

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Внутренняя энергия. Работа и
теплота.

Теплоемкость идеального газа

Внутренняя энергия. Работа и теплота

Наряду с механической энергией любое тело (или система) обладает *внутренней энергией*. **Внутренняя энергия – энергия покоя.** Она складывается из теплового хаотического движения молекул, составляющих тело, потенциальной энергии их взаимного расположения, кинетической и потенциальной энергии электронов в атомах, нуклонов в ядрах и так далее.

В термодинамике важно знать не абсолютное значение внутренней энергии, а её изменение.

В термодинамических процессах изменяется только кинетическая энергия движущихся молекул. Следовательно, *фактически под внутренней энергией в термодинамике подразумевают энергию теплового хаотического движения молекул.*

Внутренняя энергия идеального газа

Внутренняя энергия U одного моля идеального газа равна:

$$U = N_A K = \frac{3}{2} k T N_A = \frac{3}{2} R T, \text{ или} \quad U = \frac{3}{2} R T$$

Таким образом, внутренняя энергия зависит *только* от температуры. Внутренняя энергия U является функцией состояния системы независимо от предыстории.

В общем случае термодинамическая система может обладать как внутренней, так и механической энергией и разные системы могут обмениваться этими видами энергии.

Обмен механической энергией характеризуется **совершенной работой A** , а обмен **внутренней энергией** – **количеством переданного тепла Q** .

Количество теплоты, сообщаемой телу, идёт на увеличение внутренней энергии тела и на совершение телом работы:

$$Q = \Delta U + A$$

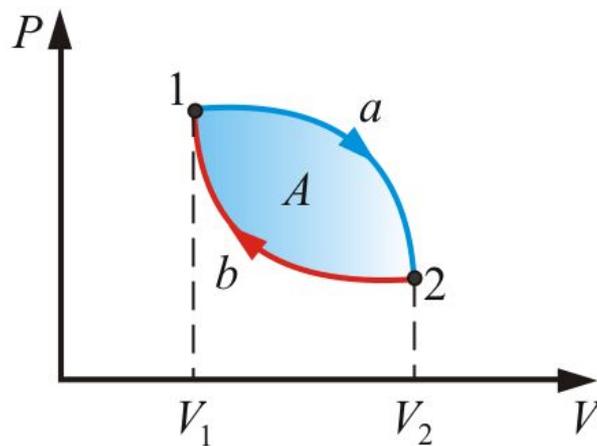
– это и есть первое начало термодинамики или закон сохранения энергии в термодинамике.

В дифференциальном виде первое начало термодинамики будем иметь :

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

U – функция состояния системы; dU – её полный дифференциал, а δQ и δA таковыми не являются.

Особое значение в термодинамике имеют *круговые* или *циклические процессы*, при которых система, пройдя ряд состояний, возвращается в исходное.



Для цикла $\Delta U = 0$ из первого начала
термодинамики $A = Q$.

Следовательно, нельзя построить периодически действующий двигатель, который совершал бы бóльшую работу, чем количество сообщенной ему извне энергии.

Одна из формулировок первого начала термодинамики:
невозможно создать вечный двигатель первого рода.

Теплоёмкость идеального газа.

Уравнение Майера

Теплоёмкость тела характеризуется количеством теплоты, необходимой для нагревания этого тела на один градус

$$C = \frac{dQ}{dT}.$$

Удельная теплоёмкость ($C_{уд}$) – есть количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 градус

Для газов удобно пользоваться *молярной теплоемкостью* C_{μ} – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля газа на 1 градус.

Молярная масса – масса одного моля.

Моль – количество вещества, в котором содержится число молекул, равное числу атомов в 12 г изотопа

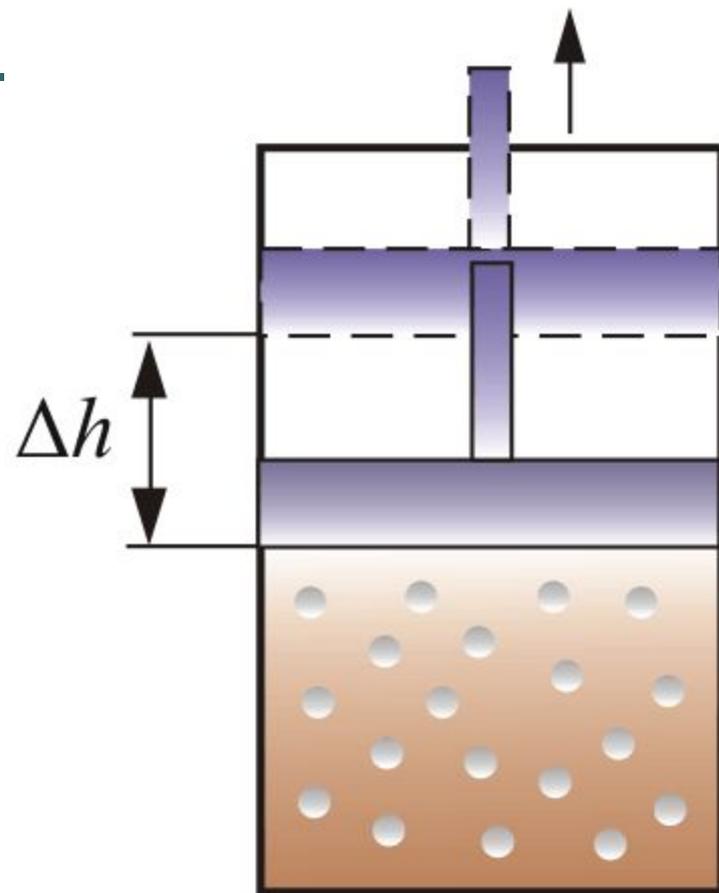
12
углерода С.

Теплоёмкость термодинамической системы зависит от того, как изменяется состояние системы при нагревании.

Если газ нагревать *при постоянном объёме*, то всё подводимое тепло идёт на нагревание газа, то есть изменение его внутренней энергии. Теплоёмкость при этом обозначается C_V .

C_p – *теплоемкость при постоянном давлении.*

Если нагревать газ при постоянном давлении P в сосуде с поршнем, то поршень поднимется на некоторую высоту h , то есть газ совершит работу.



Следовательно, подводимое тепло затрачивается и на нагревание и на совершение работы. Отсюда ясно, что

$$C_P > C_V.$$

Величины C_P и C_V оказываются связанными простым соотношением.

При нагревании одного моля идеального газа при постоянном объёме, первое начало термодинамики запишется в виде:

$$dQ = dU, (dA = 0)$$

Теплоемкость при постоянном объёме будет равна:

$$C_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU_\mu}{dT}.$$

В общем случае

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

так как U может зависеть не только от температуры.

В случае идеального газа справедлива формула

$$dU_\mu = C_V dT$$

Из этого следует, что

$$U_\mu = \int_0^T C_V dT = C_V T$$

Внутренняя энергия идеального газа является только функцией температуры (и не зависит от V , P), поэтому формула

$$U = C_V T$$

справедлива для любого процесса.

Для произвольной идеальной массы газа:

$$U = \frac{m}{\mu} C_V T.$$

При изобарическом процессе кроме увеличения внутренней энергии происходит совершение работы газом:

$$dQ_P = dU_\mu + p dV_\mu$$

$$C_P = \frac{dQ_P}{dT} = \frac{dU_\mu}{dT} + p \frac{dV_\mu}{dT}$$

Из уравнения Клапейрона-Менделеева

$$p dV = R dT$$

Подставив полученный результат в уравнение, получим

$$C_P = C_V + R.$$

$$C_P = C_V + R.$$

Это **уравнение Майера** для одного моля газа. Из него следует физический смысл универсальной газовой постоянной R – численно равна работе, совершаемой одним молем газа при нагревании на один градус при изобарическом процессе.

Теплоёмкости одноатомных и многоатомных газов

Внутренняя энергия одного моля идеального газа равна

$$U_{\mu} = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT,$$

$$U_{\mu} = \frac{3}{2} RT.$$

Теплоёмкости одноатомных газов

- Теплоемкость при постоянном объеме C_V – величина постоянная, от температуры не зависит.

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R = 12,5 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}},$$

Из уравнения Майера

$$C_P = \frac{3}{2}R + R$$

**Тогда, теплоемкость при постоянном давлении
для одноатомных газов:**

$$C_P = \frac{5}{2}R = 20,8 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}.$$

Полезно знать отношение:

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma,$$

где γ – коэффициент Пуассона

$$\gamma = \frac{20,8}{12,5} = 1,67.$$

Так как $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}$.

Тогда $\gamma - 1 = \frac{R}{C_V}$. Из этого следует, что $C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$.

Кроме того $\gamma = \frac{i + 2}{i}$,

где i – число степеней свободы молекул.

Подставив в выражение для внутренней энергии, получим:

$$U = \frac{m}{\mu} C_V T = \frac{m}{\mu} \frac{R}{\gamma - 1} T,$$

а так как $PV = \frac{m}{\mu} RT$, то внутреннюю энергию можно найти по формуле:

$$U = \frac{PV}{\gamma - 1}.$$

Молекулы многоатомных газов нельзя рассматривать как материальные точки.

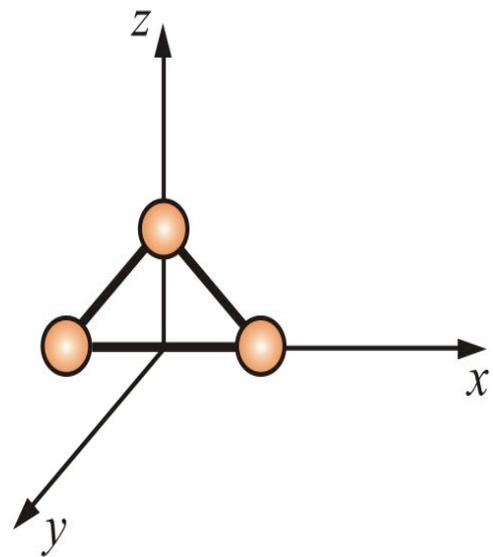
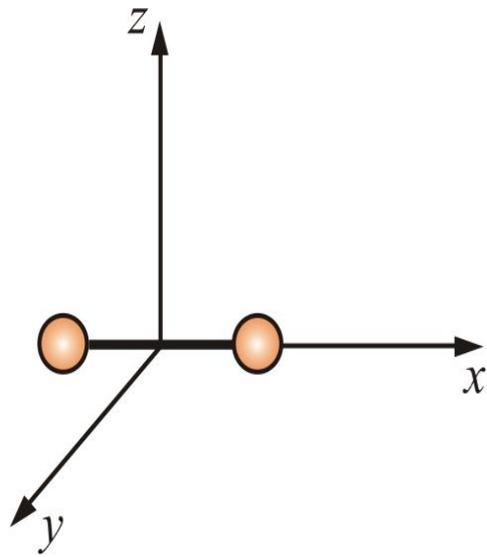
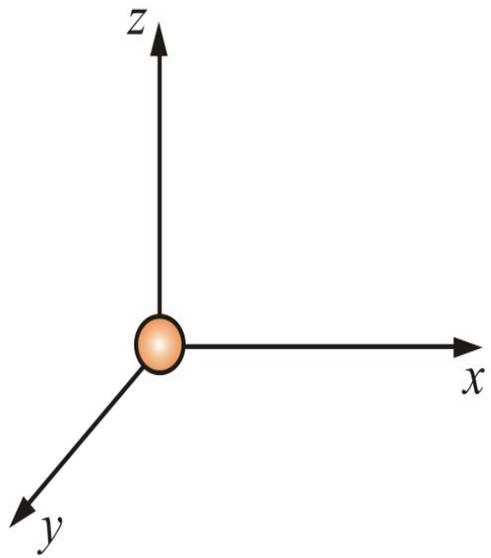
Необходимо учитывать вращательное и колебательное движение молекул. Число степеней свободы таких молекул

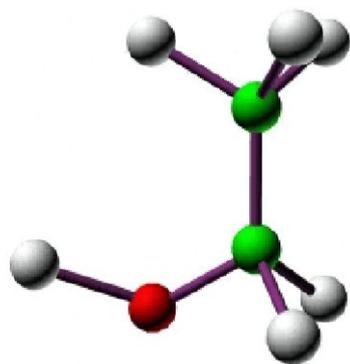
$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}$$

Числом степени свободы называется число независимых переменных, определяющих положение тела в пространстве и обозначается i

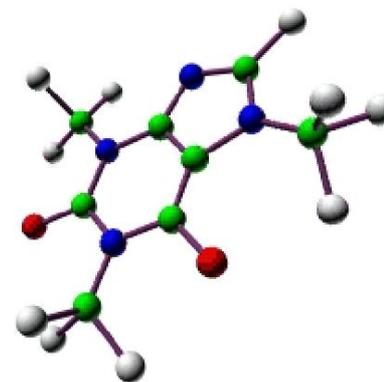
Как видно, положение материальной точки (одноатомной молекулы) задаётся тремя координатами, поэтому она имеет три степени свободы.

Многоатомная молекула может ещё и вращаться. Например, у двухатомных молекул вращательное движение можно разложить на два независимых вращения. Любое вращение можно разложить на три вращательных движения вокруг взаимно перпендикулярных осей. Но для двухатомных молекул вращение вокруг оси z не изменит её положение в пространстве.





Молекулярные структуры ЭТАНОЛ



Молекулярные структуры КОФЕИН

У двухатомных жестких молекул пять степеней свободы ($i = 5$), а у трёхатомных шесть степеней свободы ($i = 6$).

Если молекула не жесткая, то она обладает еще колебательными степенями свободы. На каждую колебательную степень свободы приходится энергия, равная kT .

$\frac{1}{2}kT$ приходится на кинетическую энергию и $\frac{1}{2}kT$ на потенциальную .

Закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы

Больцман доказал, что, средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы равна

$$\frac{1}{2}kT.$$

— На среднюю кинетическую энергию молекулы, имеющей i -степеней свободы приходится

$$\langle K \rangle = \frac{i}{2} kT$$

Это и есть закон Больцмана о равномерном распределении средней кинетической энергии по степеням свободы.

В общем случае, для молярной массы газа

$$C_V = \frac{i}{2} R$$

$$C_P = C_V + R = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R$$

$$C_P = \frac{i+2}{2} R$$

Для произвольного количества газов:

$$C_V = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R \quad ,$$

$$C_P = \frac{m}{\mu} \frac{i + 2}{2} R.$$

Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

Используем I начало термодинамики или закон сохранения энергии в термодинамике

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

-
- Изотермический процесс

$$\partial Q = \partial A, \quad dU = 0, \quad T = \text{const}$$

- Изохорический процесс

$$\partial Q = dU, \quad \partial A = 0, \quad V = \text{const}$$

-
- Изобарический процесс

$$\partial Q = dU + \partial A, \quad p = \text{const}$$

- Адиабатный процесс

$$0 = dU + \partial A, \quad \partial Q = 0$$

Рассмотрим политропный процесс – такой процесс, при котором изменяются все основные параметры системы, кроме теплоемкости, т.е. $C = \text{const}$.

Уравнение политропы

$$PV^n = \text{const} \quad \text{или} \quad TV^{n-1} = \text{const}$$

n – показатель политропы.

С помощью показателя n можно легко описать любой изопроцесс:

1. *Изобарный процесс* $P = \text{const}$, $n = 0$

$$C = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} = \gamma C_V = C_P.$$

2. *Изотермический процесс* $T = \text{const}$, $n = 1$,

$$C_T = \pm\infty.$$

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}.$$

-
- Изохорный процесс $V = \text{const}$, $n = \pm\infty$

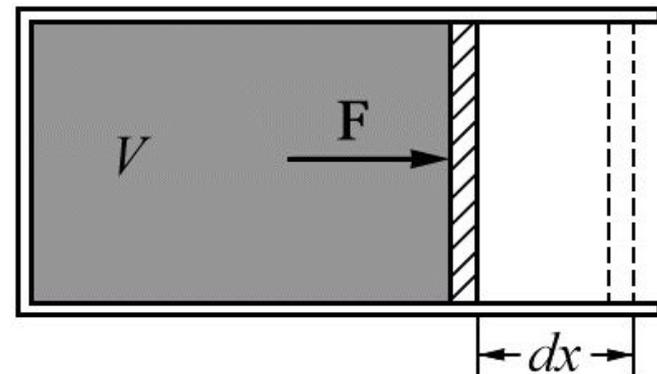
$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}.$$

- Адиабатический процесс $\Delta Q = 0$, $n = \gamma$,
 $C_{\text{ад}} = 0.$

Во всех этих процессах работу можно
вычислить по одной формуле:

$$A = \frac{P_1 V_1}{n - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$

Работа, совершаемая
системой при
бесконечно малом
изменении объема
системы dV , равна:



$$\delta A = F dx = (F/S) dx S = P dV$$