в конкретних фізичних властивостях форм матерії, можуть бути застосовані до речовин у будь-якому стані - газам, парам, твердим і рідким тілам, а також до електромагнітного випромінювання. Але, як це не парадоксально, ця перевага є і його великим недоліком. У рамках термодинаміки не можна з'ясувати механізм явищ, які відбуваються. Крім того, термодинаміка не може вказати межі застосування своїх законів.

Неможливість розкрити механізм явищ, призвели до того, що поряд із термодинамічним методом дослідження, багатьма вченими висувалися гіпотези про молекулярну або атомарну будову речовин і були розпочаті спроби розкрити механізм явищ, виходячи із моделі внутрішньої будови речовини. При цьому передбачалося, що будь-яке тіло складається з величезної кількості частинок, які довільним чином рухаються й взаємодіють.

У системі, що складається з великої кількості частинок, рух кожної з яких чітко підпорядкований законам механіки, тобто, для них справедливий принцип причинності, у їхньому сукупному русі, завдяки величезній кількості хаотичних зіткнень, принцип причинності стає несправедливий. Всі динамічні характеристики частинок мають зовсім випадковий характер, тобто в системі з великою кількістю частинок починають діяти вже не динамічні, а статистичні закономірності.

Розкриваючи статистичні закономірності систем, які вивчаються, з'явилась можливість зв'язати характеристики всієї системи з усередненими характеристиками частинок (молекул, атомів тощо). Таким чином, виник статистичний метод. З позицій сучасної фізики термодинамічний, і статистичний методи дослідження є двома взаємодоповнюючими методами єдиного розділу фізики - статистичної термодинаміки. Статистичний метод дозволив не тільки розкрити механізм явищ, але й обґрунтувати закони термодинаміки.

З точки зору статистичної фізики, в системі з величезною кількістю частинок, які рухаються і взаємодіють між собою та з молекулами навколишнього середовища, можливі невеликі, але часті відхилення (флуктуації) усіх характеристик системи від деяких своїх середніх значень, тобто значення фізичних параметрів, які можуть вимірюватись

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

експериментально (тиск, температура тощо), являються усередненими за часом, протягом якого відбувається виміри. Причому флуктуації відбуваються завдяки надзвичайно великій швидкості (~1000м/с) молекул, тому час виміру є набагато більшим, ніж час релаксації флуктуацій. Фізичні величини, які не піддаються експериментальним вимірам (внутрішня енергія, кількість теплоти, робота, ентропія тощо) розраховуються за допомогою різних співвідношень, одержаних на основі трьох законів термодинаміки, через величини, середні значення яких відомі із експериментів. Таким чином, говорячи про значення деякого параметру системи, у статистичній фізиці завжди мається на увазі їх усереднене значення.

Середні значення випадкових величин (наприклад внутрішньої енергії) розраховуються за відомими формулами теорії ймовірності, які ми використаємо без доведення:

а) – для величин, які змінюються неперервно -

$$\langle E \rangle = \int_E E d\omega , \qquad (10.1)$$

де *E* – випадкове значення енергії із деякого інтервалу (*dE*) можливих значень, *dω* – ймовірність цього значення енергії.

б) – для величин, які змінюються дискретно –

$$\langle E \rangle = \sum_i \mathrm{E_i} \omega_i , \qquad (10.2)$$

де $\mathrm{E_i}$ - випадкове значення, ω_i - ймовірність цього значення.

Використовуючи наведені вище міркування відносно фізичних величин, які характеризують стан термодинамічних систем, розглянемо закони термодинаміки з погляду статистичної фізики.

§ 10.1. Статистичне обґрунтування першого закону термодинаміки

Оскільки, строго кажучи, всі частинки системи (атоми, молекули) володіють квантовими властивостями, то найбільш повний і послідовний підхід при вивченні термодинамічних систем – це підхід із квантових позицій. Тому будемо вважати що система, яку ми розглядаємо, має дискретний ряд значень внутрішньої енергії. Причому, внаслідок взаємодії системи з навколишнім середовищем, яке відбувається через випадкові взаємодії молекул системи з молекулами навколишнього

середовища, значення внутрішньої енергії у кожний момент часу являється випадковим і усереднене за часом її значення може бути розраховане за формулою (10.2):

$$\langle E \rangle = \sum_i \mathrm{E}_i \omega_i .$$

Система має дискретний ряд значень енергії, тобто має деякий ряд енергетичних рівнів, на яких розподіляються молекули. Значення енергії цих рівнів є характерним для вибраної системи, але може змінюватись при зміні зовнішніх параметрів, наприклад, об'єму, чи напруженості електричного (магнітного) поля. Заповнення енергетичних рівнів молекулами залежить від їх властивостей і від температури, тому що при більш високій температурі середня енергій молекул вища і вони можуть попадати на більш високий енергетичний рівень. Наведені міркування показують, що величини, які стоять під знаком суми у правій частині виразу (10.2), можуть змінюватись при зміні зовнішніх параметрів та температури. Це може призвести до зміни внутрішньої енергії, яка, у рамках статистичної фізики, визначається цим виразом. Тому можна записати диференціал виразу (10.2):

$$dE = \sum_i (dE_i)\omega_i + \sum_i E_i d\omega_i , \qquad (10.3)$$

який можна розглядати як закон зміни внутрішньої енергії.

Розглянемо простий випадок коли система характеризується лише одним зовнішнім параметром, який позначимо буквою (*a*). Якщо розподіл молекул за енергетичними рівнями не змінюється, то зміну енергії при зміні даного зовнішнього параметра можна записати наступним чином:

$$dE_i = \left(\frac{\partial E_i}{\partial a}\right)_{\omega_i} da . \qquad (10.4)$$

Величину $-\left(\frac{\partial E_i}{\partial a}\right)_{\omega_i} = F_i$ можна розглядати як узагальнену силу, за рахунок якої відбувається зміна зовнішнього параметра *a*, тоді

$$dE = -\sum_i F_i \omega_i da + \sum_i E_i d\omega_i$$

або

$$dE = -\sum_i \langle \mathrm{F} \rangle da + \sum_i E_i d\omega_i , \qquad (10.5)$$

де $\sum_i F_i \omega_i = \langle F \rangle$ - середня узагальнена сила, що призводить до зміни параметра *a*.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Величину $\langle F \rangle da$ в (10.5) можна розглядати як роботу, виконану системою при зміні зовнішнього параметра *a*. Щоб правомірність такого трактування стала ще очевиднішою, розглянемо випадок, коли зовнішнім параметром служить об'єм $a = V$. Тоді зміна енергії при зміні зовнішнього параметра *a* буде дорівнювати $dE(a) = \frac{\partial E}{\partial a} da = \frac{\partial E}{\partial V} dV$.

Оскільки, як відомо із механіки,

$$\langle \mathrm{F} \rangle = pdS \text{ і } \langle F \rangle = -\frac{\partial E}{\partial r} \quad -\frac{\partial E}{\partial V} \cdot \frac{\partial V}{dr} \quad -\frac{\partial E}{dV} \cdot dS,$$

то тиск $p = -\frac{\partial E}{\partial V}$ є узагальненою силою, а зовнішнім параметром буде об'єм. Тоді

$$dE(a) = -pdV \tag{10.6}$$

тобто зміна енергії системи, пов'язана із зміною зовнішнього параметра $a = V$ співпадає з відомою в термодинаміці формулою для роботи dA^* над системою[22]

$$dA^* = -pdV \tag{10.7}$$

при зміні її об'єму. Таким чином, внутрішню енергію можна змінити, виконуючи над нею роботу (або даючи можливість їй виконати роботу над навколишніми тілами). Причому це відбувається із зміною зовнішніх параметрів, але без зміни ймовірності заповнення енергетичних рівнів молекулами системи. Іншими словами кажучи, при виконанні макроскопічної роботи відбувається лише зміна рівнів енергії без зміни кількості частинок на них. У цьому полягає статистичне трактування роботи як способу зміни внутрішньої енергії.

Другий доданок у (10.5) дає внесок у зміну енергії системи за рахунок зміни ймовірності заповнення частинками енергетичних рівнів системи. Це відбувається за рахунок взаємодії частинок системи з частинками навколишнього середовища. При цьому, якщо вони запозичують енергію, то переходять на вищі енергетичні рівні без зміни останніх, тобто стан з більшою енергією стає ймовірнішим, система нагрівається і навпаки. У випадку класичних частинок - при отриманні енергії із зовні стає більше швидких частинок, тобто система

[22] Робота над системою dA^* і робота системи над навколишнім середовищем dA пов'язані очевидним виразом $dA^* = -dA$.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

нагрівається і навпаки. Спосіб зміни внутрішньої енергії, здійснюваний взаємодією частинок системи з частинками навколишнього середовища, який призводить до зміни ймовірності заповнення рівнів енергії системи називається теплообміном, а кількість енергії, що надається (чи віднімається) при цьому, називається кількістю теплоти $d\theta$. Тоді (10.5) запишеться у вигляді

$$dE = dA^* + d\theta, \tag{10.8}$$

У цьому виразі всі - величини алгебраїчні. В термодинаміці, як раніше зазначалось, прийнято роботу, що виконується системою, вважати позитивною, а кількість теплоти, віддана системою, негативною і навпаки. Тому вираз (10.8), одержаний у рамках статистичного описання макроскопічних систем, буде мати вигляд

$$d\theta = dU + dA, \tag{10.9}$$

де *dA* – робота, виконана системою над навколишнім середовищем.

Таким чином, формулювання першого закону термодинаміки, одержане нами виходячи із статистичного тлумачення внутрішньої енергії і способів її зміни, в точності співпадає з формулюванням його у феноменологічній термодинаміці (7.13). Причому кожний член у (10.9) має ясну статистичну трактовку.

§ 10.2. Статистичний зміст другого закону термодинаміки

Другий закон термодинаміки не є загальним законом природи, цей закон справедливий тільки по відношенню до термодинамічних систем. Як підкреслював Макс Планк: „…якщо принцип збереження енергії представляється у вигляді закінченого цілого, то цього ніяк не можна сказати про той принцип, який був введений Клаузіусом під назвою другого закону термодинаміки».

Другий закон у рамках термодинаміки має категоричне трактування: він забороняє протікання процесів, які в адіабатично ізольованій системі протікають самі по собі без зростання ентропії.

Розглянемо деяку макроскопічну систему. Нехай вона знаходиться у рівноважному стані, тоді цей стан характеризується невеликим числом термодинамічних параметрів (тиск, температура, об’єм, напруженість зовнішнього силового поля тощо). Сукупність цих параметрів називається

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com
ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

макростаном. У випадку, коли система не знаходиться у стані термодинамічної рівноваги, її завжди можна уявно розбити на достатньо малі, але ще макроскопічні області, у межах яких можна знехтувати відмінністю параметрів стану і говорити про макростан такої макроскопічної частини загальної не рівноважної системи. Якщо змінюються макропараметри стану, то ми говоримо, що відбувається термодинамічний процес. Термодинамічний метод дослідження не може розкрити механізм переходу системи від одного стану до іншого. З точки зору цього метода перехід від одного стану до іншого можливий лише у тому випадку, якщо при цьому не порушується баланс енергії і оборотні процеси в ізольованій системі можуть проходити тільки так, щоб ентропія системи залишилась незмінною, а необоротні – проходять із ростом ентропії.

В основі статистичного методу дослідження макроскопічних систем лежить (повністю доведене експериментально) твердження, що всі тіла складаються із молекул (атомів, або других мікроскопічних структурних елементів), які знаходяться у безперервному й хаотичному русі і взаємодіють між собою (окремий випадок – ідеальний газ, це модель системи, у якій взаємодією структурних елементів між собою можна знехтувати). Будь-який процес у системі відбувається внаслідок руху і взаємодії структурних елементів, які в подальшому будемо називати молекулами. Причому для простоти молекули будемо розглядати як матеріальні точки, які не мають внутрішньої структури. Стан кожної такої структурної частинки системи – молекули визначається лише її положенням у системі і тим, як вона рухається, тобто – її координатами (x, y, z) та проекціями імпульсу (p_x, p_y, p_z), або квантовими числами – у тому випадку, коли систему потрібно розглядати не з позицій класичної, а з позицій квантової фізики. Зрозуміло, що у даний момент часу значення цих величин для різних молекул різне. Сукупність усіх величин, які характеризують всі молекули системи у даний момент називається її мікро станом. У наслідок руху та взаємодії молекул координати та проекції імпульсу (квантові стани) окремих молекул змінюються. Отже даному макростану (як рівноважному, так і не рівноважному) відповідає велике число мікростанів. Причому ці мікро стани не мають переваги один над одним, тобто вони настають із однаковою частотою.

Сукупність мікростанів, за допомогою яких може реалізуватись даний макростан системи, називається термодинамічною ймовірністю (W) системи. Якщо розглядати два можливі макростани системи, які можуть реалізовуватись різною кількістю мікро станів, то, враховуючи рівноправність останніх, можна стверджувати, що більшу частину часу

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

система буде перебувати у стані, якому відповідає більше число мікро станів. З точки зору теорії ймовірностей це означає, що такий стан системи є більш імовірним. Таким чином, приходимо до висновку, що чим більшою являється термодинамічна ймовірність (W) даного стану системи, тим більша математична ймовірність (ω) того, що система буде перебувати у даному стані. Якщо з цієї точки зору розглядати необоротні процеси, що проходять самі по собі в адіабатично ізольованій системі і переводять систему із не рівноважного стану у більш рівноважний стан, то їх можна розглядати як перехід системи від менш імовірного до більш імовірного стану і, отже, найбільш імовірний стан системи – це стан термодинамічної рівноваги, у якому необоротні процеси закінчуються і в ньому стають можливі лише оборотні процеси, а термодинамічна ймовірність досягає максимального значення.

Як ми уже знаємо, необоротні процеси відбуваються із зростанням до максимуму ентропії системи. Отже між ентропією і термодинамічною ймовірністю повинен існувати зв'язок. На існування такого зв'язку вперше вказав Больцман. Щоб записати відповідну формулу зазначимо наступне. Для математичної ймовірності справедлива теорема множення ймовірностей, яку часто використовують у фізиці. Згідно з цією теоремою, ймовірність складної події $(а+б)$, яка реалізується шляхом здійснення незалежних простих подій $(а)$ і (*б*), дорівнює добутку імовірності цих простих незалежних подій:

$$\omega_{(а+б)} = \omega_{(а)} \cdot \omega_{(б)}. \qquad (10.10)$$

Якщо макроскопічну систему уявно розділити на дві частини (*А*) і (*Б*), то, як доводиться у статистичній фізиці, термодинамічна ймовірність заданого макростану всієї системи дорівнює добутку термодинамічних ймовірностей окремих підсистем (*А*) і (*Б*):

$$W_{(А+Б)} = W_{(А)} \cdot W_{(Б)}, \qquad (10.11)$$

тобто для термодинамічної ймовірності, як і до математичної, справедлива теорема множення[23] ймовірностей. Це пояснюється тим, що підсистеми взаємодіють між собою лише завдяки молекулам, які знаходяться у дуже тонкому прошарку, що відділяє ці підсистеми. А таких молекул дуже мало в порівнянні з загальним числом молекул у підсистемах. Тому термодинамічні стани підсистем (*А*) і (*Б*) являються

[23] Про величини, які описуються рівностями аналогічними (10.11), говорять, що вони являються мультиплікативними.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

практично незалежними.

Таким чином, між математичною й термодинамічною ймовірністю повинна існувати лінійна залежність. Як відомо, при необоротних процесах ентропія зростає, причому, як і термодинамічна ймовірність – до максимуму у стані рівноваги. Тому повинна існувати аналітична залежність і між ентропією та термодинамічною імовірністю. Проте між ентропією та термодинамічною ймовірністю не може бути простої лінійної залежності, тому що остання являється мультиплікативною величиною, а ентропія – адитивною. Для пошуку виразу, який пов'язує ці величини скористаємося адитивністю ентропії $S_{(А+Б)} = S_{(А)} + S_{(Б)}$ та теоремою про множення ймовірностей (10.11).

Візьмемо логарифм від обох частин рівності (10.11), опускаючи при цьому індекси, які відносяться до всієї системи :

$$\ln W = \ln W_А + \ln W_Б . \qquad (10.12)$$

Цей вираз говорить про те, що логарифм від мультиплікативної величини, як і ентропія, є величиною адитивною. Враховуючи те, що у ході самовільних процесів у адіабатичній системі і ентропія й термодинамічна ймовірність (і її логарифм) одночасно зростають до максимуму, можна стверджувати, що між ентропією і логарифмом термодинамічної ймовірності існує лінійний зв'язок, який можна записати у наступному вигляді:

$$S \sim \ln W .$$

Оскільки при необоротних процесах відбувається перехід системи від станів менш ймовірних до станів більш ймовірних, то останній вираз визначає не лише ентропію у статистичному змісті, але – й закон її зростання.

Коефіцієнт пропорційності, який потрібно записати, щоб останній вираз перетворився у рівність, повинен мати розмірність ентропії, тобто це може бути теплоємність або стала Больцмана. Більш детальний аналіз, який виходить за межі даного посібника, показує, що у останньому виразі потрібно в якості коефіцієнта пропорційності між ентропією й термодинамічною ймовірністю вибрати сталу Больцмана. Тому можемо записати одну із найважливіших формул статистичної фізики – формулу Больцмана[24]:

[24] Ця формула без дати й прізвища висічена на могильному камені Больцмана в столиці Австрії, як символ його заслуг у розвитку класичної фізики.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$S = \kappa \ln W, \qquad (10.13)$$

яка є математичним записом другого закону термодинаміки у статистичній його трактовці. Можна показати, що ентропія (10.13), яка введена на основі статистичних положень, співпадає із термодинамічною ентропією (8.10).

На відміну від термодинаміки, у якій другий закон дає категоричне заперечення процесів, які в адіабатичній системі могли б іти самі по собі без росту ентропії, статистична фізика допускає можливість таких процесів. Дійсно, як свідчить досвід, у будь-якому стані системи можуть бути відхилення від середнього значення будь-якого параметра і – від монотонності зміни значення параметрів (у тому числі й ентропії) у ході процесів. Ці відхилення називають флуктуаціями (вони можуть бути враховані при статистичному описанні систем). Тому в статистичній фізиці другий закон термодинаміки формулюється менш категорично. З точки зору статистичної фізики найбільш вірогідним ходом необоротних процесів в ізольованій системі є процеси із зростанням ентропії. Це твердження не заперечує можливість процесів, у яких ентропія може зменшуватись. Тому реально графік зміни ентропії системі з часом схематично представлятиметься не кривою, зображеною на рис.23, а кривою, зображеною на рис. 28.

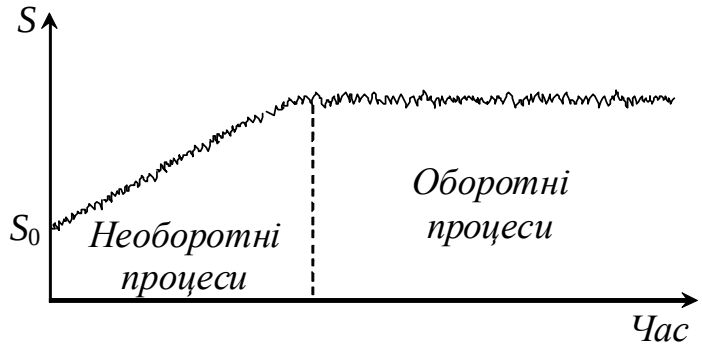


Рис. 28. Зміна ентропії при переході системи від нерівноважного до рівноважного стану

Можна показати, що величина відносних флуктуацій термодинамічних параметрів пропорційна величині $\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)$, де N - число частинок. Таким чином, у системах з величезним числом частинок, які і є предметом вивчення термодинаміки та статистичної фізики, флуктуації дуже малі, а значить флуктуації, які можливо експериментально зафіксувати, зустрічаються надзвичайно рідко, що й узгоджує категоричне трактування другого закону в рамках термодинаміки з ймовірнісною – у рамках статистичної фізики.

У системі з малим числом частинок відхилення від середніх значень

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com
ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

(флуктуації) значні і такі системи термодинаміка не розглядає. Нижньою межею законів термодинаміки є система з малою кількістю частинок. Такі системи вивчає механіка. Верхньою границею термодинаміки є достатньо великі макросистеми, які піддаються лабораторним дослідженням. Тому не можна закони термодинаміки поширювати на системи астрономічних масштабів, тим більше – на весь Всесвіт у цілому. Якщо це зробити, то ми зіткнемося з проблемою так званої теплової смерті Всесвіту, яка буде розглянута у наступному параграфі.

§ 10.3. «Теорія» теплової смерті Всесвіту

Другий закон термодинаміки, як узагальнення дослідних фактів про напрям протікання самовільних процесів і про взаємне перетворення теплоти і роботи, стверджує, що в ізольованій системі всі оборотні процеси йдуть без зміни ентропії, а необоротні – із зростанням ентропії.

Як уже наголошувалося, при статистичному описанні термодинамічних систем даний закон стверджує, що найбільш вірогідним ходом всіх процесів в адіабатично ізольованій системі буде такий, при якому ентропія залишається постійною (оборотні процеси) або зростає (необоротні процеси).

Таким чином, термодинамічне трактування цього закону абсолютно однозначно визначає напрям протікання процесів, статистичне – допускає протікання процесів, при яких ентропія зменшується. І термодинамічне, і статистичне трактування другого закону термодинаміки викликало довгі і запеклі суперечки і фізиків, і філософів, не розв’язані у деяких аспектах і до теперішнього часу. Обговоримо стисло основні моменти цих дискусій, що мають, на наш погляд, найбільше пізнавальне значення. До них відносяться:

а) проблема оборотності або принцип причинності;
б) суперечність тлумачення другого закону у рамках термодинаміки і статистичної фізики;
в) проблема „теплової смерті Всесвіту.

Розглянемо газ, що заповнює одну половину посудини. Якщо прибрати перегородку, яка відокремлює газ від решти об’єму посудини, то дана система (вона перебуває у не рівноважному стані!) з погляду як термодинамічного, так і статистичного методу, з часом буде переходити у рівноважний стан шляхом необоротного розширення. Причому

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

термодинаміка не виявляє механізму цього явища і не допускає можливості самовільного стиснення газу в подальшому.

Статистичний метод пояснює, що цей необоротний процес розширення здійснюється шляхом руху і зіткнення частинок газу і в принципі не виключає можливості самовільного виходу системи із сталого стану рівноваги.

Рух окремих частинок строго підкоряється законам класичної або квантової механіки. І в тому, і в іншому випадку справедливий принцип оборотності, згідно з яким усі мікроскопічні процеси строго симетричні по відношенню до минулого і майбутнього. Ми зустрічаємося, таким чином, із суперечністю законів руху мікрочастинок і статистичних законів. Проте ця суперечність не є дійсною. На рис. 29 схематично показано зміну ентропії з плином часу. Горизонтальні ділянки кривої відповідають рівноважному стану, порушення горизонтальних ділянок – флуктуаціям. Коли ми починаємо розглядаємо рівноважну систему, наприклад у момент часу, що відповідає точці *C*, то ентропія з плином часу зростає до максимуму і тут відмінність між ходом часу (минуле – майбутнє і навпаки) виявляється зі всією очевидністю: лівіше і правіше точки *C* при віддаленні від неї ентропія веде себе по різному, що нібито свідчить про порушення принципу оборотності відносно ходу часу. Але не важко пересвідчитись, що це не вірно, оскільки відмічена асиметрія часу пов'язана із асиметрією вибору початку відліку часу (точка *C*). Дійсно, якщо за початок відліку часу взяти деякий момент, у якому ентропія має мінімальне значення (наприклад, точка *A*), або будь-яку точку на горизонтальних ділянках, то, як видно із рис. 29, закон зміни ентропії стає симетричним у часі.

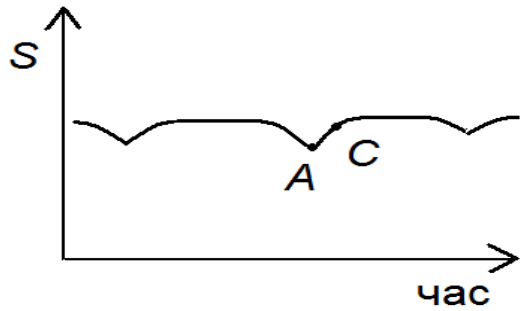


Рис. 29. Зміна ентропії рівноважної системи з часом

У зв'язку з флуктуаціями, які, як неминучість, допускає статистичний метод описання термодинамічних систем, перейдемо до другого моменту – про суперечність термодинамічного і статистичного методу при тлумаченні другого закону термодинаміки.

Тут потрібно обговорити два аспекти.

Перший: термодинаміка однозначно стверджує, що єдино можливим процесом у не рівноважній ізольованій системі буде необоротний процес переходу в рівноважний стан. Статистичний метод - допускає можливість

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

самовільного переходу системи в ще більш не рівноважний стан.

Розглянемо яке практичне значення має ця суперечність. Нехай є посудина, уявно розділена на дві рівні частини. Ймовірність того, що одна із молекул знаходиться у вибраній половині посудини дорівнює $\frac{1}{2}$. Тоді ймовірність того, що всі N молекул одночасно будуть в одній половинці буде дорівнювати $\left(\frac{1}{2}\right)^N$. Ця величина практично нескінченно мала, якщо кількість частинок N велика. Реальні системи містять число частинок порівнянне з числом Авогадро і ясно, що ймовірність того, що всі молекули можуть зібратися в одній половинці посудини, буде надзвичайно малою. Можна зробити розрахунок не тільки для такої великої флуктуації, але і для дуже малої, наприклад, для самовільного стиснеться газу на 10^{-12} свого об'єму. І в цьому випадку ймовірність такого переходу буде надзвичайно малою. Отже згадана вище суперечність термодинамічного і статистичного тлумачення другого закону термодинаміки має скоріше символічне, ніж практичне значення.

На другий аспект, який ми обговоримо, вказав Максвел. Він запропонував пристрій, який би виконував роль вічного двигуна другого роду, що працює за рахунок теплоти, яка відбирається у нагрівача без будь-яких змін у навколишньому середовищі. Дійсно, оскільки статистичне тлумачення другого закону термодинаміки допускає флуктуації, то це дає уявну можливість побудувати вічний двигун другого роду, принципова модель якого зображена на рис. 30.

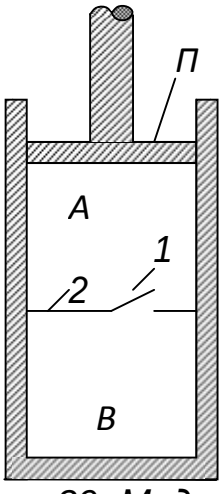


Рис. 30. Модель молекулярного теплового «двигуна» другого роду

У початковому стані по обидві сторони від перегородки знаходиться газ при однаковій температурі і однаковому тиску. Перегородка (2) має маленький отвір, який закривається дуже тонкою пластинкою (1). У наслідок флуктуацій густини газу в частині (*В*) посудини поблизу пластинки (1) може виникати надмірний тиск, пластинка буде відхилятися і газ у моменти флуктуацій буде переходити із половинки (В) у половинку (*А*). У останній тиск газу збільшуватиметься і поршень (*П*) виконуватиме роботу. Оскільки флуктуації густини в частині (*В*) будуть повторюватись, то ясно, що процес виконання роботи

буде весь час, поки весь газ не перейде із частини (*B*) посудини в частину (*A*). Таким чином, описаний молекулярний двигун нібито свідчить про те, що вся енергія газу в частині (*B*) пішла на виконання роботи, що суперечить термодинамічним постулатам другого закону термодинаміки. Але цей двигун суперечить і його статистичному тлумаченню. Річ у тому, що пластинка (1) також макроскопічна система, в якій можливі флуктуації. Внаслідок цього пластинка самовільно може згинатися, відкриваючи отвір. І оскільки флуктуації густини газу і флуктуації форми пластини - незалежні, то середнє число молекул газу, що пройшли через отвір за достатньо великий проміжок часу зліва направо і навпаки, буде однаковим. Отже і в цьому випадку немає навіть теоретичної можливості виявити суперечність статистичного і термодинамічного тлумачень другого закону термодинаміки.

Тепер зупинимося на проблемі, так званої, «теорії теплової смерті Всесвіту».

У середині XIX століття відомий фізик Клаузіус, один із творців термодинаміки і статистичної фізики, застосував другий закон термодинаміки до всього Всесвіту, вважаючи його замкнутою системою. Оскільки Всесвіт не знаходиться в рівновазі, то з часом необоротні процеси теплопередачі і розширення повинні привести до розподілу енергії і речовини рівномірно по всьому Всесвіту. За словами Клаузіуса „Енергія світу залишається постійною, ентропія світу прагне до максимуму” - наступить стан Всесвіту, коли температура, густина тощо у всіх частинах Всесвіту вирівняються і такий його стан Клаузіус назвав тепловою смертю. Такі погляди на еволюцію Всесвіту поділяло достатньо багато визначних фізиків. Так, наприклад, фізик Джінс, відомий тим, що спільно з Релеєм частково пояснив один із законів випромінювання абсолютно чорного тіла, писав: «Всесвіт може існувати вічно; рано чи пізно повинен наступити час, коли її останній ерг енергії досягне найвищого ступеня на сходах падаючої корисності, і у цей момент активне життя Всесвіту повинне припинитися».

Ясно, що якби навіть процес наближення Всесвіту до рівноваги мав би місце, враховуючи повільність зміни систем космічних масштабів, стан рівноваги Всесвіту міг би наступити через багато мільйонів років і проблема теплової смерті не повинна бути предметом для серйозної дискусії. Проте, як наголошувалося, суперечки навколо цього питання не утихали багато десятиліть.

Чому ця, так звана проблема «теплової смерті Всесвіту», яка могла

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

б торкнутися інтересів людства тільки в неозорому майбутньому, хвилювала науку у XIX столітті? Річ у тому, що визнання можливості рівноважного стану Всесвіту і застосування другого закону термодинаміки до нього, неминуче веде до визнання творця природи – Бога, що заперечувалося матеріалістами.

Дійсно, якщо Всесвіт є замкнутою системою, то найбільш вірогідним його станом буде рівноважний. Отже, оскільки зараз Всесвіт не знаходиться в рівновазі, то її в початковий момент хтось (творець, Бог) вивів із стану рівноваги. Цей висновок був узятий на озброєння філософами-ідеалістами як науковий доказ існування Бога.

Зрозуміло, що у зв'язку з цим розгорілася запекла боротьба між ідеалістами і матеріалістами. Проти „теорії теплової смерті" виступили багато фізиків. Найбільш вагомими виявилися докази Больцмана, який висунув, так звану, флуктуаційну теорію. Больцман визнавав можливість існування рівноваги Всесвіту, але, як прихильник статистичного тлумачення другого закону термодинаміки, вважав, що у Всесвіті або в її достатньо великих частинах можуть бути флуктуації. Однією із таких флуктуацій є відхилення від рівноваги тієї частини Всесвіту, де знаходиться наша Зоряна система. Ця флуктуація може зникнути, але в іншій частині Всесвіту з неминучістю колись виникне нова і т.д. Слабким місцем у гіпотезі Больцмана було те, що величезні флуктуації типу тієї, що переживає Всесвіт у районі нашої Зоряної системи, дуже мало ймовірні.

Із сучасної точки зору проблема теплової смерті навіть не може бути поставлена. Річ у тому, що другий закон термодинаміки, як результат узагальнення результатів спостереження за макроскопічними системами має свої природні границі застосування. Він не може бути застосований до систем, що принципово відрізняються від систем, вивчення яких і дало можливість його сформулювати. Тому абсолютно неправомірно застосовувати його до систем, що містять малу кількість частинок, коли зникає відмінність між теплотою і роботою, і перестають працювати статистичні закономірності. Другий закон термодинаміки виник як результат спостереження за великими системами, але все таки скінчених, земних масштабів. Тому його також не можна застосовувати для достатньо великих ділянок Всесвіту і тим більше для всього Всесвіту.

Згідно з сучасними даними космології, Всесвіт перебуває у стані розширення і не може вважатися замкнутою системою. В усякому разі, неправомірним є перенесення фізичних законів із області явищ, у якій вони мають застосування, на область явищ у якій їх застосовність нічим не підтверджена. Це приводить до неправильних як загально фізичних,

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

так і філософських висновків.

§ 10.4. Статистичне обґрунтування третього закону термодинаміки

При послідовному розгляді з позицій квантової статистики термодинамічних систем, які знаходяться поблизу абсолютного нуля температур, третій закон термодинаміки є макроскопічним проявом квантових властивостей матерії.

Дійсно, при високих температурах квантові властивості частинок речовини себе практично не проявляють і їх можна розглядати методами класичної фізики. Але по мірі зниження температури ці властивості проявляють себе все більше і більше, і при достатньо низьких температурах всі макроскопічні системи і їх структурні елементи потрібно розглядати як квантові. Однією із найбільш важливих рис квантових об'єктів є дискретність їх енергетичних рівнів. При зниженні температури енергія теплового руху мала і частинки речовини опускаються на найбільш низькі енергетичні рівні, а при наближенні температури до абсолютного нуля – на нульовий рівень. Цьому рівню для більшості систем відповідає один набір квантових чисел[25] (W=1). Тому за формулою Больцмана (10.13) при зменшенні температури до абсолютного нуля, маємо:

$$\lim_{T\to 0} S = \lim_{T\to 0} k \ln W = 0,$$

що й співпадає з третім законом термодинаміки.

Формула Больцмана показує, що, навіть у випадку коли нульовий рівень енергії може реалізуватись великим числом квантових станів, наприклад N_A, то і в такому разі

$$\lim_{T\to 0} S = \lim_{T\to 0} k \ln N_A \Rightarrow 0,$$

тому що стала Больцмана – дуже мале число.

Таким чином, третій закон термодинаміки дійсно є наслідком квантових властивостей матерії.

Формулюванням трьох законів термодинаміки закінчується побудова основи термодинаміки як цілісної, внутрішньо несуперечливої науки, що має надзвичайно широкий спектр своїх застосувань. На базі цих трьох законів згодом виникла загальна термодинаміка, технічна і

[25] Квантовий аналог – термодинамічної ймовірності класичних систем

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

хімічна термодинаміка, які зіграли визначну роль у світовому науково-технічному прогресі, а починаючи з 30-х років XX століття наступив сучасний період її розвитку - це час створення не рівноважної термодинаміки і статистичної фізики, які складають найважливіший розділ сучасної теоретичної фізики і цим не закінчується перелік її можливих застосувань.

§ 11. Контрольні запитання, методичні рекомендації, приклади розв'язування задач та задачі для самостійної роботи

Запитання для самоперевірки

1. З якими властивостями простору та часу пов'язаний закон збереження енергії?
2. Наведіть означення таких фізичних понять: робота в термодинамічному процесі, внутрішня енергія, кількість теплоти. Яка із цих величин має повний диференціал? Що це означає? Відповіді обґрунтуйте.
3. Чому не можна зобразити не рівноважний процес безперервною лінією на термодинамічній діаграмі?
4. Чому в термодинамічних завданнях потрібно розглядати процеси, які протікають нескінченно повільно, хоча реальні процеси протікають з кінцевою швидкістю?
5. Яка різниця між функцією стану і функцією процесу?
6. Дайте аналітичне формулювання першого закону термодинаміки та теплоємкостей. Чи можлива для газів рівність $C_p=C_V$? Чи може величина C_p або C_V мати від'ємне значення, або бути рівною нулю?
7. Який вигляд має аналітичний вираз першого закону термодинаміки у випадку ізопроцесів?
8. Виведіть формули для роботи в ізопроцесах.
9. Запишіть рівняння ізопроцесів, та побудуйте їх графіки.
10. Чому ізотерма в координатах (p,V) йде пологіше ніж адіабата?
11. Доведіть, що ізопроцеси є частинними випадками політропічного процесу.
12. Отримайте рівняння Майєра та визначте фізичний зміст газової константи.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

13. Доведіть, що відношення ізотермічного коефіцієнта стиснення до адіабатичного не залежить від природи речовини (вираз 7.95).

14. Використовуючи матеріал §7.4.2, отримайте рівняння реального газу в змінних (*p,V*) і (*p,T*).

15. Доведіть, що кутовий коефіцієнт $\frac{\partial p}{\partial V}$ адіабати для всіх речовин більший, ніж ізотерми (в координатах *p,V*). Перевірте одержаний результат для ідеального та реального газу.

16. Обґрунтуйте другий закон термодинаміки для оборотних процесів.

17. Доведіть формули 8.20-25.

18. Як розраховується зміна ентропії в ізопроцесах?

19. Обґрунтуйте другий закон термодинаміки для не оборотних процесів. Поясніть наступне визначення ентропії: ентропія є міра неврегульованості системи.

20. Доведіть, що адіабати не можуть перетинатись.

21. Яким повинен бути циклічний процес, щоб одержати максимальний коефіцієнт корисної дії при даній різниці температур нагрівника і холодильника? Визначте його.

22. Зобразіть і поясніть принципову схему охолоджування повітря в камері домашнього холодильника.

23. Сформулюйте третій закон термодинаміки та доведіть наслідки із цього закону.

24. Виконайте статистичне обґрунтування законів термодинаміки.

25. На малюнку 4,*а* представлені три шляхи переходу газу із стану 1 в стан 2. При якому переході система одержує більшу кількість теплоти? Що можна сказати про зміну ентропії при таких перетвореннях стану системи?

26. Теплоізольована посудина з ідеальним газом підвішена на нитці в полі сили тяжіння. Через дію сили тяжіння густина газу внизу посудини більша, ніж вгорі. Нитку перепалюють. Як при вільному падінні зміниться температура газу, якщо вважати, що за час падіння встигає встановитися термодинамічна рівновага?

27. Накресліть в системі координат (T, S) (температура, ентропія) графіки ізотермічного, адіабатичного, ізохоричного і ізобаричного процесів.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

1. Приступаючи до розв'язування задач на тему «Закони термодинаміки», перш за все необхідно з'ясувати характер процесу, що протікає в системі (зрозуміло, якщо це не вказано в умові). Як правило, це не викликає труднощів у разі ізохоричного (V=const) або ізобаричного (p=const) процесів.

Для здійснення ізотермічного процесу (*T=const*) розширення або стиснення газу необхідний достатній теплообмін між газом і навколишнім середовищем. Цьому сприяють велика теплопровідність стінок посудини, в якій знаходиться газ, і повільне протікання процесу. Навпаки, умовою адіабатичного процесу розширення або стиснення газу є відсутність теплообміну між газом і навколишнім середовищем. Ця умова на практиці виконується тим точніше, чим менша теплопровідність стінок посудини, що містить газ, і чим швидше протікає процес.

2. У ізохоричному та ізобаричному процесах кількість теплоти, одержана ідеальним газом, завжди пов'язана із зміною його температури:

$$dQ_p = \nu c_p dT\,;\;\; dQ_V = \nu c_V dT\,.$$

Оскільки обидві молярні теплоємності c_p і c_V - величини позитивні, то знаки приростів *dQ* і *dT* завжди співпадають. Отже, при нагріванні *(dT* > 0) газ одержує тепло *(dQ* > 0) і, навпаки, при охолоджуванні (*dT* < 0) газ віддає тепло (*dQ* < 0).

Разом з тим при ізотермічному і адіабатичному процесах не існує зв'язку між приростом температури газу і кількістю теплоти, одержаною ним, з тієї причини, що в першому процесі відсутня зміна температури (*dT* = 0), хоча газ при цьому одержує або віддає тепло, а в другому процесі, навпаки, газ не одержує і не віддає тепло (*dQ* = 0), хоча при цьому змінюється його температура.

3. Слід завжди мати на увазі, що внутрішня енергія й ентропія являються функціями стану, тому їх зміна при зміні стану не залежить від виду процесу. Це дозволяє використовувати співвідношення, одержані для рівноважних процесів, для розрахунку зміни внутрішньої енергії та ентропії при не рівноважному переході між рівноважними станами системи.

4. Надзвичайно корисним при розв'язуванні задач на закони термодинаміки являється побудова графіків процесів. При цьому слід в характерних точках цих графіків вказувати відомі й невідомі параметри стану. Як правило, невідомі параметри знаходяться з відповідних

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

рівнянь процесів.

5. При визначенні ККД теплових машин, які використовують різноманітні цикли, доцільно зобразити ці цикли у системі координат (*p,V*) і вказати параметри у вузлових точках. За допомогою першого закону термодинаміки виявнити, на яких частинах циклу тепло системі надається, потім скористатись означенням ККД (8.1). При цьому слід пам'ятати, що у цьому означені A – сумарна робота за цикл, Q_1 – теплота, надана робочому тілу, за весь цикл і Q_2 - теплота, яку робоче тіло віддало холодильнику, за весь цикл.

Задачі цього розділу дуже різноманітні за фізичним змістом і складністю, тому окрім наведених вище загальних зауважень, не можна вказати конкретні алгоритми їх розв'язування. Але наведені нижче приклади аналізу задач можуть бути корисними читачам при самостійній роботі над задачами.

Приклади розв'язування задач[26]

Задача 1. В балоні об'ємом V=20,0л знаходиться кисень при тиску p_1= 100 атм і температурі t_1 = 7 °С. Його нагрівають до t_2= 27 °С. Яку кількість теплоти при цьому поглинає газ?

Розв'язок. Оскільки коефіцієнти теплового розширення для твердих тіл значно менші, ніж для газу, в умовах даної задачі можна знехтувати розширенням балона і вважати процес нагрівання газу ізохоричним.

Для розв'язання цієї задачі можна безпосередньо застосовувати перший закон термодинаміки, але можна й використати формулу, що визначає теплоємність тіла.

1. Застосуємо до даного газу перший закон термодинаміки. Оскільки при ізохоричному процесі газ не здійснює роботи, то із рівняння (7.12) одержимо $Q = \Delta U$, тобто все надане газу тепло йде на приріст його внутрішньої енергії.

Використовуючи рівняння газового стану та формули (7.25, 32), запишемо

$$\Delta U \quad \nu c_V (T_2 - T_1) \quad \frac{iR}{2} \cdot \frac{V}{R} (p_2 - p_1) \quad \frac{i}{2} p_1 V \left(\frac{p_2}{p_1} - 1 \right),$$

де i – число ступенів свободи.

[26] Всі задачі, які розглядаються у даному посібнику не є оригінальними. Вони в тій чи іншій мірі повторюють задачі, що містяться у відомих збірниках задач та книгах, наведених у списку використаної літератури.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Замінюючи за законом Шарля для ізохоричного процесу відношення тиску p_2/p_1 відношенням абсолютних температур T_2/T_1, одержимо

$$Q = \frac{i}{2} p_1 V \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right). \qquad \text{(I)}$$

Цей вираз являється остаточною відповіддю. Всі величини, крім *i*, дані в умові. Оскільки кисень є двоатомним газом, то число степенів свободи *i* =5.

2. Із означення молярної теплоємності при постійному об'ємі (7.10) витікає, що елементарна кількість теплоти, яка надана тілу при ізохорному підвищенні його температури на *dT*, дорівнює

$$dQ = vC_v\, dT. \qquad \text{(II)}$$

Число молей *v* знайдемо з рівняння газового стану: $v = \frac{pV}{RT}$, а теплоємність – із (7.32). Тому після елементарного інтегрування (II) одержуємо результат у вигляді (I).

Задача 2. Яку роботу треба виконати, щоб, повільно стискаючи за допомогою поршня газ в циліндрі, стінки якого добре проводять тепло, збільшити його тиск у два рази? Початковий тиск газу дорівнює атмосферному p_1 = 760 мм рт. ст., початковий об'єм V_1 = 5,0 л. Під час стиснення тиск і температура навколишнього повітря залишаються постійними. Вагою поршня і тертям знехтувати. Яка кількість теплоти виділяється при стисненні газу?

Розв'язок. Спочатку з'ясуємо, яким процесом є стиснення газу в умовах задачі. Повільне протікання процесу і велика теплопровідність стінок циліндра дозволяють вважати температуру постійною. Тому можна використати вираз для роботи в ізотермічному процесі:

$$A_{зовн.} = -A_г = p_1 V_1 \ln\left(p_2 / p_1 \right) \qquad \text{(I)}$$

Проте вираз (I) ще не є відповіддю, бо $A_{зовн.}$ є сумою двох робіт: роботи *A* сили, прикладеної до поршня (наприклад, сили руки), і роботи $A_{атм}$ сили атмосферного тиску, тобто

$$A_{зовн} = A + A_{атм}. \qquad \text{(II)}$$

За умовою задачі шуканою величиною є робота *A*, Величину ж $A_{атм}$ можна знайти за формулою роботи газу при ізобарному процесі (7.45),

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

оскільки атмосферний тиск p_1 залишається постійним. При цьому треба врахувати, що робота $A_{атм}$ позитивна (напрямок дії сили і руху поршня співпадають. Тому індекси об'ємів потрібно проставити так, щоб робота $A_{атм}$, розрахована за формулою (7.45), була позитивною, тобто:

$$A_{атм} = p_1 (V_1 - V_2). \qquad \text{(III)}$$

Перетворимо вираз (III), враховуючи що газ в циліндрі стискається ізотермічно:

$$A_{атм} = p_1 V_1 (1 - \frac{V_2}{V_1}) \quad p_1 V_1 (1 - \frac{p_1}{p_2}). \qquad \text{(IV)}$$

Підставивши в (II) замість $A_{зовн}$ і $A_{атм}$ їх значення з (I) і (IV), знайдемо шукану роботу:

$$A = A_{внеш} = A_{атм} = p_1 V_1 \left(\ln \frac{p_2}{p_1} - 1 + \frac{p_1}{p_2} \right).$$

Для визначення кількості теплоти, виділеної при стисненні газу, скористаємося першим законом термодинаміки. Оскільки при ізотермічному процесі (T=const) зміна внутрішньої енергії дорівнює

$$Q = A_г = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = -p_1 V_1 \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Величина Q виявилася негативною, що обумовлено виділенням теплоти газом при його стисненні.

Виразимо дані величини в одиницях системи СІ: V_1 = 5,0·10^{-3}м^3, p_1 = 1,01·10^{5}Па, (p_2/p_1)= 2. Підставивши ці значення у формулу і виконавши розрахунки одержимо:

A = 1,0·10^2 Дж; Q =-3,5·10^2 Дж.

Задача 3. У вертикальному циліндрі зі стінками, які погано проводять тепло, закритому зверху поршнем, площа якого дорівнює 20см^3 і маса $m_п$=2кг, знаходиться повітря, займаючи об'єм V_1=1л. На поршні лежить гиря масою $m_т$,=8кг. Якщо швидко прибрати гирю, повітря розшириться і підніме поршень. Визначити роботу розширення повітря за час, протягом якого швидкість поршня, що піднімається, досягне максимального значення $υ_{макс}$. Атмосферний тиск p_0 прийняти рівним 1атм. Тертям поршня знехтувати.

Розв'язок. Перш за все, з'ясуємо характер процесу розширення повітря в циліндрі. Враховуючи що (за умовою задачі)

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

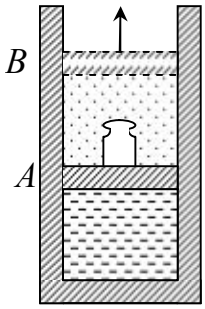


Рис. 31.
До прикладу 3

повітря розширюється швидко, а стінки циліндра мають погану теплопровідність, можна знехтувати теплообміном між повітрям і навколишнім середовищем, тобто вважати процес розширення повітря адіабатичним.

З умови задачі легко визначити початковий тиск p_1 повітря в циліндрі. На поршень у початковому положенні *A* (рис. 31) діють такі сили: сила тяжіння поршня $m_n g$, вага гирі – $m_т g$, сила атмосферного тиску $p_0 S$, і сила тиску повітря в циліндрі $p_1 S$.

Перші три сили направлені вниз, остання - вгору. З умови рівноваги поршня маємо

$$p_1 S = m_n + m_г g + p_0 S ,$$

звідки

$$p_1 = (m_m + m_n) g / S + p_0 \quad 1{,}47 \cdot 10^5 \, Па .$$

Умова задачі дозволяє також визначити тиск p_2 повітря в циліндрі в той момент, коли швидкість поршня, що піднімається, досягне максимуму (положення *B* на рис. 31). Оскільки повітря розширюється адіабатично, з рівняння Пуассона (7.55) виходить, що його тиск, а значить, і сила тиску на поршень зменшуватимуться. Після того, як зняли з поршня гирю, сила тиску повітря на поршень знизу була спочатку більша, ніж сума сил, що діють на нього зверху, але через деякий проміжок часу, протягом якого поршень рухався прискорено, сили, прикладені до поршня, знову опиняться в рівновазі. Саме у цей момент швидкість поршня досягне значення $\upsilon_{макс}$, оскільки при подальшому збільшенні об'єму повітря в циліндрі сила його тиску стане меншою суми сил $m_n g + p_0 S$. Починаючи із цього положення рівнодіюча сил, прикладених до поршня, виявиться направленою вниз і швидкість поршня буде зменшуватись. Таким чином, з умови рівноваги сил, що відповідає максимуму швидкості поршня

$$p_2 S = m_n + p_0 S ,$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

знаходимо

$$p_2 = m_n g / S + p_0 = 1{,}08 \cdot 10^5 \, Па$$

Тепер, знаючи початкове p_1 й кінцеве p_2 значення тиску повітря в адіабатичному процесі, а також початковий об'єм V_1 легко знайти за формулою (7.64) роботу розширення газу.

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}\right]. \qquad (I)$$

Невідоме відношення об'ємів виразимо через відношення тиску за допомогою рівняння Пуассона (7.60):

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} = \frac{p_2}{p_1},$$

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma - 1)/\gamma}$$

і замість (I) запишемо

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma - 1)/\gamma}\right]. \qquad (II)$$

Оскільки повітря є в основному сумішшю двоатомних газів азоту та кисню, знайдемо відношення теплоємкостей як для двоатомного газу:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i + 2}{i} = \frac{7}{5} = 1{,}4$$

Підставивши числові значення величин, що входять у формулу (II): p_1 = 1,5 атм = $1{,}47 \cdot 10^5$ Па, $p_2 = 1{,}08 \cdot 10^5$ Па, $V_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ м^3, γ = 1,4, одержимо

$$A = \frac{1{,}47 \cdot 10^5 \cdot 1{,}00 \cdot 10^{-3}}{1{,}4 - 1}\left[1 - (1{,}08/1{,}47)^{0{,}4/1{,}4}\right] Дж = 30 \, Дж.$$

Задача 4. Ідеальний трьохатомний газ здійснює цикл, що складається з двох ізохор і двох ізобар (рис. 32). Визначити ККД циклу, якщо V_1= 1 л, V_2 = 2 л, p_1 =1 атм, p_2 = 2 атм. Вважаючи величини V_1 V_2, p_1 p_2 змінними, що приймають будь-які позитивні значення, знайти граничний (найбільший) ККД даного циклу.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Розв'язок. Зображений на рис. 32 цикл складається із чотирьох послідовних процесів. Розглянемо їх по черзі.

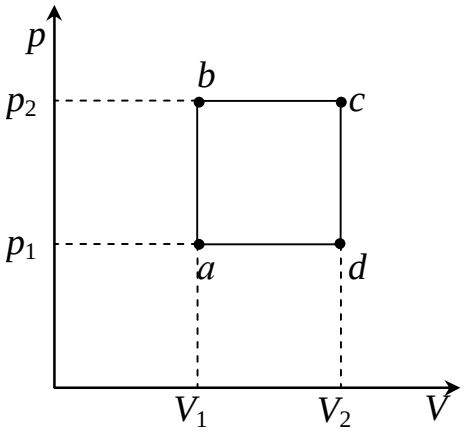


Рис. 32. До прикладу 4

1. Процес *ab.* Об'єм V_1 газу зберігається, при цьому тиск його збільшується від p_1 до p_2. Оскільки при ізохоричному процесі тиск газу пропорційний абсолютній температурі, приходимо до висновку, що температура газу підвищується. Отже, газ при цьому одержує від нагрівача кількість тепла Q_{ab}.

2. Процес *bc.* Тиск p_2 газу зберігається, об'єм збільшується від V_1 до V_2, при цьому газ виконує роботу (7.45)

$$A = p(V_2 - V_1). \qquad \text{(I)}$$

Оскільки при ізобаричному процесі об'єм газу пропорційний абсолютній температурі, бачимо, що температура газу і в цьому процесі підвищувалася, Отже, і тут газ одержав кількість теплоти Q_{bc}.

3. Процес *cd.* Процес проходить при незмінному об'ємі (V_2 = *const*), тиск газу зменшується від p_2 до p_1. Це означає, що температура зменшується. Отже, газ при цьому віддає (холодильнику) кількість теплоти Q_{cd}.

4. Процес *da.* При постійному тиску p_2 газ стискається від об'єму V_2 до об'єму V_1 і здійснює при цьому роботу, яка є негативною за знаком ($V_1<V_2$):

$$A_{da} = p_1(V_1 - V_2). \qquad \text{(II)}$$

Зменшення об'єму при ізобарному процесі пов'язане зі зниженням температури газу. Отже, тут, як і у попередньому випадку, газ віддає (холодильнику) деяку кількість тепла Q_{da}.

Тепер можна приступити до розрахунку ККД циклу за формулою (7.15). Робота газу, здійснена в процесах *bc* і *da,* згідно з (I) і (II) дорівнює,

$$A = A_{bc} + A_{da} \quad (p_2 - p_1)(V_2 - V_1) \qquad \text{(III)}$$

Кількість теплоти Q_1, яку надали газу при його нагріванні, знайдемо на підставі першого закону термодинаміки. Враховуючи, що газ одержує теплоту на ділянках *ab* і *bc,* запишемо для процесу *abc*

$$Q_1 = \Delta U + A_{bc}. \qquad \text{(IV)}$$

Зміну внутрішньої енергії ΔU під час переходу газу із стану *a* в стан *b* розрахуємо як різницю значень U_c і U_a в точках *c* та a графіка:

$$\Delta U = U_c - U_a = \frac{i}{2}\frac{m}{\mu}R(T_c - T_a),$$

або на підставі рівняння газового стану

$$\Delta U = (i/2)(p_2V_2 - p_1V_1). \qquad \text{(V)}$$

Підставивши в (IV) замість ΔU і A_{bc} їх значення по (V) і (I), одержимо:

$$Q_1 = \frac{i}{2}(p_2V_2 - p_1V_1) + p_2(V_2 - V_1). \qquad \text{(VI)}$$

Формулу (III) можна одержати відразу, якщо врахувати, що робота газу, яка виконується за цикл, чисельно дорівнює площі фігури, обмеженої замкнутою лінією – графіком циклу в системі координат (*p,V*). У даному випадку ця робота дорівнює площі прямокутника *abcd.*

Нарешті, підставляючи в (7.15) значення *A* і Q_1, знайдемо ККД циклу:

$$\eta = \frac{(p_2 - p_1)(V_2 - V_1)}{(i/2)(p_2V_2 - p_1V_1) + p_2(V_2 - V_1)}. \qquad \text{(VII)}$$

Підставивши в (VII) числові значення величин p_1, p_2 V_1, V_2 з умови і враховуючи, що газ - трьохатомний, отже *i*=6 одержимо

η= 0,09.

Щоб визначити найбільший ККД циклу, виразимо кількість теплоти, що надана газу, через молярні теплоємності C_p і C_V

$$Q_1 = Q_{ab} + Q_{bc} = \nu C_v(T_b - T_a) + \nu C_p(T_c - T_b). \qquad \text{(VIII)}$$

Перетворимо (VIII) за допомогою рівняння Менделєєва-Клапейрона, записавши останнє для кожного з трьох станів газу, що відповідають точкам *a, b, c* графіка:

$$Q_1 = [(p_2 - p_1)V_1C_V / R] + [(V_2 - V_1)p_2C_p / R]. \qquad \text{(IX)}$$

Підставивши в (7.15) значення A і Q_1, одержимо

$$\eta = \frac{(p_2 - p_1)(V_2 - V_1)R}{(p_2 - p_1)V_1C_V + (V_2 - V_1)p_2C_p}. \qquad \text{(X)}$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Щоб спростити аналіз, розділимо чисельник і знаменник правої частини (X) на величину (p_2V_2) і введемо позначення $t=\frac{p_1}{p_2}$, $\beta=\frac{V_1}{V_2}$. Вираз (X) перепишеться так:

$$\eta=\frac{(1-t)(1-\beta)R}{(1-t)\beta c_V+(1-\beta)c_p}. \qquad \text{(XI)}$$

Відмітимо, що згідно умови задачі кожна з величин t та β, може приймати будь-які значення в інтервалі $[0,1]$. При довільному фіксованому значенні β вираз (XI) набуває вигляду

$$\eta=\frac{K_1(1-t)}{K_2(1-t)+K}=\frac{K_1}{K_2+K_3/(1-t)}. \qquad \text{(XII)}$$

де K_1, K_2, K_3 – постійні позитивні величини. Із (XII) витікає, що $\eta(t)$ це - спадна функція. Отже, вона приймає найбільше значення при $t\to 0$.

При будь-якому фіксованому значенні t вираз (XII) приймає вид:

$$\eta=\frac{K_4(1-\beta)}{K_6(1-\beta)+K_5\beta}=\frac{K_4}{K_6+K_5/(1-\beta)}, \qquad \text{(XIII)}$$

де K_4, K_5, K_6 – постійні позитивні величини. Із (XIII) витікає, що η(β) - теж спадна функція. Її найбільшому значенню відповідає $\beta\to 0$.

Таким чином, приходимо до висновку, що, поклавши в (XI) t=0, β=0, знайдемо граничне значення ККД:

$$\eta_{\max}=\frac{R}{C_p}=\frac{2}{i+2}=0{,}25.$$

$$\eta_{\max}=\frac{R}{C_p}=\frac{2}{i+2}=0{,}25.$$

<u>Задача 5.</u> Цикл Карно, який здійснюється сумішшю рідини і пари, відбувається в тому ж температурному інтервалі, що і цикл, розглянутий у попередній задачі (№4). Визначити ККД циклу Карно.

Розв'язок. ККД циклу Карно, що складається з двох ізотерм і двох адіабат (рис. 15), не залежить від того, яка робоча речовина здійснює цей цикл, і розраховується за формулою (8.3)

$$\eta_k=(T_1-T_2)/T_1 \qquad \text{(I)}$$

Таким чином, задача зводиться до визначення найвищої та найнижчої температур газу в умовах попереднього прикладу.

При розв'язуванні попередньої задачі було вже з'ясовано, що газ

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

нагрівається на шляху *abc* (див. рис. 32) та охолоджується на шляху *cda*. Отже, найвищу температуру він мав у точці *c,* а найнижчу – в точці *a*. Зберігаючи значення попередньої задачі, можна записати на підставі рівняння газового стану:

$$T_1 = T_c = \frac{p_2 V_2}{\nu R},$$

$$T_2 = T_a = \frac{p_1 V_1}{\nu R}.$$

Підставивши ці значення T_1 і T_2 в (I), одержимо

$$\eta_к = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{p_2 V_2}.$$

Використовуючи числові дані з умови прикладу №4, знайдемо $\eta_k = 0{,}75$.

Зауваження. Порівнявши відповіді в задачах №4 і №5, одержимо $\eta_k = 8{,}3\eta$. Це прояв загальної закономірності: теплова машина, що працює за циклом Карно, має найбільший ККД в порівнянні з машиною, що працює по будь-якому іншому циклу в тому ж температурному інтервалі.

Задача 6. Теплова машина працює за циклом Карно, ККД якого $\eta = 0{,}25$. Який буде холодильний коефіцієнт η' машини, якщо вона здійснюватиме той же цикл у зворотному напрямі? Холодильним коефіцієнтом називається відношення кількості теплоти, яку забирають від охолоджуваного тіла, до роботи двигуна, що приводить в рух машину.

Розв'язок. ККД будь-якого циклу, у тому числі і циклу Карно, виражається формулою (7.15)

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

Особливістю циклу Карно (рис. 16,а) є його оборотність: процес може протікати як в прямому, так і у зворотному напрямі. При зворотному циклі Карно робоча речовина буде, розширюючись по ізотермі (2-3), відбирати від холодильника кількість теплоти Q_2 і, стискаючись по ізотермі (4-1), віддавати нагрівачу кількість теплоти Q_1. У цьому випадку позитивною буде робота *A* двигуна, що приводить у дію машину.

Згідно визначення холодильного коефіцієнта, запишемо

$$\eta' = \frac{Q_2}{A}$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Щоб визначити η', виключимо із означення (7.15) величину Q_1, що дорівнює $(A+ Q_2)$:

$$\eta = \frac{A}{(A+Q_2)}$$

Виконавши перетворення, одержимо:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{A+Q_2}{A} = 1 + \frac{Q_2}{A} = 1 + \eta'$$

$\eta' = \frac{1}{\eta} - 1 = 3$ або $\eta' = 300\%$. Значення холодильного ККД η'>1, на відміну від $\eta > 1$, не повинно визивати подив, оскільки при такому значенні не порушується перший закон термодинаміки. Дійсно, у холодильній машині, як і у тепловій, $Q_1 = A + Q_2$.

Задача 7. Виходячи з другого закону термодинаміки, вивести формулу для ККД циклу Карно.

Розв'язок. Найбільш загальним виразом другого закону термодинаміки для оборотних процесів є формула (8.10). Оскільки цикл Карно є оборотним процесом, то із (8.10) витікає, що повна зміна ентропії ізольованої системи нагрівник - робоче тіло – холодильник дорівнює нулю:

$$\Delta S = 0. \qquad \text{(I)}$$

Згідно властивості адитивності, повна зміна ентропії системи ΔS складатиметься із змін ентропії нагрівача ΔS_1, робочої речовини $\Delta S'$ і холодильника ΔS_2:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S' + \Delta S_2 \qquad \text{(II)}$$

Розглянемо ці зміни ентропії за один цикл. Оскільки робоча речовина, виконавши цикл, повернеться в первинний стан, а ентропія є функцією стану, то вона прийме також початкове значення, тобто $\Delta S' = 0$. Отже, із (I) і (II) маємо

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0 . \qquad \text{(III)}$$

Виразимо зміну ентропії нагрівача і холодильника ΔS_1 і ΔS_2 за формулою (8.12). Нагрівач віддає робочій речовині кількість теплоти Q_1 (від'ємний знак) при постійній температурі T_1 переходячи при цьому із деякого стану A в стан B. Тому зміна ентропії нагрівника буде дорівнювати:

$$\Delta S_1 = \int_A^B \frac{-dQ}{T_1} = -\int_A^B \frac{dQ}{T_1} = -\frac{Q_1}{T_1}.$$

Холодильник одержує від робочого тіла кількість теплоти Q_2 при температурі T_2, переходячи із деякого стану C в стан D. Отже

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$\Delta S_2 \quad \int_C^D \frac{dQ_2}{T_2} \quad \frac{Q_2}{T_2}.$$

Підставимо ці значення ΔS_1 і ΔS_2 в (III):

$$-\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0 \;\rightarrow\; \frac{Q_1}{Q_2}=\frac{T_1}{T_2}.$$

Нарешті, додавши до обох частин рівності по одиниці, знайдемо

$$\eta=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=\frac{T_1-T_2}{T_1}.$$

Задача 8. Теплоізольована посудина поділена на дві рівні частини перегородкою, в якій є отвір, що може закриватися. У одній половині посудини міститься m = 10,0 г водню. Друга половина відкачана до високого вакууму. Отвір в перегородці відкривають і газ заповнює весь об'єм. Вважаючи газ ідеальним, знайти приріст його ентропії.

Розв'язок. Розширення газу в цьому досліді є необоротним процесом. Тому було б помилкою застосувати формулу (8.12) безпосередньо для даного адіабатичного процесу, тобто вважаючи dQ=0. Скористаємося тим, що ентропія - функція стану і її зміна повністю визначається початковим і кінцевим станами системи, незалежно від того процесу, за допомогою якого система перейшла з початкового стану в кінцевий. Тому представимо такий процес розширення газу, який переводив би його в той же самий кінцевий стан, але був би оборотним процесом. Знайшовши за формулою (8.12) приріст ентропії у такому уявному оборотному процесі, ми вирішимо поставлене завдання.

Оскільки даний газ ізольований від навколишнього середовища (Q=0, A=0), то його внутрішня енергія U, як це витікає з першого закону термодинаміки, повинна залишатися постійною. При цьому буде постійною й температура ідеального газу під час його розширення. Таким чином, у якості оборотного процесу, який переводить газ в той же кінцевий стан, що і даний необоротний процес розширення, можна розглядати процес оборотного ізотермічного розширення, в ході якого об'єм газу збільшується в два рази. Та як у цьому процесі T = *const*, то ΔU = 0 і тому $dQ=dA$. З урахуванням виразу роботи при ізотермічному процесі (7.38) та (8.12), одержимо наступну відповідь:

$$S_B-S_A=\frac{1}{T}\int_A^B dQ=\frac{Q}{T}=\frac{1}{T}\frac{m}{\mu}RT\ln\frac{V_B}{V_A}=\frac{m}{\mu}R\ln 2.$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Виразимо всі величини в одиницях СІ: $m=1{,}00\cdot10^{-2}$кг, $\mu=2{,}00\cdot10^{-3}$кг/моль, R=8,31Дж/(моль·К). Виконавши розрахунки, одержимо $S_B - S_A$ = 29 Дж/К.

Задачі для самостійного розв'язування

1. Деяка маса азоту при тиску $1{,}01\cdot10^5$ Па займає об'єм 5 л, а при тиску $3\cdot10^5$Па – 2 л. Перехід від першого стану до другого був проведений в два етапи: а) спочатку по адіабаті, а потім по ізохорі; б) спочатку по ізохорі, а потім по адіабаті. Визначити зміну внутрішньої енергії, кількість отриманої та переданої теплоти та виконану роботу.

Відповідь: $\Delta U = 2{,}5\cdot10^2$ Дж;

а) $A = -5{,}5\cdot10^2$ Дж, $Q = -3\cdot10^2$ Дж;

б) $A = -4{,}61\cdot10^2$ Дж, $Q = -2{,}11\cdot10^2$ Дж.

2. Двохатомний газ спочатку займає об'єм 50 л і його тиск складає $3\cdot10^5$ Па. Газ нагрівають ізохорично доти, доки тиск не збільшиться вдвічі. Після цього газ ізотермічно розширюють до початкового тиску і, нарешті, його ізобарично охолоджують до початкового об'єму. Визначити в кожному процесі: а) роботу, яку виконує газ; б) зміну його внутрішньої енергії; в) кількість теплоти, яку отримує газ.

Відповідь: а) $A_{12} = 0$, $A_{23} = 20{,}7\cdot10^3$ Дж, $A_{31} = -15\cdot10^3$ Дж.

б) $\Delta U_{12} = 37{,}5\cdot10^3$ Дж, $\Delta U_{23} = 0$, $\Delta U_{31} = -37{,}5\cdot10^3$ Дж.

в) $Q_{12} = 37{,}5\cdot10^3$ Дж, $Q_{23} = 20{,}7\cdot10^3$ Дж, $Q_{31} = -52{,}5\cdot10^3$ Дж.

3. Повітря, перебуваючи під тиском 1 атм., було адіабатично стиснене до тиску 10^6 Па. Яким буде тиск, якщо стиснене повітря, зберігаючи об'єм незмінним, охолоне до початкової температури?

Відповідь: $p_3 = 5{,}2\cdot10^5$ Па.

4. Під час політропного розширення температура 1моля ідеального одноатомного газу зменшиться на 1 К. Показник політропи n=1,5. Визначити: а) молярну теплоємність газу в цьому процесі; б) кількість теплоти, переданої та отриманої газом; в) роботу, виконану газом.

Відповідь: C = -0,5 R. Q = 0,5 R – газ отримує тепло, ΔU = -1,5 R, A = 2R – газ виконує роботу.

5. Для простої системи знайти зв'язок між коефіцієнтом розширення

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

а, термічним коефіцієнтом тиску β та ізотермічним коефіцієнтом стиснення χ. Відповідь: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_p = -1$, або $\alpha = \chi\beta p$.

6. Цикл Карно здійснюється в інтервалі температур T_1 = 600 К та T_2=200 К. Тиски вкінці ізотермічного розширення та адіабатичного стиснення однакові і рівні $p = 2 \cdot 10^5$ Па. Робочим тілом вважати повітря. Визначте параметри точок циклу і корисну роботу, здійснену одним кілограмом повітря за цикл.

Відповідь:

	1	2	3	4
T, К	600	600	200	200
V, м^3	0,018	0,86	13,37	0,287
p, Па	$9{,}55 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$4{,}29 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^5$

$$A = \frac{m}{\mu} R(T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}); A = 441 кДж$$

7. Температура нагрівника в 3 рази вища, ніж температура холодильника. Яку частину енергії, отриманої в циклі Карно від нагрівника, газ віддає холодильнику.

Відповідь: n=1/3.

8. Деяка кількість ідеального газу здійснює цикл, який складається із двох ізобар 1-2 та 3-4 при тисках p_1 і p_2 і двох ізотерм при температурах T_1 і T_2. Доведіть, що ККД цього циклу менший, ніж ККД циклу Карно.

Відповідь: $\eta_{цикла} = \frac{T_1 - T_2}{\frac{C_p(T_1 - T_2)}{R \ln \frac{P_1}{P_2}} + T_1}; \eta_{цикла} < \eta_{Карно}$.

9. Доведіть, що цикл з двох ізохор при тисках V_1 і V_2 і двох ізотерм при температурах T_1 і T_2 має ККД менший, ніж цикл Карно.

Відповідь: $\eta_{цикла} = \frac{T_1 - T_2}{\frac{Cv(T_1 - T_2)}{R \ln \frac{V_2}{V_1}} + T_1}; \eta_{цикла} < \eta_{Карно}$.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

10. Гумовий шнур, жорсткість якого k = $3 \cdot 10^3$ Н/м, під дією вантажу видовжився на Δl = 20 см. Вважаючи процес розтягу шнура ізотермічним при температурі T = 27^0C, визначте зміну ентропії.

Відповідь: $\Delta S = \frac{k\Delta l^2}{2T} = 0{,}2\,Дж/К$.

11. Дві посудини, об'єм яких відповідно V_1 і V_2 містять по 1 кмоль ідеального газу. Тиски в обох посудинах однакові. Температури відповідно рівні T_1 та T_2. Визначити зміну ентропії у випадку, коли посудини з'єднали та систему привели в стан рівноваги.

Відповідь. Можливі два випадки:

а) Система приходить у стан рівноваги, коли не відбувається змішування газів:

$$\Delta S = \frac{R}{2}\ln\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2};$$

б) Посудини з'єднуються і відбувається змішування газів.

$$\Delta S = C_p \ln\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2} - 2R\ln\frac{(T_1-T_2)V_1}{2(V_1+V_2)T_1}.$$

12. Визначити, яка частина отриманого двохатомним ідеальним газом в ізобаричному процесі тепла йде на збільшення його внутрішньої енергії.

Відповідь: $\frac{\Delta U}{Q} = \frac{5}{7}$.

13. Визначте роботу, зміну внутрішньої енергії та отримане (віддане) тепло для повітря масою 0,5 кг, яке здійснює політропний процес розширення з показником n = 1,5, якщо його початкова температура 150^0C, кінцева – 50^0C і C_v = 0,17 ккал/(кг·град).

Відповідь: A=$2{,}85 \cdot 10^4$ Дж, Q = -1,7 ккал, ΔU = -8,5 ккал.

14. Знайдіть вираз для внутрішньої енергії газу Ван-дер-Ваальса, вважаючи C_v незалежною від температури і використовуючи вираз:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.$$

Відповідь: $U(T,V) = C_V T - \frac{\alpha}{V} + U_0$.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

15. Яку кількість теплоти необхідно надати 1 моль газу Ван-дер-Ваальса з постійною теплоємністю C_v, щоб при розширенні в вакуум від V_1 до V_2 його температура залишалась незмінною?

Відповідь: $Q = a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$.

16. Яку роботу здійснює 1 моль газу Ван-дер-Ваальса в адіабатичному процесі, коли його об'єм змінюється від V_1 до V_2? Початкова температура T_1, теплоємність C_v не залежить від температури і об'єму.

Відповідь: $A = a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) - C_V(T_2 - T_1), T_2 = T_1\left(\frac{V_1 - b}{V_2 - b}\right)^{\frac{C_V}{R}}$.

17. Одноатомний газ стискується по політропі, яка описується рівнянням $pV^2 = const$. Знайдіть молярну теплоємність газу і залежність температури від тиску.

Відповідь: $C = \frac{1}{3}C_V, p = \alpha T^2, \alpha - const$.

18. В процесі політропного стиснення над ідеальним газом здійснюється робота в $1{,}96 \cdot 10^5$Дж і відводиться 60ккал тепла. Визначте показник політропи, вважаючи γ=1,4.

Відповідь: n=0,9.

19. Ідеальний газ розширюється політропно з показником політропи n=0,8. Визначте молярну теплоємність і частину тепла, яке йде на збільшення внутрішньої енергії. Як при цьому змінюється температура, якщо γ=1,4.

Відповідь: $C = 3C_V, \frac{\Delta U}{Q} = \frac{1}{3}, \Delta T < 0$.

20. Для ідеального газу знайдіть рівняння процесу, теплоємність якого $C = \alpha T (\alpha = const)$.

Відповідь: $TV^{\gamma-1}e^{\frac{\alpha T}{C_V}} = const$.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

21. Чому дорівнює відношення $\frac{C_p}{C_V}$ для газової суміші, яка складається з 2кмоль гелію і 0,5кмоль кисню?

Відповідь: $\frac{C_p}{C_V}$≈1,6.

22. Одержати вираз для ККД циклу Ленуара, який складається із ізохоричного, адіабатичного та ізобаричного процесів. Параметром циклу є степінь збільшення тиску $\delta = {p_2}/{p_1}$.

Відповідь: $\eta = 1 - \frac{\gamma\left(\delta^{\frac{1}{\gamma}} - 1\right)}{(\delta - 1)}$.

23. Виведіть рівняння адіабатичного процесу для газу Ван-дер-Ваальса.

Відповідь: $T(V-b)^{\frac{R}{c_V}} = \text{const}$.

24. У теплоізольованому циліндрі під поршнем знаходиться 20 г гелію. При нескінченно повільному переміщенні поршня газ переводиться із стану, якому відповідають об'єм V_1= 32-10^{-}3 м3 і тиск p_1 = 4·10^5 Па, в стан, при якому об'єм V_2 = 9·10^{-3} м^3 і тиск p_2= 15,5·10^5 Па. Яка буде найбільша температура газу при цьому процесі, якщо тиск газу є лінійною функцією об'єму?

Відповідь: $T_м$=480К.

25. Два молі кисню дуже повільно переводяться із стану 1 у стан 2. Яку кількість теплоти необхідно підвести до газу, якщо в координатах *pV* процес зображується прямою лінією? В стані 1 газ характеризується параметрами p_1 = 1 атм, V_1 = 24,6 л, T_1 = 300К, а в стані 2 - параметрами p_2=3p_1, V_2= 2V_1.

Відповідь: Q=674·10^2 Дж.

26. У балоні об'ємом 500 л знаходиться повітря під тиском 50·10^5 Па, температура повітря в балоні дорівнює температурі навколишнього середовища t=20^{o}C. Яку максимальну роботу може зробити стисле повітря при його ізотермічному розширенні? Атмосферний тиск 10^5 Па.

Відповідь: A=8245 Дж.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ДОДАТКИ

ДОДАТОК 1.
Елементи математичного апарату термодинаміки

Характеристики термодинамічних систем (параметри та функції стану) зв'язані між собою певними співвідношеннями і, залежно від умов задачі, деякі з них можуть розглядатися як функції інших параметрів та функцій стану. Таким чином, в термодинаміці, як правило, розглядаються функції багатьох змінних. Для простих систем, які в основному і розглядаються в даному посібнику, - це завжди функції двох змінних. Тому елементи математичного апарату термодинаміки розглядатимемо на прикладі функцій двох змінних.

а) - Частинні похідні

Термічне рівняння стану для простої системи має вигляд: $f(p,V,T)=0$. Розв'язок цього рівняння відносно однієї із величин представляє функціональну залежність цієї величини від двох інших, наприклад $T=T(V,p)$. Диференціал цієї функції, очевидно, дорівнює

$$dT=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV+\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp. \qquad (I)$$

Величини $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ і $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$ є частинними похідними від температури по незалежним параметрам *V* і *p* (об'єм і тиск). Такі ж похідні зустрічаються у багатьох співвідношеннях термодинаміки. Нижній індекс, що стоїть у частинній похідній справа внизу, показує, що ця похідна взята за умови постійності тієї величини, яка стоїть у вигляді індексу. Причому написання цього індексу є абсолютно обов'язковим, оскільки $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ і $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$ виражають різні фізичні величини, що мають як різне чисельне значення, так і різну розмірність.

У деяких окремих випадках частинні похідні одночасно є і повними похідними. Так, наприклад, питомий об'єм чистої речовини *V* в загальному випадку є функцією двох термодинамічних параметрів (тиску *p* і температури *T).* Проте питомий об'єм речовини на прикордонній

кривій, що відокремлює однофазну область від двофазної, є функцією лише однієї змінної, бо, як відомо, тиск у стані насичення однозначно пов'язаний з температурою. Отже, стосовно величини питомого об'єму на прикордонній кривій похідна, узята від *V* по *T* уздовж цієї кривої, є не лише частинною, але й повною похідною.

Як для частинних, так і для повних похідних справедлива теорема про зворотні величини, яка часто використовується при розв'язуванні багатьох задач термодинаміки:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}, \qquad \text{(II)}$$

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{dV}{dp}\right)_T}.$$

Необхідно також пам'ятати, що скорочення величин в частинних похідних допустиме лише в присутності однакових індексів, наприклад, у виразі (7.94)

$$\frac{\chi_T}{\chi_S} = \frac{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$$

скорочення робити не можна, не дивлячись на те, що і чисельник, і знаменник характеризує зміну тиску при зміні об'єму, але ця зміна відбувається у різних фізичних умовах.

б) - Диференціювання складної функції

Якщо, $y = y(U)$ а, у свою чергу, $U = U(x_1, x_2, ..., x_n)$, отже, $y = y(x_1, x_2, ..., x_n)$, то має місце наступне співвідношення (так зване ланцюгове правило):

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)_{x \neq x_i} = \left(\frac{\partial y}{\partial U}\right)_{x \neq x_i} \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)_{x \neq x_i}. \qquad \text{(III)}$$

Для випадку двох змінних, коли $p = p(s)$ і $s = s(T, V)$, це співвідношення запишеться у вигляді

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V . \qquad \text{(IV)}$$

Аналогічним чином, якщо йдеться про функцію однієї змінної $y = y(U)$, причому $U = U(x)$, то

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dU}\frac{dU}{dx}. \qquad \text{(V)}$$

Враховуючи (I), можна записати вираз (IV) в наступному вигляді:

$$1 = \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V . \qquad \text{(VI)}$$

При доведенні ряду важливих диференціальних рівнянь термодинаміки використовується теорема Бернуллі-Ейлера про рівність других змішаних похідних. Відповідно до цієї теореми другі змішані похідні функції $z = z(x, y)$, за умови їх неперервності в точці (*x,y*), рівні між собою у цій точці. Іншими словами, для функції $z = z(x, y)$ значення її другої змішаної похідної не залежить від порядку диференціювання, тобто

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \qquad \text{(VII)}$$

або, що те ж саме

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y . \qquad \text{(VIII)}$$

Дуже корисним для використання в деяких термодинамічних рівняннях є співвідношення, що позв'язує між собою другі похідні

$$\frac{d^2 y}{dx^2} \text{ і } \frac{d^2 x}{dy^2}.$$

Із (II) очевидно, що $\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{d}{dx}\left(\frac{dx}{dy}\right)^{-1}$.

Права частина цього співвідношення відповідно до (V) може бути перетворена таким чином:

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{dx}{dy}\right)^{-1} = \frac{d}{dy}\left(\frac{dx}{dy}\right)^{-1}\frac{dy}{dx}$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Звідки

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{dx}{dy}\right)^{-1} = -\frac{d^2x}{dy^2}\left(\frac{dy}{dx}\right)^3$$

і, отже

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -\frac{d^2x}{dy^2}\left(\frac{dy}{dx}\right)^3 . \qquad \text{(IX)}$$

Аналогічним шляхом можна показати, що

$$\left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}\right)_z = -\left(\frac{\partial^2 x}{\partial y^2}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z^3 . \qquad \text{(X)}$$

в) - Повний диференціал

Диференціальні співвідношення, які використовуються в термодинаміці, такі як рівняння першого закону термодинаміки, об'єднане рівняння першого і другого законів термодинаміки, співвідношення для роботи термодинамічної системи, структурно схожі між собою. Вони мають вигляд

$$dZ = M(x,y)dx + N(x,y)dy \qquad \text{(XI)}$$

І часто в математиці називаються пфаффовою формою.

Аналогічно записуються вирази для повних диференціалів різних термодинамічних функцій

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy . \qquad \text{(XII)}$$

При розгляді термодинамічних співвідношень, які мають вигляд (XI) найважливіше питання - це питання про те, чи є або не є права частина співвідношення (XI) повним диференціалом функції *Z*. Річ у тому, що у разі, коли *dZ* є повним диференціалом, величина зміни функції *Z* при переході системи із стану 1(x_1,y_1) в стан 2(x_2,y_2) дорівнює просто різниці значень функції *Z* у цих станах:

$$\int_1^2 dZ = Z_2 - Z_1 . \qquad \text{(XIII)}$$

Якщо ж *dZ* не є повним диференціалом, то величина зміни функції *Z* при переході системи від стану 1(x_1,y_1) до стану 2(x_2,y_2)

$$\Delta Z = \int_{1-2} dZ \qquad \text{(XIV)}$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

буде різною залежно від того, по якому шляху здійснюється цей перехід. Відповідно до цього, в термодинаміці прийнято розділяти всі термодинамічні функції на дві категорії - функції стану і функції процесу. З урахуванням сказаного вище, очевидно, що функції стану - це такі функції, диференціал яких є повним диференціалом, а функції процесу - це такі функції, диференціал яких не є повним диференціалом.

Зрозуміло, що надзвичайно важливо з'ясувати ознаку, яка дозволила б однозначно визначати, чи є вираз вигляду (XI) повним диференціалом, чи ні. Така ознака була знайдена Ейлером. Якщо вираз (XI) є повним диференціалом, то, з урахуванням (XII), маємо:

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y ; \qquad \text{(XV)}$$

$$N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x . \qquad \text{(XVI)}$$

Оскільки, як уже наголошувалося, відповідно до теореми Бернуллі-Ейлера для функції $Z(x,y)$ значення її другої змішаної похідної не залежить від порядку диференціювання $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$, то із (XV-XVI) витікає:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y . \qquad \text{(XVII)}$$

Звідси очевидно, що якщо для диференціального співвідношення (XI) виконується умова (XVII), то диференціал dZ є повним диференціалом і, отже, функція Z є функцією стану. Якщо ж умова (XVII) не виконується, то вираз у правій частині (XI) не є повним диференціалом і, отже, функція Z є функцією процесу. Враховуючи цю принципову відмінність функцій стану і функцій процесу, стає зрозумілим, що умова Ейлера (XVII) є важливим інструментом математичного апарату термодинаміки.

Для ілюстрації умови Ейлера покажемо, що диференціал кількості тепла не є повним диференціалом. Розглянемо рівняння першого закону термодинаміки для простої системи (7.16):

$$dQ = dE + PdV$$

Із цього співвідношення виходить, що величина Q представлена тут у вигляді функції від E і V. У позначеннях рівнянь (XI, XV- XVI) маємо: $M=1$, $x=E$ $N=p$, $y=V$

Тому

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = 0;$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_V.$$

Друге із цих співвідношень перепишемо з урахуванням (I) і (V):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V} \quad \frac{1}{c_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \neq 0$$

Таким чином, у першому законі термодинаміки (7.16) $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$, тому диференціал *dQ* не є повним диференціалом, тобто кількість теплоти Q є функцією процесу.

Аналогічним чином можна показати, що диференціал роботи *dA* не є повним диференціалом, а диференціал внутрішньої енергії *dE* є повним диференціалом.

У разі, коли диференціал (XI) не є повним диференціалом, тобто коли не виконується умова (XVII), виникає питання: чи не можна яким-небудь чином перетворити (XI) так, щоб цей (або пропорційне йому) диференціальний вираз став повним диференціалом? У математичному аналізі доводиться, що можна знайти таку функцію $\lambda(x, y)$, в результаті множення на яку вираз (XI) перетворюється на повний диференціал деякої функції $R(x, y)$. Множники такого роду, тобто множники, які перетворюють функції процесу у функції стану, прийнято називати інтегруючими множниками. Із сказаного витікає, що якщо для пфаффової форми $dZ = M(x, y)dx + N(x, y)dy$ функція $\lambda(x, y)$ є інтегруючим множником, то

$$\lambda M(x, y)dx + \lambda N(x, y)dy = dR$$

де

$$\lambda M = \left(\frac{\partial R}{\partial x}\right)_y, \quad \lambda N = \left(\frac{\partial R}{\partial y}\right)_x.$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Звідси, з урахуванням теореми Бернуллі-Ейлера, очевидно, що

$$\left(\frac{\partial(\lambda M)}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial(\lambda N)}{\partial x}\right)_y,$$

тобто функція $\lambda(x,y)$ дійсно є інтегруючим множником для пфаффової форми $dZ = M(x,y)dx + N(x,y)dy$. Для знаходження інтегруючого множника виконаємо диференціювання останнього виразу:

$$M\left(\frac{\partial\lambda}{\partial y}\right)_x + \lambda\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = N\left(\frac{\partial\lambda}{\partial x}\right)_y + \lambda\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y.$$

Подальші елементарні перетворення

$$N\left(\frac{\partial\lambda}{\partial x}\right)_y - M\left(\frac{\partial\lambda}{\partial y}\right)_x = \left[\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)\right]\lambda$$

дозволяють одержати рівняння з одним невідомим, яким є шуканий інтегруючий множник $\lambda(x,y)$:

$$N\left(\frac{\partial\ln\lambda}{\partial x}\right)_y - M\left(\frac{\partial\ln\lambda}{\partial y}\right)_x \quad \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right).$$

Це рівняння визначає шукану величину $\lambda(x,y)$. Можна показати, що число інтегруючих множників нескінченне велике і що пфаффова форма двох змінних завжди має інтегруючий множник. Що ж до виразів вигляду (XI) для трьох і більшої кількості змінних, то одні з них мають інтегруючі множники, інші - ні.

У § 8 даного посібника наводяться постулати другого закону термодинаміки, які дозволяють сформулювати цей закон у вигляді твердження про існування функції стану - ентропії, яка пов'язана з кількістю теплоти співвідношенням

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Ентропія є функцією стану, отже, її диференціал на відміну від елементарної кількості теплоти dQ є повним диференціалом. Це означає, що величина 1/T є інтегруючим множником для пфаффової форми $dQ = dE + PdV$.

Такі основні математичні співвідношення, які найбільш часто використовуються при операціях з диференціальними рівняннями термодинаміки та в статистичній фізиці.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

г) – Якобіани

В термодинамічних дослідженнях дуже часто зустрічаються диференціальні співвідношення, в яких виникає необхідність перейти від одних частинних похідних, які по деяким причинам не можуть бути визначені експериментальним чи теоретичним шляхом, до інших, що не мають таких недоліків. У деяких випадках це можна зробити використовуючи термодинамічні потенціали й співвідношення Максвелла. Але останні не вирішують усі проблеми. Тому дуже корисними для операцій з диференціальними співвідношеннями термодинаміки являються так звані визначники Якобі, які часто називають просто – якобіани.

Якщо задано дві функції *x* і *y* від двох змінних *m* і *n*, то якобіаном від *x* і *y* називається визначник виду:

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial \mathrm{x}}{\partial \mathrm{m}}\right)_n & \left(\frac{\partial \mathrm{x}}{\partial \mathrm{n}}\right)_m \\ \left(\frac{\partial y}{\partial \mathrm{m}}\right)_n & \left(\frac{\partial y}{\partial \mathrm{n}}\right)_m \end{vmatrix}, \qquad \text{(I)}$$

де $\mathrm{y} = \mathrm{f}_1(m,n)$ і $x = f_2(m,n)$.

Такі визначники (якобіани) зазвичай записують скорочено наступним чином

$$\frac{\partial(\mathrm{x},\mathrm{y})}{\partial(\mathrm{m},\mathrm{n})} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial \mathrm{x}}{\partial \mathrm{m}}\right)_n & \left(\frac{\partial \mathrm{x}}{\partial \mathrm{n}}\right)_m \\ \left(\frac{\partial y}{\partial \mathrm{m}}\right)_n & \left(\frac{\partial y}{\partial \mathrm{n}}\right)_m \end{vmatrix}. \qquad \text{(II)}$$

Використовуючи правила розрахунку визначників, маємо:

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(m,n)} = \left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_n \left(\frac{\partial y}{\partial n}\right)_m - \left(\frac{\partial x}{\partial n}\right)_m \left(\frac{\partial y}{\partial m}\right)_n. \qquad \text{(III)}$$

Якобіани володіють наступними властивостями, які й дозволяють в диференціальних співвідношеннях термодинаміки переходити від одних змінних до інших.

1. У відповідності з означенням (I), можна записати:

$$\frac{\partial(\mathrm{y},\mathrm{x})}{\partial(\mathrm{m},\mathrm{n})} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial \mathrm{y}}{\partial \mathrm{m}}\right)_n & \left(\frac{\partial y}{\partial \mathrm{n}}\right)_m \\ \left(\frac{\partial x}{\partial \mathrm{m}}\right)_n & \left(\frac{\partial x}{\partial \mathrm{n}}\right)_m \end{vmatrix}. \qquad \text{(IV)}$$

тобто

$$\frac{\partial \mathrm{y}(y,x)}{\partial(m,n)}=\left(\frac{\partial y}{\partial m}\right)_n\left(\frac{\partial x}{\partial n}\right)_m-\left(\frac{\partial y}{\partial n}\right)_m\left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_n. \qquad \text{(V)}$$

Порівнюючи (V) і (III), очевидно, що

$$\frac{\partial \mathrm{y}(y,x)}{\partial(m,n)}=-\frac{\partial \mathrm{y}(x,y)}{\partial(m,n)}. \qquad \text{(VI)}$$

2. Використовуючи означення (I), можна записати якобіан наступного виду:

$$\frac{\partial(\mathrm{y,z})}{\partial(\mathrm{x,z})}=\begin{vmatrix}\left(\frac{\partial \mathrm{y}}{\partial \mathrm{x}}\right)_z & \left(\frac{\partial y}{\partial \mathrm{z}}\right)_x\\ \left(\frac{\partial \mathrm{z}}{\partial \mathrm{x}}\right)_z & \left(\frac{\partial \mathrm{z}}{\partial \mathrm{z}}\right)_x\end{vmatrix} \qquad \text{(VII)}$$

або

$$\frac{\partial(\mathrm{y,z})}{\partial(\mathrm{x,z})}=\begin{vmatrix}\left(\frac{\partial \mathrm{y}}{\partial \mathrm{x}}\right)_z & \left(\frac{\partial y}{\partial \mathrm{z}}\right)_x\\ 0 & 1\end{vmatrix}. \qquad \text{(VIII)}$$

Такими чином, приходимо до висновку, що частинна похідна $\left(\frac{\partial \mathrm{y}}{\partial \mathrm{x}}\right)_z$ може бути представлена як якобіан:

$$\frac{\partial(\mathrm{y,z})}{\partial(\mathrm{x,z})}=\left(\frac{\partial \mathrm{y}}{\partial \mathrm{x}}\right)_z. \qquad \text{(IX)}$$

3. Очевидною є наступна властивість якобіанів:

$$\frac{\partial(\mathrm{y,z})}{\partial(\mathrm{m,n})}=\frac{\partial(\mathrm{y,z})}{\partial(\mathrm{a,b})}\frac{\partial(\mathrm{a,b})}{\partial(\mathrm{m,n})}. \qquad \text{(X)}$$

4. Із означення (II) витікає, що

$$\frac{\partial(\mathrm{m,n})}{\partial(\mathrm{m,n})}=1, \qquad \text{(XI)}$$

$$\frac{\partial(\mathrm{x,x})}{\partial(\mathrm{m,n})}=0, \qquad \text{(XII)}$$

$$\frac{\partial(\mathrm{к,x})}{\partial(\mathrm{m,n})}=0, \qquad \text{(XIII)}$$

якщо *к*=const.

Властивості якобіанів були використані в § 16 при визначені умов термодинамічної рівноваги і стійкості макроскопічних систем.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ДОДАТОК 2.

Деякі важливі формули термодинаміки, які використані в посібнику

№ п/п	Формула, сторінка	Назва формули, закону	Примітки (фізичний зміст)
1.	$c_\chi = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_\chi$	Означення молярної теплоємкості	Індекс χ вказує на вид процесу
2.	$Q_\chi = \nu \int_{T_1}^{T_2} c_\chi(T)dT$	Кількість теплоти, яка поглинається при зміні температури	Індекс χ вказує на вид процесу
3.	$Q = \Delta E + A,$ $dQ = dE + dA$	Перший закон термодинаміки	
4.	$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$	Означення ККД	Q_1, Q_2 – теплота, яка підводиться й відводиться
5.	$dQ = dE + pdV$	Перший закон термодинаміки	Зовнішнім параметром є об'єм
6.	$dE = \nu c_V dT,$ $\Delta E = \nu \int_{T_1}^{T_2} c_V dT,$ $\Delta E = \nu c_V (T_2 - T_1).$	Зміна внутрішньої енергії	Формула справедлива лише для ідеального газу
7.	$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2},\ p = p_0(1+\beta t)$	Рівняння ізохоричного процесу	Закон Шарля
8.	$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$	Термічний коефіцієнт тиску	
9.	$\tilde{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$	Середня кінетична енергія	Формула справедлива лише для ідеального газу
10.	$c_V = \frac{i}{2}R$	Молярна теплоємність при постійному тиску	
11.	$p_1V_1 = p_2V_2$	Рівняння ізотермічного процесу	Закон Бойля-Маріотта

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

12.	$A = \nu RT \ln\frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln\frac{p_1}{p_2}$	Робота при ізотермічному процесі в ідеальному газі	
13.	$Q = \nu RT \ln\frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln\frac{p_1}{p_2}$	Кількість теплоти в ізотермічному процесі	Для ідеального газу
14.	$\chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$	Коефіцієнт ізотермічного стиснення	
15.	$A = p(V_2 - V_1) \quad \nu R(T_2 - T_1)$	Робота при ізобаричному процесі	
16.	$c_P = c_V + R \quad \frac{i}{2}R + R$	Рівняння Майєра	Для ідеального газу
17.	$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}, V = V_0\left(1 + \frac{1}{273}t\right)$	Рівняння ізобаричного процесу	Закон Гей-Люссака
18.	$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$	Коефіцієнт об'ємного розширення	
19.	$pV^\gamma = const$, $TV^{\gamma-1} = const$, $T^\gamma p^{1-\gamma} = const$	Рівняння адіабатичного процесу	Для ідеального газу
20.	$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{i+2}{i}$	Показник адіабати	
21.	$A = \nu c_V(T_1 - T_2) \quad \nu\frac{R}{\gamma - 1}(T_1 - T_2)$, $A = \frac{c_V}{R}(p_1V_1 - p_2V_2)$, $A = \frac{p_1V_1}{1-\gamma}\left(\frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} - 1\right) =$ $= \frac{p_1V_1}{1-\gamma}\left(\frac{p_2^{\gamma-1}}{p_1^{\gamma-1}} - 1\right)$	Робота в адіабатичному процесі	Всі формули еквівалентні. Для ідеального газу
22.	$\chi_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$	Коефіцієнт адіабатичного стиснення	
23.	$\frac{c_n - c_P}{c_n - c_V} = n$	Показник політропи	

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

24.	$p_1V_1^n = p_2V_2^n$, $T_1V_1^{n-1} = T_2V_2^{n-1}$, $T_1^n p_1^{1-n} = T_2^n p_2^{1-n}$	Рівняння політропічного процесу	Для ідеального газу
25.	$c_n = c_V \frac{n-\gamma}{n-1}$	Залежність теплоємкості в політропічному процесі від показника політропи	
26.	$A = \frac{p_1V_1}{1-n}\left(\frac{V_1^{n-1}}{V_2^{n-1}} - 1\right) = \frac{p_1V_1}{1-n}\left(\frac{p_2^{n-1}}{p_1^{n-1}} - 1\right)$ $A = \nu c_n(T_1 - T_2)$, $A = \frac{(p_1V_1 - p_2V_2)}{n-1}$	Робота в політропічному процесі	Для ідеального газу
27.	$Q = c_V \frac{n-\gamma}{n-1}(T_1 - T_2)$	Кількість теплоти в політропічному процесі	
28.	$c_p - c_V \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, $C_P - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$	Різниця теплоємкостей	Для довільної системи
29.	$\upsilon = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}$, $\upsilon = \sqrt{\gamma\frac{RT}{\mu}}$	Швидкість звуку в газах	
30.	$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$	Означення коефіцієнта корисної дії	
31.	$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$	Коефіцієнт корисної дії циклу Карно	
32.	$dS = \frac{dQ}{T}$	Другий закон термодинаміки для оборотних процесів	
33.	$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$	Зміна ентропії	

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

34.	$TdS = dE + pdV$	Основне рівняння термодинаміки для оборотних процесів	
35.	$S_2 - S = \frac{Q}{T} = \frac{\lambda}{T},$ $S_2 - S \quad vR\ln\frac{V_2}{V_1} \quad vR\ln\frac{p_1}{p_2}$	Зміна ентропії в ізотермічному процесі	
36.	$S_2 - S_1 = vc_V \ln\frac{T_2}{T_1}$	Зміна ентропії в ізохоричному процесі	Для ідеального газу
37.	$S_2 - S_1 = vc_p \ln\frac{T_2}{T_1}$	Зміна ентропії в ізобаричному процесі	Для ідеального газу
38.	$S_2 - S_1 \quad vc_V \ln\frac{T_2}{T_1} + vR\ln\frac{V_2}{V_1}$	Зміна ентропії при зміні стану ідеального газу	
39.	$S_2 - S_1 \quad vc_V \ln\frac{p_2}{p_1} + vc_p \ln\frac{V_2}{V_1}$	Зміна ентропії при зміні стану ідеального газу	
40.	$.S_2 - S_1 \quad vc_p \ln\frac{T_2}{T_1} - vR\ln\frac{p_2}{p_1}$	Зміна ентропії при зміні стану ідеального газу	
41.	$S = vc_V \ln T + vR\ln V + S_0,$ $S = vc_V \ln p + vc_p \ln V + S_0,$ $S = vc_p \ln T - vR\ln p + S_0$	Ентропія ідеального газу	
42.	$\oint_L \frac{dQ}{T} \le 0, \quad S_2 - S_1 > \int_{н.обор} \frac{dQ}{T},$ $dS \ge \frac{dQ}{T}$	Другий закон термодинаміки	
43.	$TdS \ge dE + dA$	Основне рівняння термодинаміки для необоротних процесів	
44	$S = \kappa \ln W$	Формула Больцмана	

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ЛІТЕРАТУРА

1. Ансельм А. И. Основы статистической физики и термодинаміки.- М.: Наука, 1973.
2. Базаров И. П. Термодинамика. - М.: Высшая школа, 1991.
3. Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М. Молекулярна фізика. – К.: Знання, 2006.
4. Василевский А. С., Мултановский В. В. Статистическая физика и термодинамика. - М. Просвещение, 1985.
5. Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики. — М.: Высшая школа, 1981.
6. Горбунова О. И., Зайцева А. М., Красников С. Н. Термодинамика и молекулярная физика. - М.: Просвещение, 1978.
7. Квасников И.А. Термодинамика. - М. : Едиториал УРСС, 2002.
8. Кикоин А. К., Кикоин И. К. Молекулярная физика. - М.: Наука, 1976.
9. Коновалов В. М. Термодинаміка. – Київ: Радянська школа, 1962.
10. Крутова В. И. Техническая термодинамика под редакцией. - М.: Высшая школа, 1981.
11. Кубо Р. Термодинамика. – М.: Мир, 1970. -
12. Кучерук І. М., Горбачук І. Т., Луцик П. П. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Техніка, 2006.
13. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.- М.: Наука, 1964.
14. Леонтович М. А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. - М.: Наука, 1983.
15. Микрюков В. Е.. Курс термодинамики. - М.: УПИМП РСФСР, 1956.
16. Новиков И. И.. Термодинамика. - М.: Машиностроение, 1984.
17. Ноздрев В. Ф. Курс термодинамики. - М.: Просвещение, 1967.
18. Радушкевич Л. В. Курс термодинамики. - М.: Просвещение, 1971.
19. Румер Ю. Б., Рывкин М. М. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — М.: Наука, 1972.
20. Семенченко В. К. Избранные главы теоретической физики. - М.: Просвещение, 1966.
21. Серова Ф. Г., Янкина А. А. Сборник задач по термодинамике. – М.: Просвещение, 1976.
22. Сивухин Д. В. Общий курс физики: В 2т. – Т.2: Термодинамика и молекулярная физика. - М.: Наука, 1990.
23. Степан Королюк, Степан Мельничук, Олександр Валь Чернівці. Основи статистичної фізики та термодинаміки. - Книги -XXI, 2004.
24. Сычев В. В. Дифференциальные уравнения термодинамики. - М.: Наука, 1981.
25. Федорченко А. М.. Теоретична фізики – Т.2. – К.: Вища школа, 1993.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

ІМЕННИЙ ПОКАЖЧИК

Афанасьева-Эренфест, 7
Бойль, 64
Больцман, 160, 169
Він, 6, 47
Гельмгольц, 7
Гей-Люссак, 86
Гесс, 6
Джінс, 171
Джоуль, 64
Карно, 7
Клаузіус, 63, 114, 167
Ленца, 6
Ломоносов, 64
Майєр, 6
Нернст, 150
Планк, 114, 158
Реллєй, 171
Томсон, 26, 63, 114, 144
Шиллер, 7

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Абсолютна температура, 25, 121
Абсолютний нуль температури, 121

Вільна енергія, 43
Вічний двигун другого роду, 107, 119, 166
Вічний двигун першого роду, 70
Внутрішні параметри, 23
Внутрішня енергія, 2, 15, 35, 47

Газова стала, 74
Густина енергії випромінювання, 267, 268

Двигуни внутрішнього згорання, 5, 7
Другий Закон термодинаміки, 106, 114, 122

Ентальпія, 72, 234
Ентропія, 21, 118, 119, 120
Закон
- Бойля-Маріотта, 26, 81
- Гей-Люссака, 26, 86
- Шарля, 26, 77, 175
- збереження і перетворення енергії, 6, 11
Зведена теплота, 136
Зв'язана енергія, 143
Зовнішні параметри, 45
Зовнішня робота, 112
Зростання ентропії, 135, 140, 141

Ідеальний газ, 26, 28, 54, 68
Ізопроцеси
- ізобаричний, 83, 96
- ізотермічний, 81, 83, 96, 102
- ізохоричний, 80, 96
Інтеграл Клаузіуса, 118, 134

Кількість теплоти, 2, 35, 47, 48
Коефіцієнт корисної дії, 107, 110, 172
Недосяжність абсолютного нуля температур, 150
Нерівність Клаузіуса, 135
Перший закон термодинаміки, 31, 47, 68, 70
- показник адіабати, 88, 89
- показник політропи, 93, 192
Потрійна точка, 30

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com
ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Процеси
- адіабатичний, 72
- ізобаричний, 83, 96
- ізотермічний, 81, 83, 96
- ізохоричний, 80, 96
- квазістатичний, 67, 109
- необоротний, 114, 130, 132
- оборотний, 114, 116, 121, 132
- політропічний, 92, 96

Рівняння
- рівняння Майєра, 85, 88, 90
- рівняння Пуассона, 89, 91, 101, 179
- рівняннями стану, 57

Робота циклу, 51
Стала Больцмана, 162, 170
Статистичний метод, 2, 8, 10

Температура
- абсолютна, 121
- емпірична, 25
- термодинамічна, 30, 49, 54, 122
- кипіння, 24, 25, 28, 31

Теорема Карно, 114
Теплова енергія, 64
Теплова рівновага, 21, 67, 107
Теплоємність, 23
- молярна, 59, 60, 61, 75
- питома, 59, 125

Термодинаміка
- технічна, 10, 171
- фізична, 18, 19, 20, 34
- хімічна, 47, 171

Третій закон термодинаміки, 11, 31, 150
Холодильний коефіцієнт, 185
Цикл Карно, 107, 113, 132,
Швидкість звуку, 104

ABBYY PDF Transformer 2.0
Click here to buy
www.ABBYY.com
ABBYY PDF Transformer 2.0
Click here to buy
www.ABBYY.com

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Навчальне видання

Мороз Іван Олексійович

ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ

Навчальний посібник для ВНЗ України

Суми: СумДПУ ім.А.С.Макаренка, 2006 р.
Свідоцтво ДК №231 від 02.11.2000 р.

Відповідальна за випуск **А.А.Сбруєва**
Комп'ютерний набір **О.І.Мороз**
Комп'ютерна верстка **С.П.Цьома**

Здано у набір 30.06.09 Підписано до друку 14.07.09 Формат 60x84/16.
Гарн.New Times. Друк.ризогр. Папір офсет. Умовн. друк. арк. 10.35.
Обл.-вид. арк. 12.15 Тираж 300.

Видавництво СумДПУ ім.А.С.Макаренка
40002, м. Суми, вул. Роменська, 87

ABBYY PDF Transformer 2.0
Click here to buy
www.ABBYY.com
ABBYY PDF Transformer 2.0
Click here to buy
www.ABBYY.com