

Термодинаміка: Основні поняття та закони

Вступ

Термодинаміка — розділ класичної фізики, що вивчає найбільш загальні властивості макроскопічних систем і способи передачі і перетворення енергії в таких системах. Загальна феноменологічна наука про енергію, яка досліджує різноманітні явища природи у світлі основних законів (начал) термодинаміки.

Основні термодинамічні терми:

Температура (T)

Тиск (P)

Об'єм (V)

Ентропія (S)

Ентальпія (H)

Внутрішня енергія (U)

Внутрішня енергія (U) — це сума всіх видів енергії, що містяться у фізичній системі.

Вона включає:

Кінетичну енергію частинок

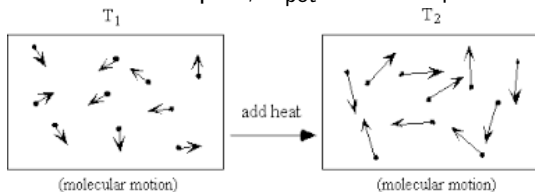
Потенційну енергію частинок

Інші види енергії (електромагнітну, хімічну тощо), якщо вони присутні

Формульний вираз:

$$U = K + U_{\text{pot}}$$

де K — кінетична енергія, U_{pot} — потенційна енергія.



Перший закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки —
закон збереження енергії.

$$\Delta U = Q - W$$

$$W = P\Delta V$$

$$Q = mc\Delta T$$

ΔU — зміна внутрішньої енергії

Q — подане тепло

W — виконана робота

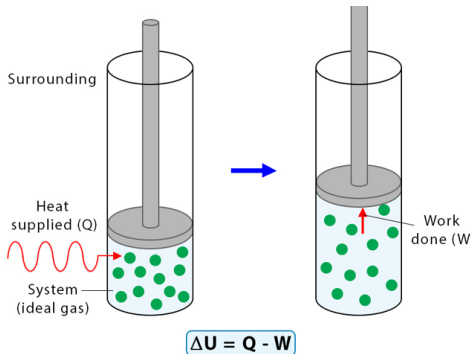
P — тиск

ΔV — зміна об'єму

m — маса

c — теплоємність

ΔT — зміна температури



Теплоємність

Теплоємність (c) — фізична величина, яка характеризує здатність тіла поглинати теплову енергію.

$$Q = mc\Delta T$$

$$c = \frac{Q}{m\Delta T}$$

Q — кількість тепла

m — маса тіла

ΔT — зміна температури

Одиниці:

$J/(kg \cdot K)$ — в СІ

$cal/(g \cdot ^\circ C)$ — у калоріях

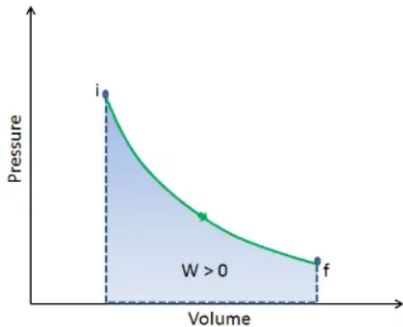
Робота (W) в термодинаміці

Робота в термодинаміці — величина, що характеризує енергетичну взаємодію системи з оточенням.

Загальна формула для роботи:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV$$

де $P(V)$ — тиск, який може залежати від об'єму V , V_i і V_f — початковий і кінцевий об'єми.



Об'єм (V) і Ізохорний процес

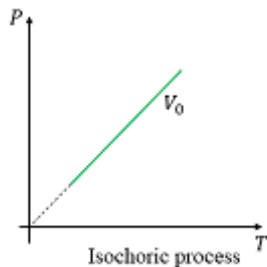
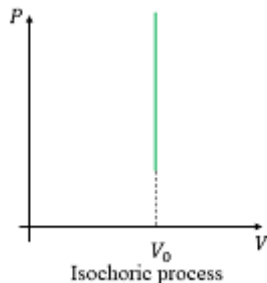
Об'єм — просторова характеристика об'єктів або систем, що вимірюється в м^3 .

Ізохорний процес: Процес, в якому об'єм системи залишається незмінним ($\Delta V = 0$).

Для ізохорного процесу:

$$Q = \Delta U$$

де Q — подане тепло, ΔU — зміна внутрішньої енергії.



Тиск (P) і Ізобарний процес

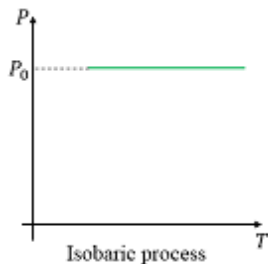
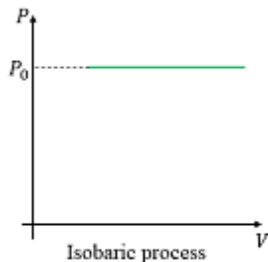
Тиск — скалярна фізична величина, що характеризує взаємодію тіл з об'ємами.

Ізобарний процес: Процес, в якому тиск системи залишається незмінним ($\Delta P = 0$).

Для ізобарного процесу:

$$Q = nC_p\Delta T$$

де Q — подане тепло, n — кількість моль, C_p — молярна теплоємність при постійному тиску, ΔT — зміна температури.



Температура (T) і Ізотермічний процес

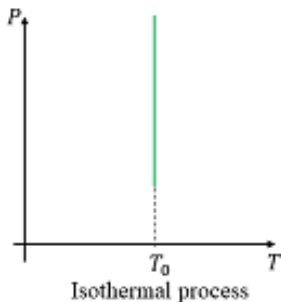
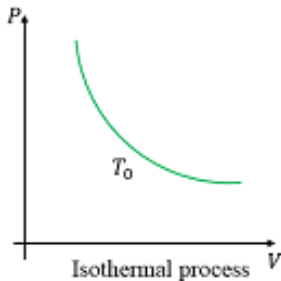
Температура — скалярна фізична величина, що характеризує стан теплової рівноваги між системами.

Ізотермічний процес: Процес, в якому температура системи залишається постійною ($\Delta T = 0$).

Для ізотермічного процесу:

$$Q = W = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

де Q — подане тепло, W — виконана робота, n — кількість моль, R — універсальна газова константа, V_f і V_i — кінцевий і початковий об'єми.



Другий закон термодинаміки

Формулювання Клаузіуса:

Неможливий циклічний процес, єдина ціль якого — передача тепла з холодного тіла до гарячого.

Формулювання Томпсона:

Неможливий циклічний процес, єдина ціль якого — перетворення теплової енергії в роботу.

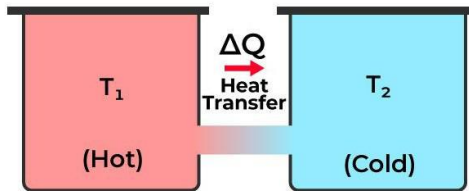
Математичний вираз:

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

де dS — зміна ентропії, dQ — диференціал теплової енергії, T — температура.

Консеквенції: Незворотність

$$\begin{cases} T_1 > T_2 \\ \frac{dQ}{T} = \frac{dQ}{T_1} - \frac{dQ}{T_2} > 0, \end{cases}$$



Ентропія: Макроскопічний підхід

Макроскопічна інтерпретація ентропії базується на зведеній кількості теплоти Q і температурі T .

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Величини у формулі:

ΔS — зміна ентропії

ΔQ_{rev} — зведена кількість теплоти у реверсивному процесі

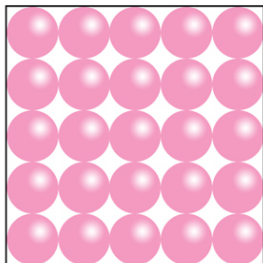
T — температура

Третій закон термодинаміки

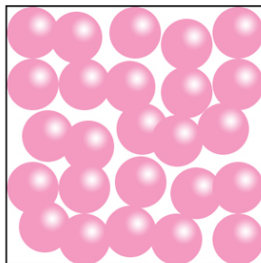
Третій закон термодинаміки стверджує, що ентропія кристалічної речовини дорівнює нулю при абсолютному нулі (0 K).

$$S \rightarrow 0 \text{ коли } T \rightarrow 0 \text{ K}$$

Entropy (S) of a pure crystal is zero as the temperature (T) approaches absolute zero



$$T = 0$$
$$S = 0$$



$$T > 0$$
$$S > 0$$

Ентропія: Мікроскопічний підхід

Мікроскопічний підхід до ентропії пов'язаний з числом можливих мікростанів Ω системи.

$$S = k \ln \Omega$$

Величини у формулі:

S — ентропія

k — стала Больцмана

\ln — натуральний логарифм

Ω — число мікростанів

Число мікростанів для даного макростану

Макростан: Опис системи на великому масштабі, часто характеризується загальними параметрами, такими як енергія, температура, чи тиск.






Мікростан: Повний, деталізований опис кожної частинки в системі. Для молекулярних систем це включає положення і швидкості всіх частинок.

Число мікростанів (Ω) — це кількість різних мікростанів, які можуть реалізувати однаковий макростан.

$$\Omega(E) = \text{Кількість мікростанів з енергією } E$$

Принцип рівної ймовірності: Всі мікростани однаково ймовірні в ізольованій системі.

Число мікростанів для даного макростану

	Macrostate Box 1 Box 2	Number of Microstates
(a) 	4 0	1
(b) 	3 1	4
(c) 	2 2	6
(d) 	1 3	4
(e) 	0 4	1

Ентальпія (H)

Ентальпія - термодинамічний потенціал, що характеризує стан термодинамічної системи при виборі як основних незалежних змінних ентропії (S) і тиску (P).

Ентальпія є адитивною функцією, де ентальпія всієї системи дорівнює сумі ентальпій її складових частин.

$$H = U + PV$$

Ентальпія залежить від тиску і ентропії системи:

$$dH = VdP + TdS$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S, \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$$

Використовується для опису ізобарних процесів:

$$dQ = TdS$$

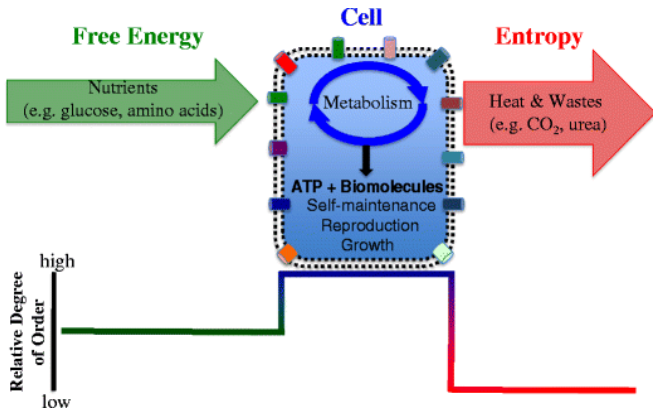
Теорема Пригожина і Критерії стійкості

Теорема Пригожина розглядає умови для нелінійних, далеких від рівноваги систем. Стійкість системи можна оцінити за допомогою негативного знака дисипативної функції.

$$\frac{dS_{\text{зар}}}{dt} \geq 0$$
$$\frac{dS_{\text{системи}}}{dt} = -\frac{dI}{dt}$$

Термодинамічний критерій пристосування

Пристосування організмів здійснюється через максимізацію ентропійної продукції, що забезпечує їхню стійкість.



Вільна енергія (G і A)

Вільна енергія є фундаментальним термодинамічним поняттям, яке відображає енергію системи, доступну для здійснення механічної роботи.

$$G = H - TS \quad \text{або} \quad A = U - TS$$

де H — ентальпія, U — внутрішня енергія, T — температура, а S — ентропія.

Ключова ідея полягає в тому, що не всі види енергії в системі можуть бути використані для здійснення роботи. Вільна енергія визначає, яку частину енергії системи можна перетворити на корисну роботу, незалежно від того, чи ми говоримо про хімічну реакцію, тепловий обмін чи будь-який інший процес. Вільна енергія Гіббса (G) використовується при розгляді процесів при сталому тиску і температурі, а вільна енергія Гельмгольца (A) - при сталому об'ємі і температурі.