

Лекция 1 ТЕРМОДИНАМИКА

Наименованието ‘Термодинамика’ има гръцки произход и е съставено от две думи: ‘термо’, означаващо ‘нагрят’ и ‘динамис’ – сила. Този клон от физиката възниква за да обясни явленията свързани с преобразуването на топлината в механична работа. Тази необходимост възниква с появата на първите топлинни двигатели – парната машина, а по-късно и двигателят с вътрешно горене, парните и газовите турбини.

По-късно, в обхвата на термодинамиката се включват и други типове преобразуване на енергията и сега термодинамиката включва всички процеси на преобразуване на енергията.

Началните представи за топлината са били свързани със специална субстанция – *топлород*. Количеството на тази субстанция в телата е била мярка за нагретостта на телата (съдържание на топлинна енергия). Преминаването на топлина от едно тяло към друго се е обяснявало с ‘преливането’ на *топлород* от едно тяло към друго.

По-късно се установява, че природата на топлинните явления е свързана с вътрешния строеж на телата. Природата на тези явления се определя от трептенето на частиците на телата. Това трептене е свързано с наличие на кинетична и потенциална енергия, която е в основата на енергийното обяснение за топлината.

Във връзка с природата на топлината се поставя въпросът за подхода при описване на топлинните явления. Естественият подход за определяне на енергийните характеристики на топлината е да се използва механичната теория. Сумата от енергията на отделните частици определя пълната вътрешна енергия на телата и това може да се приеме като топлинна характеристика. Известно е, че състоянието на една механична система с N материални точки (частици) се определя от $6N$ на брой параметъра и следователно се описва от толкова на брой уравнения. Термодинамичните системи се състоят от огромен брой частици (молекулите на определено количество газ). Това означава, че механичният подход трудно би могъл да се приложи за топлинните явления. Невъзможно е да се реши такава огромна система уравнения, а още по-трудно е да се зададат началните и гранични условия, както и да се интерпретират резултатите. Поради тези причини се прилагат различни способности за достигане на обобщени оценки за параметрите на системата от частици.

- Молекулно-кинетичната теория и статистическата физика използват усреднени или статистически обработени параметри за множеството от частиците от системата и достигат до обобщени параметри за топлинните явления. При тях не се държи сметка за микроскопичните процеси и за получаване на определени оценки се използват множество опростявания и теоретични предположения.

-Термодинамиката използва **феноменологичен** подход за описване на топлинните процеси в термодинамичните системи. Същността на този подход се заключава в това, че явленията се разглеждат без да се държи сметка за пораждащите ги причини. В случая се игнорира *микроскопичната* природа на явленията и се акцентира на външното проявление на процесите. Самото наименование на този подход произхожда от гръцката дума ‘феномена’ – явление. За изграждане на основите на такава теоретична научна област е необходимо формулиране на няколко основополагащи принципи или аксиоми. Обикновено те се извеждат от многократно проверени експериментални резултати свързани с явленията. За термодинамика, това са основните принципи на термодинамиката и някои основни уравнения (уравнение за състояние на газовете и други).

Недостатък на феноменологическия подход е игнорирането на микроскопичната структура на телата, но за сметка на това се получава една много точна теория.

Подобна теоретична област е например геометрията (в основата са няколко аксиоми), която се смята за една от най-точните научни дисциплини имаща практическо

Термодинамиката има три основни направления: обща (физическа) термодинамика; химическа термодинамика и техническа термодинамика. Общата термодинамика разглежда основните принципни положения и теоретични изводи при преобразуване на енергията. Химичната термодинамика е специализирана в енергийния анализ на процесите свързани с химическите преобразувания и процеси. Техническата термодинамика разглежда приложните аспекти на термодинамиката и по специално основните процеси при топлинните двигатели и машини.

1 Основни понятия.

Основни понятия с които борава термодинамиката са: термодинамична система, термодинамични параметри, термодинамично състояние, термодинамичен процес и други.

1.1 Термодинамична система – това е съвкупност от материални тела (и/или полета), които могат да взаимодействат помежду си и с други тела и системи от околната среда. Това определение предполага, че съществува граница, която отделя термодинамичната система от околните предмети тела и системи (околната среда). Тази граница може да бъде реална (например стените на съд в който се намира газ) или условна (във вид на контролна повърхнина).

Видове термодинамични системи:

- По типа на телата в термодинамичната система: хомогенна и хетерогенна.

Хомогенна система има, когато няма рязко очертана граница между отделните тела в системата. Пример за такава система е съд с газ. Съд с газ е най-често използваният в теоретичните разработки пример за термодинамична система. **Хетерогенната** термодинамична система се състои от отделни тела с ясно очертани контури. Пример за такава система е съд, в който има газ в равновесие с течна фаза. Като пример за хетерогенна система може да се разглежда цялата вселена.

- По възможността да обменя енергия с околната среда: изолирана, полуизолирана и неизолирана. **Изолирана** термодинамична система е когато тя не обменя енергия с околната среда. **Полуизолираната** термодинамична система обменя някой от видовете енергия с околната среда и не обменя друг вид. Например системата може да обменя топлинна енергия, но да не обменя електромагнитна енергия. Неизолирана система има когато може да се обменя всякакъв вид енергия с околната среда.

- По възможността да се обменя маса с околната среда: отворена и затворена термодинамична система. Отворената термодинамична система обменя маса с околната среда, а затворената – не обменя.

1.2. Термодинамични параметри – параметрите обуславящи основните физическите свойства на термодинамичната система се наричат термодинамични параметри. Това са макроскопични величини, които характеризират поведението на термодинамичната система и взаимодействието ѝ с околната среда.

1.3. Термодинамично състояние – съвкупността от термодинамичните параметри (физическите свойства) на термодинамичната система при разглежданите условия и зададения момент. Биват равновесни и неравновесни термодинамични състояния. **Равновесно** е такова състояние при което, при неизменни външни условия, параметрите на системата остават постоянни във цялата област на системата (не се извършва преразпределение на маса или енергия между телата в системата). **Неравновесно** състояние има когато се извършва промяна на параметрите на системата при липса на външни въздействия.

Стационарно термодинамично състояние се реализира, когато параметрите на термодинамичната система остават постоянни благодарение на външни въздействия.

1.4. Термодинамичен процес – всяко изменение на един или няколко параметъра на термодинамичната система се нарича термодинамичен процес. Биват равновесни и неравновесни. **Равновесен** процес представлява непрекъсната последователност от равновесни състояния. При такъв процес термодинамическите параметри се променят безкрайно бавно. Всяко бързо изменение на някой параметър би довел системата в неравновесно състояние. Това е идеализиран процес. **Неравновесен** процес се реализира, когато системата преминава през неравновесни състояния. Всички реални процеси са в някаква степен неравновесни.

2. Основни термодинамични параметри

Относителен обем – това е обемът заемащ единица маса от термодинамичната система:

$$v = \frac{V}{m}, \quad [\text{m}^3/\text{kg}] \quad (1.1)$$

където V е обемът на областта заета от термодинамичната система, m – масата на веществото съдържащо се нея.

Обратна на тази величина е плътността ρ :

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad [\text{kg}/\text{m}^3] \quad (1.2)$$

Освен тези величини във физиката се използва и специфично тегло γ , което е мярка за теглото на единица обем от веществото:

$$\gamma = \frac{G}{V}, \quad [\text{kgf}/\text{m}^3], \quad \text{където } G \text{ е теглото в килограми сила } [\text{kgf}] \text{ или в измерителната}$$

единица за сила в системата СИ – [N]. Връзката между двете измерителни единици за сила е:

$$1 \text{ kgf} = 9.81 \text{ N}; \quad (1.3)$$

За определяне на съдържанието на вещество в термодинамичната система се използва още една величина – **количество вещество**. Тя се явява мярка за количеството на структурните частици (молекули, атоми) вещество. Измерителна единица за тази величина е молекулната маса M , която има точно определена стойност за всяко вещество. $1 M$ (мол) е количество вещество което съдържа толкова структурни единици, колкото се съдържат в 0.012 kg въглерод (C). Казано по друг начин, $1 M$ е толкова грама от дадено вещество, колкото е броят на протоните и неутроните в една частица от веществото (атом или молекула). Така например, за кислорода O_2 , чиято молекула съдържа 32 частици в ядрата на двата атома от молекулата му $1 M$ (молекулната маса) е 32 грама.

Количеството вещество се измерва с величината n , брой молове от даденото вещество:

$$n = m/M, \quad [\text{mol}], \quad (1.4)$$

където m е масата, [kg] и M – молекулната маса за даденото вещество.

Молярен обем v_m е обемът на вещество с маса $1 M$:

$$v_m = \frac{V}{n}, \quad [\text{m}^3/\text{mol}]. \quad (1.5)$$

Налягане.

Налягането е физическа величина, която представлява специфична сила и е равна на отношението на нормалната компонента на силата действаща върху дадена повърхнина към площта на тази повърхнина:

$$p = \frac{\nabla F}{\nabla S}, [\text{N/m}^2] \quad (1.6)$$

където ΔF е действащата нормална сила, ΔS - площта върху която действа силата. Когато се разглежда налягането в малка околност или в точка, горната дефиниция се разглежда в граничен преход:

$$p = \lim_{\nabla S \rightarrow 0} \frac{\nabla F}{\nabla S} = \frac{\partial F}{\partial S},$$

Измерителната единица в система СИ е $[\text{N/m}^2]$, за която е въведено специално наименование **Pa** (Паскал).

Заедно с тази единица се използват и няколко други:

Физическа атмосфера - $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$. Това е налягането, което упражнява въздушната обвивка на земята, измерено на морското равнище.

Техническа атмосфера - $1 \text{ atm} = 98100 \text{ Pa}$. Това е стара измерителна единица и се равнява на налягане $1 [\text{kgf/sm}^2]$.

Бар (Bar) - $1 \text{ bar} = 100000 \text{ Pa}$.

Налягането се измерва и посредством височината на стълб течност. Използва се известната от хидростатика зависимост:

$$p = h g \rho \quad (1.7)$$

Проверката на измерителната единица показва, че тази величина е налягане:

$$[\text{m} \cdot \text{m/s}^2 \cdot \text{kg/m}^3] = [(\text{kg} \cdot \text{m})/\text{s}^2 \cdot 1/\text{m}^2] = [\text{N/m}^2]$$

Тъй като земното ускорение и плътността са постоянни величини, налягането е пропорционално на стълба течност:

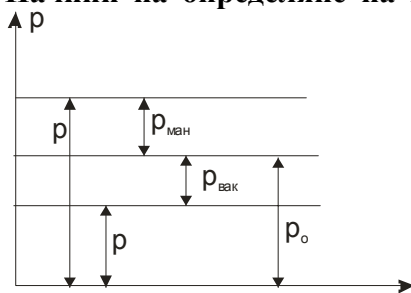
$$h = p / (g \rho) [\text{m}]. \quad (1.8)$$

Така височината може да се използва като мярка за налягането.

Например 1 техническа атмосфера преобразувана във воден стълб има следната стойност:

$$h_{\text{wat}} = \frac{98100}{1000 \cdot 9,81} = 10 [\text{m}].$$

Начини на определяне на налягането. При определяне на налягането, важна роля играе атмосферното налягане (p_o). На фиг.1.1 е показана схема за определяне на различните компоненти на налягането: абсолютно (p), манометрично ($p_{\text{ман}}$) и вакууметрично налягане ($p_{\text{вак}}$).



Фиг. 1.1 Видове налягане

Абсолютното налягането може да се зададе и посредством молекулно-кинетичната теория:

$$p = \frac{2}{3} n \frac{\mu w^2}{2}, \quad (1.9)$$

където n е концентрация на молекулите (частиците) – брой частици в единица обем, μ - маса на частиците, w - средна скорост на частиците:

$$w = \sqrt{\frac{w_1^2 + w_2^2 + \dots}{n}}.$$

Температура

Температурата е физическа величина, явяваща се мярка за нагретостта на телата. Тя определя направлението на топлообмена между телата. Ако има две тела **A** и **B**, с температури T_A и T_B и $T_A > T_B$, то при допир между тях, тяло **A** ще отдава топлина, а тяло **B** ще получава топлина. Чрез този физически процес може да се извършва подреждане на телата по тяхната нагретост или температура.

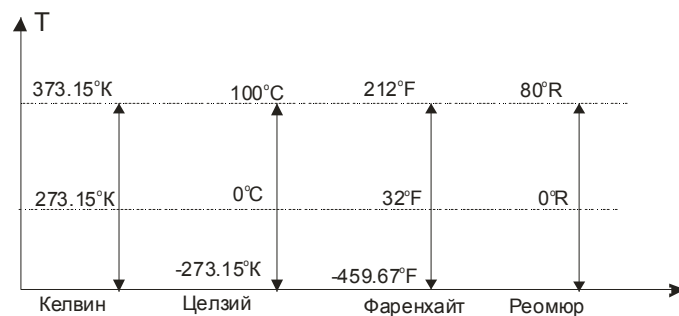
За измерване на температурата не може да се използва еталонна мярка, както е при много други физически величини. Поради това, измерването на температура става посредством други физически параметри, които са пропорционални на температурата. За целта се използва специално вещество или техническо устройство, което се нарича термометрично тяло. То трябва да отговаря на някои важни изисквания:

- физическото свойство, което се използва за измерване на температурата трябва да има регулярна зависимост от температурата. Най-добре е тази зависимост да е линейна.

- термометричното тяло трябва да поглъща малко количество топлина в процеса на измерване, за да не влияе на измерването. Ако се поглъща голямо количество топлина ще бъде променено температурното състояние на измервания обект и измерването няма да бъде точно.

Съществуват различни температурни скали. Съответствието между някои от най-често използваните температурни скали може да бъде изведено от схемата на фиг.1.2:

Основни реперни термодинамични явления, определящи построяването на различните термодинамични скали са фазовите преходи при нормални условия на едно от най-разпространените вещества на земята – водата. За начално на голяма част от скалите се



Фиг. 1.2 Температурни скали

приема температурата на превръщане на водата от твърдо в течно състояние.

Ето някои съотношения между температурните скали, които могат директно да се определят от схемата на фиг.1.2:

$T = t^{\circ}C + 273,15^{\circ}$ (преобразуване от скала на Целзий към скала на Келвин)

$$T = \frac{5}{9}t^{\circ}F + 255,37^{\circ}K \text{ (преобразуване от скала на Фаренхайт към скала на Келвин)}$$

$$t^{\circ}F = 32 + \frac{5}{9} \cdot t^{\circ}C \text{ (преобразуване от скала на Целзий към скала на Фаренхайт)}$$

Типове термометри:

- Живачни термометри – за измерване на температури в диапазона $-30^{\circ}C$ до $300^{\circ}C$ (температура на замръзване на живака - $-38,87^{\circ}C$ и температура на кипене: $356,7^{\circ}C$);
- Спиртни термометри – за ниски температури: до $-100^{\circ}C$;
- Газови термометри;
- Съпротивителни термометри (използва се свойството изменение на съпротивлението на някои материали с изменение на температурата). Използват се за измерване на температури до $600^{\circ}C$.
- Термоелементи – използва се свойството да се генерира електродвижещо напрежение в двойка материали, което е пропорционално на температурната разлика
- Лъчисти термометри – използват се за измерване на високи температури: от $600^{\circ}C$ до $4000^{\circ}C$.
- Стопяеми призми – специални образци от сплави, които се топят при точно определени температури.

Температурата за идеални газове може да се представи и посредством апарата на молекулно-кинетичната теория:

$$T = \kappa \cdot \frac{2}{3} m \frac{w^2}{2},$$

където κ е коефициент, а m и w са масата и скоростта на частиците на веществото (газа).

3. Идеални газове

Идеален газ е идеализирана субстанция (работно тяло). Различава се от реалните газове по това, че се пренебрегва сцеплението между молекулите и обема на частиците. Това означава, че идеалният газ се състои от еластични материални точки, не взаимодействащи помежду си и нямащи обем. При газовете такова опростяване има смисъл, тъй като разстоянието между частиците (молекулите) е голямо и обемът, който заемат ядрата на атомите в молекулите (където е концентрирана масата) е малък в сравнение с разстоянията между молекулите.

Всеки реален газ може да се смята за идеален когато $p \rightarrow 0$ и $V \rightarrow \infty$.

Въздухът при налягане p до $200 \cdot 10^5$ Pa (atm) и температура $t = (20 - 50^\circ\text{C})$ може да се смята за идеален газ и грешката, която се допуска при това приемане е под 2%.

3.1 Закони на идеалните газове.

Закон на Боил – Мариот

Открит е през 1654 година от Боил и независимо от него от Мариот през 1676 година. Той гласи, че произведението на обема и налягането на термодинамична система (количество газ) при подържане на постоянна температура остава постоянен:

$$(p \cdot V)_{T=\text{const}} = \text{const}.$$

Закон на Гей – Люсак

Законът на Гей – Люсак е изведен във вида:

$$V_{(p)} = \frac{V_0}{273.15} (t + 273.15)$$

където V и V_0 са стойности на обема на идеалния газ при зададена температура t и при температура $t = 0^\circ\text{C}$. Горното равенство се изпълнява при запазване на налягането като постоянна величина. По времето, когато е изведен този закон все още не е било известно съществуването на абсолютната температурна нула и стойността 273.15 не е имала точно теоретично обяснение. Наличието на тази константа довежда по-късно до теоретичното и експериментално откриване на абсолютната температурна нула. Ако температурата се запише в градуси по Келвин то законът на Гей-Люсак ще изглежда по следния начин:

$$V = \frac{V_0}{T_0} T \quad \text{или записан за единица маса (специфичен обем) :}$$

$$v = \frac{v_0}{T_0} T,$$

където T_0 е температурната нула по скалата на Целзий.

Уравнение на състоянието на идеален газ (Уравнение на Клапейрон).

Уравнението за състояние на газовете определя зависимостта между трите основни термодинамични параметъра – температура, специфичен обем и налягане. То може да бъде изведено от законите на Бойл-Мариот и Гей-Люсак.

За произволно термодинамично състояние може да се запише:

$$\frac{p \cdot v}{T} = R$$

или $p \cdot v = R \cdot T$.

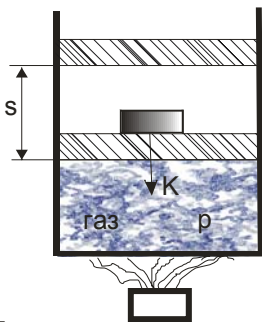
Константа R се нарича газова константа.

Това равенство е известно като уравнение за състоянието на идеални газове или уравнение на Клапейрон.

4. Първи принцип на термодинамиката

Първият принцип на термодинамиката се основава на закона за запазване на енергията. За да се приложи този закон към термодинамичните явления трябва първо да се уточнят видовете енергия, които участват в термодинамичните процеси. Някои от видовете енергия са известни от механиката, а други са характерни за термодинамиката и топлофизиката.

Законът за запазване на енергията в случая за термодинамична система (фиг. 3.2) се записва по следния начин:



Фиг.3.2 Първи принцип на термодинамиката

$$Q = U_2 - U_1 + L \quad [\text{J}] \quad (3.3)$$

където U_2 и U_1 са стойностите на вътрешната енергия в крайното и началното състояние, Q - внесена или отнета топлинна енергия и L - извършената работа. Ако се раздели горното равенство по членно на масата на газа се получава уравнението за запазване на енергията за единица маса (специфична енергия):

$$q = u_2 - u_1 + l \quad [\text{J/kg}] \quad (3.4)$$

Ако внесеното (отнето) количество топлина е безкрайно малко горното енергийно равенство може да се запише в диференциална форма:

$$dQ = dU + dL \quad \text{или} \quad dq = du + dl \quad (3.5)$$

5. Термодинамични процеси

Термодинамичен процес е преминаването на термодинамичната система от едно термодинамично състояние в друго. Преходът между две термодинамични състояния може да протече по различен начин, но важно място в термодинамиката заемат някои специфични (частни) термодинамични процеси. Те се определят от начина на изменение на основните термодинамични параметри. Към тези специални термодинамични процеси могат да бъдат отнесени:

- **изохорен процес** – процес при който обемът остава постоянен, $V = \text{const}$.
- **изобарен процес** – процес при който налягането остава постоянен, $p = \text{const}$.
- **изотермен процес** – процес при който температурата остава постоянна, $T = \text{const}$.
- **адиабатен процес** – процес при който липсва обмен на топлинна енергия, $Q = 0$.
- **политропен процес** – процес при който специфичният топлинен капацитет е постоянна величина, $c = c_n$.
- **дроселиране** – процес при който енталпията е постоянна величина, $I = \text{const}$.

Анализът на термодинамичните процеси се извършва по стандартен начин и трябва да се получат данни за основните характеристики и параметри на процеса.

Термодинамични процеси се извършват почти навсякъде в природата, защото те са свързани с преобразуване на енергията. В термодинамиката важно място заемат процесите, при които системата се връща в изходно положение за повторно изпълнение. Такива процеси се наричат кръгови термодинамични процеси или термодинамични цикли. При тях процесите могат да се извършват многократно и да се реализира постоянно преобразуване на енергията от един вид във друг. Когато се преобразува топлинна енергия в механична работа се реализира термодинамичен цикъл на топлинен двигател (двигатели с вътрешно горене, парна машина, парна турбина и други), а когато се извършва механична работа и се получава топлина се реализира цикъл на топлинна машина (компресори).

7. Втори принцип на термодинамиката

Първият принцип на термодинамиката характеризира процесите на превръщане на енергията от количествена страна. Той представя еквивалентността на енергията. Според този принцип, всеки процес при който се спазва закона за съхранение на енергията е възможен. В действителност обаче не всички процеси са осъществими.

Например, ако разгледаме две тела с различна температура, съгласно първия принцип не е невъзможно от тялото с по-ниска температура да се пренесе енергия към тялото с по-висока енергия. Основното изискване на този принцип е количеството отдадена от едното тяло топлинна енергия да е равно на количеството топлина погълната от другото.

Съгласно първия принцип, може да се извършва превръщане на топлината в механична работа, но не се дават указания при какви условия може да се извършва това. Ако не се знаят тези условия не могат да се анализират и предсказват резултатите при преобразуването.

Процесите на преобразуване на енергията не са равнозначни и не може автоматично да се прилага закона за запазване на енергията. Например, механичната енергия може да се превръща в електрическа (електрически генератор), а след това електрическата да се превръща в механическа (електрически двигател). Това означава, че механическата и електрическата енергии са равноценни и могат да се превръщат една в друга само на основата на закона за запазване на енергията.

Опитът показва, че когато топлина участва в превръщането на енергията законът за запазване на енергията не е достатъчен за описване на явленията. Това показва, че топлинната енергия не е равноценна с другите видове енергия. Това се дължи на строежа на материята и е природна даденост.

Другите видове енергия се превръщат в топлинна енергия изцяло, основавайки се само на закона за съхранение на енергията. Например, механичната енергия на тяло издигнато на определена височина се превръща в топлинна енергия при падане на тялото и удар в повърхността върху която пада тялото. Топлината се акумулира в тялото и повърхнината. Обратното превръщане не може да се извърши без създаване на специални условия и е невъзможно да се извърши изцяло (цялото количество енергия). Същото е и между електрическа и топлинна енергия. Електрическата енергия се превръща напълно и без специални условия в топлинна, но обратното превръщане се извършва много трудно и с нисък коефициент на полезно действие.

Вторият принцип на термодинамиката се въвежда, за да се дефинират условията при които се извършва преобразуване на енергията, когато в процесите участва топлинна енергия. Той се явява фундаментален природен закон и има важно научно и философско значение. Вторият принцип на термодинамиката има различни формулировки, изказани от едни от най-големите физици на 19 век.

Формулировка на **Клаузиус**: Всички топлинни процеси могат да се разделят в два класа – положителни и отрицателни. Положителните процеси протичат самопроизволно, а отрицателните могат да протекат само чрез създаване на изкуствени условия (използване на допълнителни съоръжения). Отнесени към топлообменните процеси, тази формулировка означава, че топлината се пренася от тела с по-висока към тела с по-ниска температура.

Формулировка на **Карно**: Топлината може да се превръща в работа, само когато е налице температурна разлика. От цялото количество топлина се оползотворява само част от нея и тази част зависи от температурната разлика. Тази формулировка се базира на термодинамичния анализ на идеалния цикъл на Карно.

Формулировка на **Томсън**: Машина, която отнема топлина от един топлинен източник и превръща тази топлина в работа, без да настъпят други изменения в участващите тела е невъзможна.

Формулировка на **Планк**: Не е възможно построяването на периодично действаща машина, която да не извършва нищо друго, освен да повдига един товар и да охлажда един топлинен източник. Тази формулировка е разновидност на предишната.

Формулировка на **Оствалд**: Не е възможно построяването на Перпетум мобиле от втори ред. Перпетум мобиле от втори род е машина, която противоречи на втория принцип на термодинамиката, докато Перпетум мобиле от първи род е машина, не изпълняваща закона за запазване на енергията (първия принцип на термодинамиката).

Формулировка на **Болцман**: Природата се стреми от състояния с по-малка вероятност към състояния с по-голяма вероятност.