

# **ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ. РАБОТА И ТЕПЛОТА**

- 1. Внутренняя энергия. Работа и теплота**
- 2. Теплоёмкость идеального газа.  
Уравнение Майера**
- 3. Теплоёмкости одноатомных и  
многоатомных газов**
- 4. Закон о равномерном распределении  
энергии по степеням свободы**
- 5. Применение первого начала  
термодинамики к изопроцессам идеальных  
газов**

# Внутренняя энергия. Работа и теплота

*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.*

$$U = \sum K_i + \sum (E_p)_{ij}$$

*Внутренняя энергия  $U$  одного моля идеального газа равна:*

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

$$U = \frac{3}{2} R T$$

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

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

.

*Механическая энергия может переходить в тепловую энергию и обратно.* Например, если стучать **МОЛОТКОМ ПО НАКОВАЛЬНЕ**, то через некоторое время молоток и наковальня нагрееются (*пример диссипации энергии*)

Можно найти ещё массу примеров  
*диссипации* или превращения одной формы  
энергии в другую.

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

$$Q = \Delta U + A$$

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

*Правило знаков:*  $\Delta Q > 0$ , если тепло передаётся от окружающей среды *данной системе*,  $\Delta U \geq 0$  и  $\Delta A > 0$ , если система производит работу над окружающими телами, при этом  $U < 0$ . Учитывая правило знаков, первое начало термодинамики можно записать в виде:

$$\Delta U = Q - A$$

*– изменение внутренней энергии тела равно разности сообщаемой телу теплоты и произведённой телом работы.*



Для малого изменения состояния системы :

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

В этом выражении  $U$  – функция состояния системы;  $dU$  – её полный дифференциал, а  $\delta Q$  и  $\delta A$  таковыми не являются.

В каждом состоянии система обладает определенным и только таким значением внутренней энергии, поэтому можно записать

$$U = \int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1 \quad .$$

Важно отметить, что теплота  $Q$  и работа  $A$  зависят от того, каким образом совершен переход из состояния 1 в состояние 2 (изохорически, адиабатически и т.д.), а внутренняя энергия  $U$  не зависит.

Количество теплоты выражается в тех же единицах, что работа и энергия, т. е. в джоулях (Дж).

Особое значение в термодинамике имеют *круговые* или *циклические процессы*, при которых система, пройдя ряд состояний, возвращается в исходное. На рисунке изображен циклический процесс 1-а-2-б-1, при этом была совершена работа  $A$ .

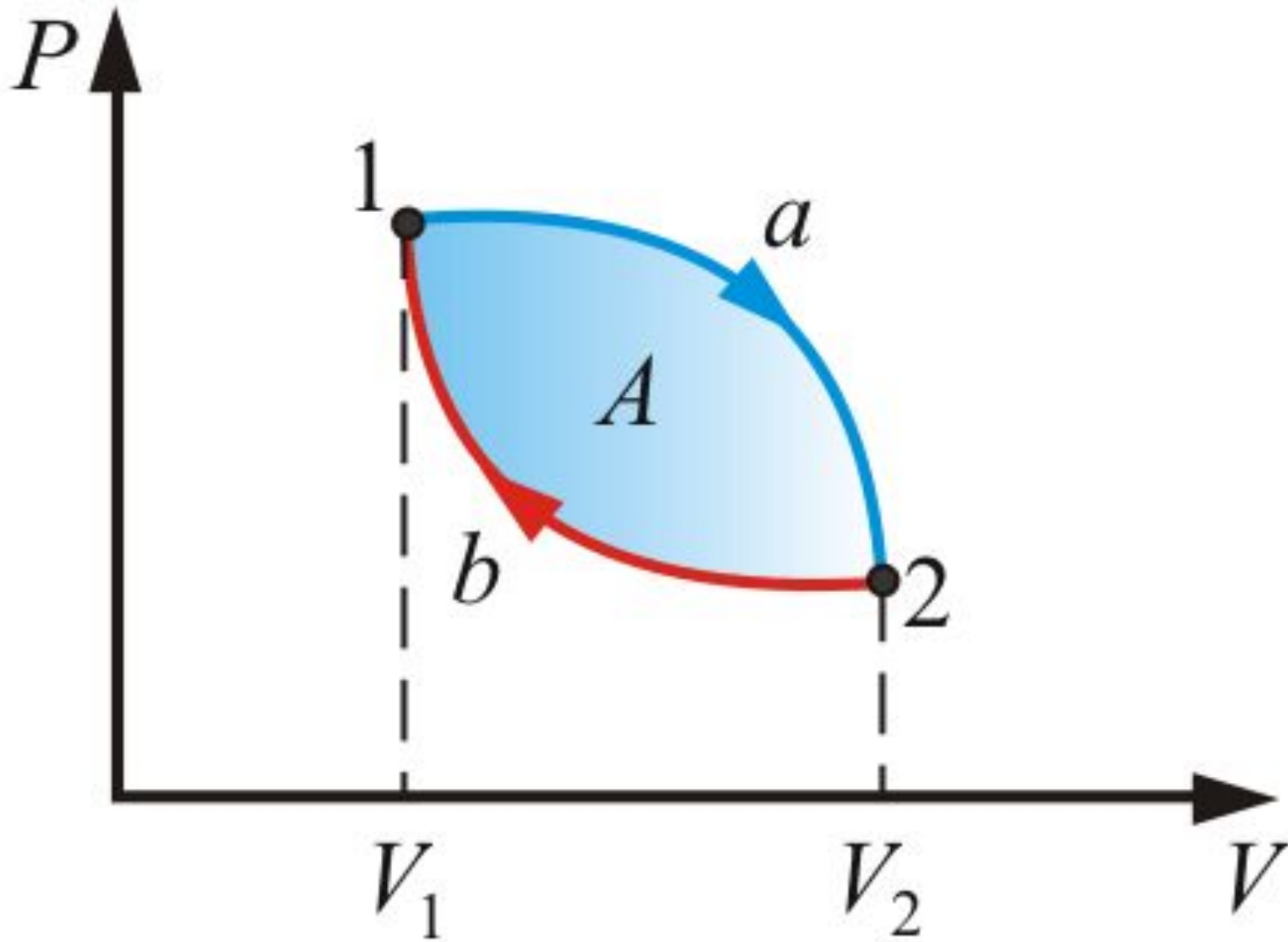
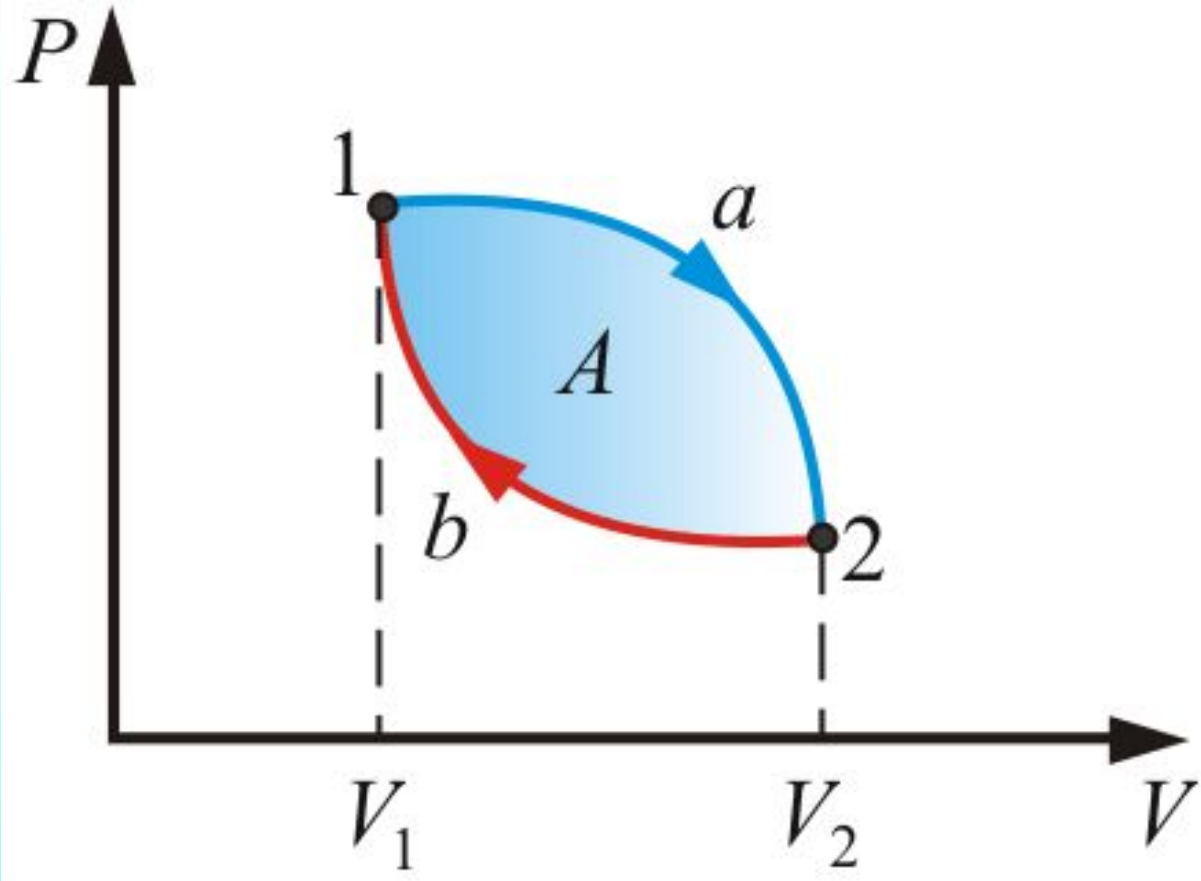


Рисунок 4.1



Так как  $U$  – функция состояния, то

$$\oint dU = 0.$$

Этот справедливо для любой функции состояния.

Если  $\Delta U \neq 0$ , согласно первому началу термодинамики,  $A = Q$ , т.е. нельзя построить периодически действующий двигатель, который совершал бы бóльшую работу, чем количество сообщенной ему извне энергии. Иными словами, вечный двигатель первого рода невозможен. Это одна из формулировок первого начала термодинамики.

Следует отметить, что первое начало термодинамики не указывает, в каком направлении идут процессы изменения состояния, что является одним из его недостатков.

# Теплоёмкость идеального газа. Уравнение Майера

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

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

Размерность теплоемкости:  $[C] = \text{Дж/К}$ .

Теплоёмкость – величина неопределённая, поэтому пользуются понятиями *удельной* и *молярной теплоёмкости*.



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

$$[C_{\text{уд}}] = \text{Дж/К}.$$

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

$$C_{\mu} = C_{\text{уд}} \mu$$

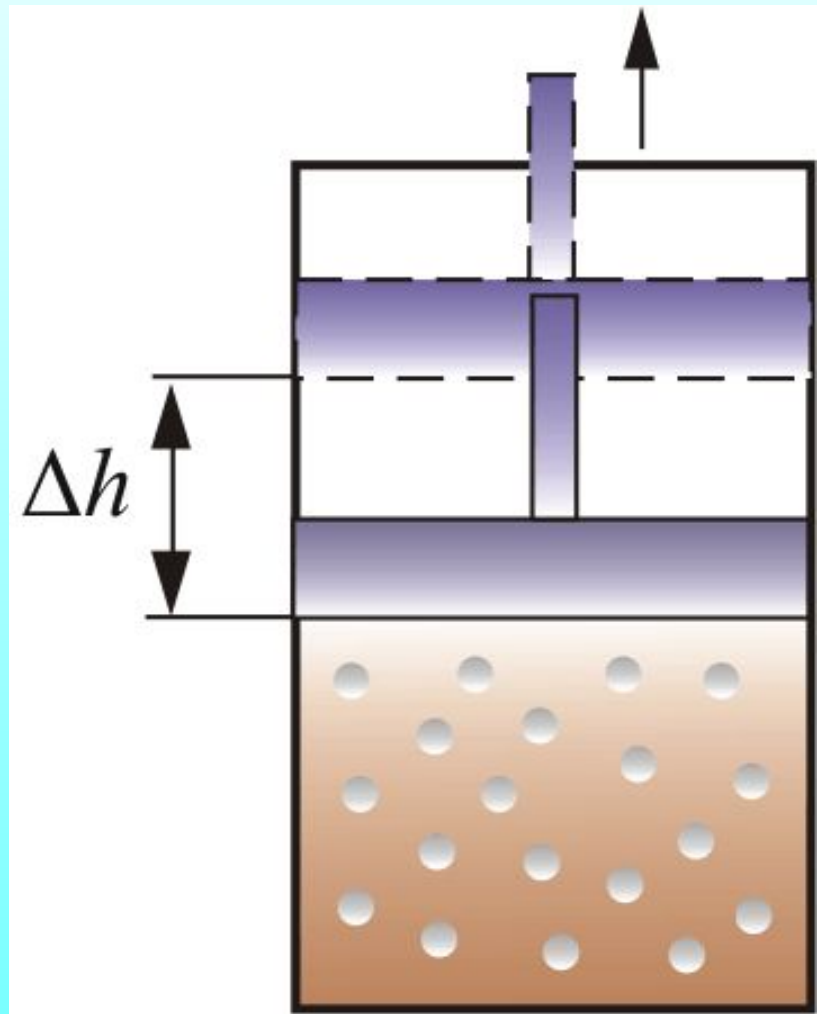
$$[C_{\mu}] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

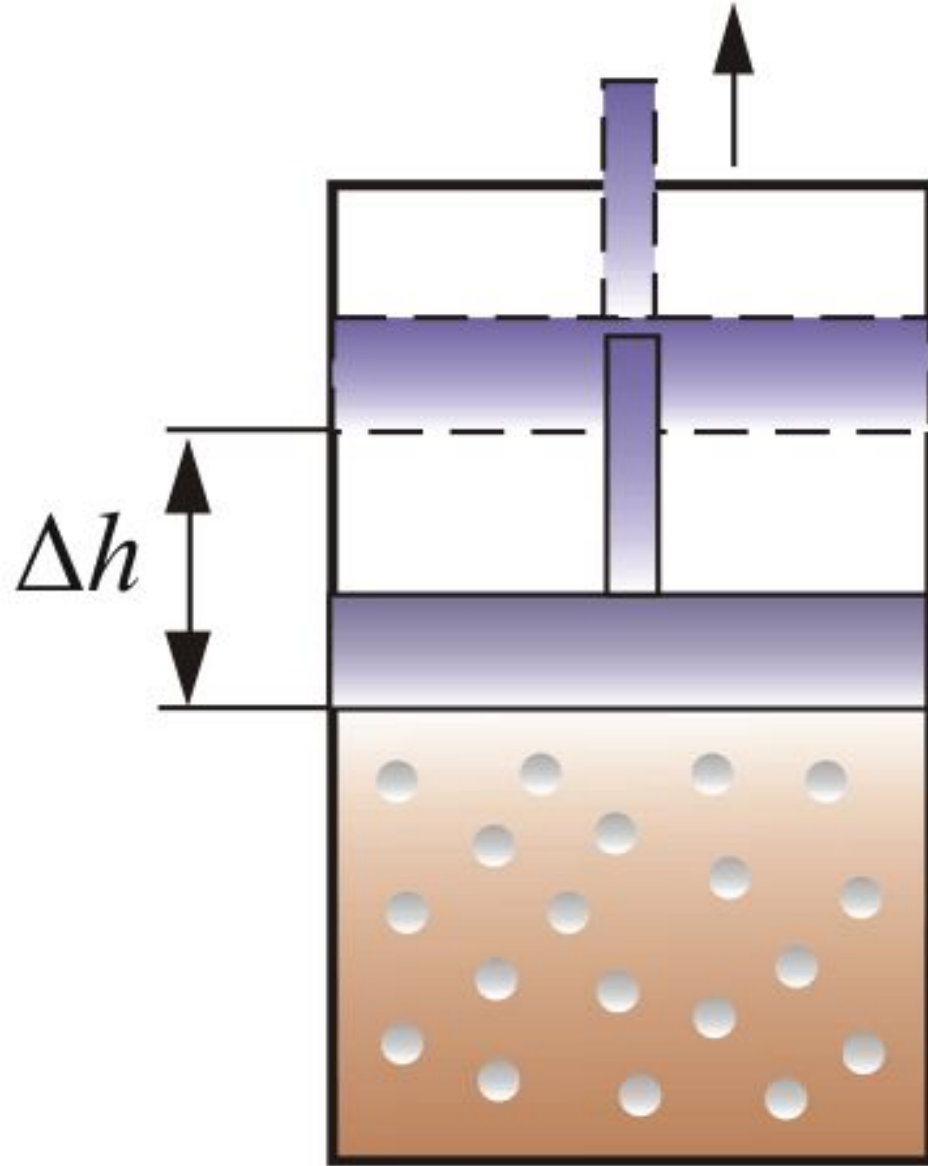
Теплоёмкость термодинамической системы зависит от того, как изменяется состояние системы при нагревании.

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

$$C_P > C_V.$$

Итак, проводимое тепло и теплоёмкость зависят от того, каким путём осуществляется передача тепла. Следовательно  $Q$  и  $C$  не являются функциями состояния.

Величины  $C_P$  и  $C_V$  оказываются связанными простыми соотношениями. Найдём их.

Пусть мы нагреваем один моль идеального газа при постоянном объёме. Тогда, первое начало термодинамики, запишем в виде:

$$dQ = dU, (dA = 0) \quad \text{т.е.}$$

бесконечно малое приращение количества теплоты  $dQ$ , равно приращению внутренней энергии  $dU$ .

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. Но в случае идеального газа справедлива формула

$$dU_\mu = C_V dT$$

Из этого следует, что

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

$$U = C_V T.$$

*Внутренняя энергия идеального газа является только функцией температуры (и не зависит от  $V$ ,  $P$  и тому подобным), поэтому формула  $U = C_V T$  справедлива для любого процесса.*

**Для произвольной массы идеального газа:**

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



При изобарическом процессе кроме увеличения внутренней энергии происходит совершение работы газом:  $dQ_P = dU_\mu + PdV_\mu$

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

из основного уравнения молекулярно-кинетической теории  $PV_\mu = RT$ , так как при изобарическом процессе  $P = \text{const}$ .

Подставим полученный результат в уравнение

$$C_P = C_V + R.$$

$$C_P = C_V + R.$$

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

Используя это соотношение, Роберт Майер в 1842 г. вычислил механический эквивалент теплоты:  $1 \text{ кал} = 4,19 \text{ Дж}$ .

*Формула Майера для удельных  
теплоёмкостей:*

$$\frac{C_P}{\mu} = \frac{C_V}{\mu} + \frac{R}{\mu}$$

ИЛИ

$$C_{P_{\text{уд}}} - C_{V_{\text{уд}}} = \frac{R}{\mu}.$$

Полезно знать отношение:

где  $\gamma$  – *коэффициент Пуассона*

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

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:*

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

# *Теплоемкости многоатомных газов*

*Молекулы многоатомных газов нельзя рассматривать как материальные точки.*

*Молекулы многоатомных газов нельзя рассматривать как материальные точки.*

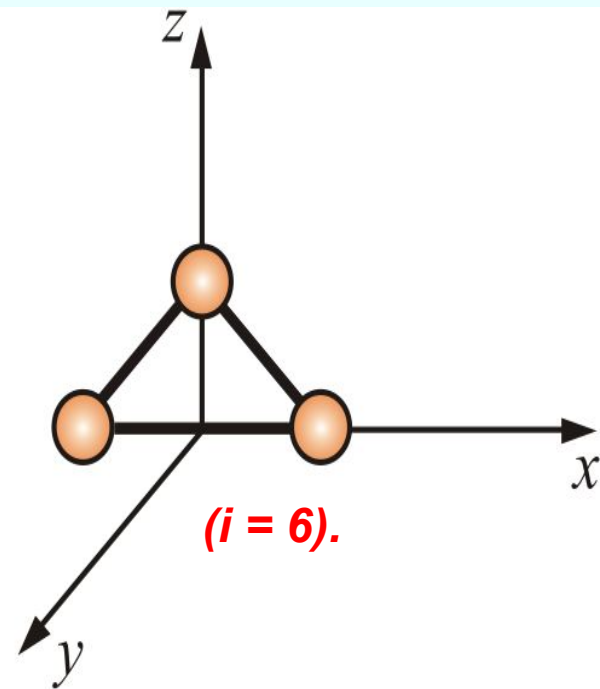
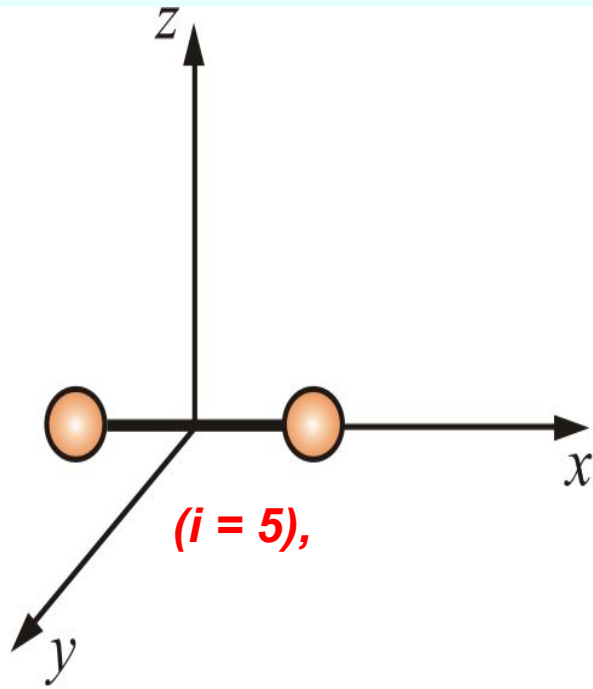
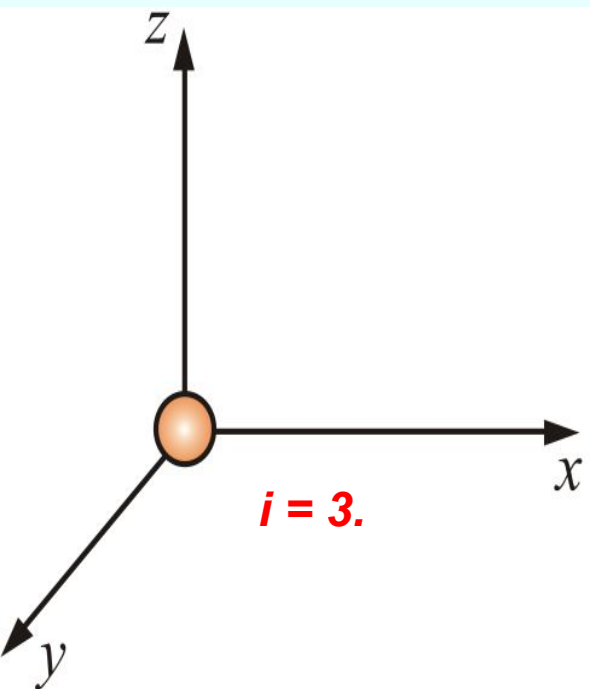
***Необходимо учитывать вращательное движение молекул и число степеней свободы этих молекул.***

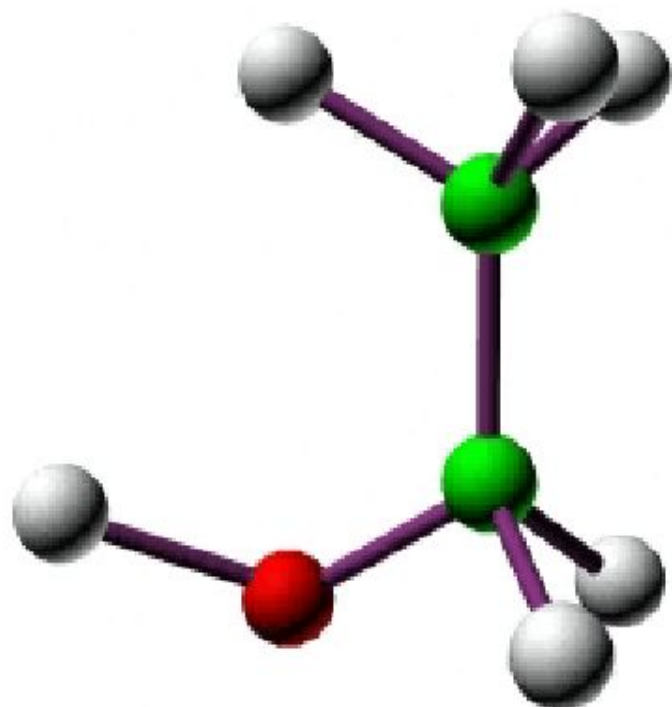


*Число степени свободы называется число независимых переменных, определяющих положение тела в пространстве и обозначается  $i$*

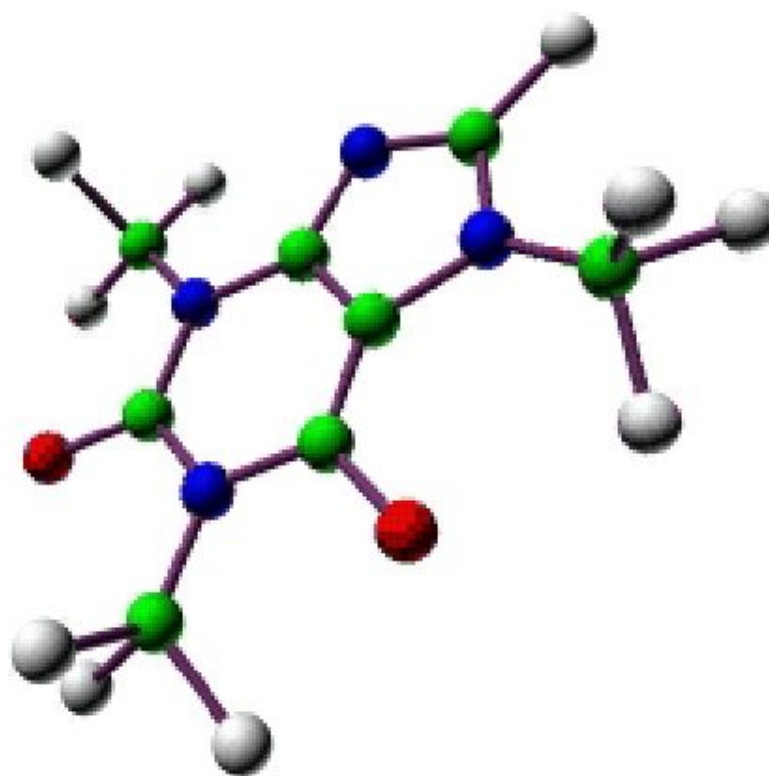
Как видно, *положение материальной точки (одноатомной молекулы) задаётся тремя координатами, ПОЭТОМУ она имеет три степени свободы, т. е.  $i = 3$ .*

*Многоатомная* молекула может ещё и  
вращаться.





Молекулярные структуры ЭТАНОЛ



Молекулярные структуры КОФЕИН

# Закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы

*Больцман доказал, что, средняя энергия*

$$\langle K \rangle$$

*приходящаяся на одну степень*

*свободы равна*  $\frac{1}{2}kT.$

Итак, средняя энергия приходящаяся на одну степень свободы:

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} kT.$$

У одноатомной молекулы  $i = 3$ , тогда

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} kT,$$

для двухатомных молекул  $i = 5$

$$\langle K \rangle = \frac{5}{2} kT,$$

для трёхатомных молекул  $i = 6$

$$\langle K \rangle = \frac{6}{2} kT.$$



*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.*

Здесь  $i = i_{\text{п}} + i_{\text{вр}} + i_{\text{кол}}$

При этом: *для двухатомных молекул:*

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

*для трехатомных молекул:*

$$C_V = \frac{6}{2} R = 25 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}.$$

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:*

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

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

Из теории также следует, что  $C_V$  не зависит от температуры (рисунок).

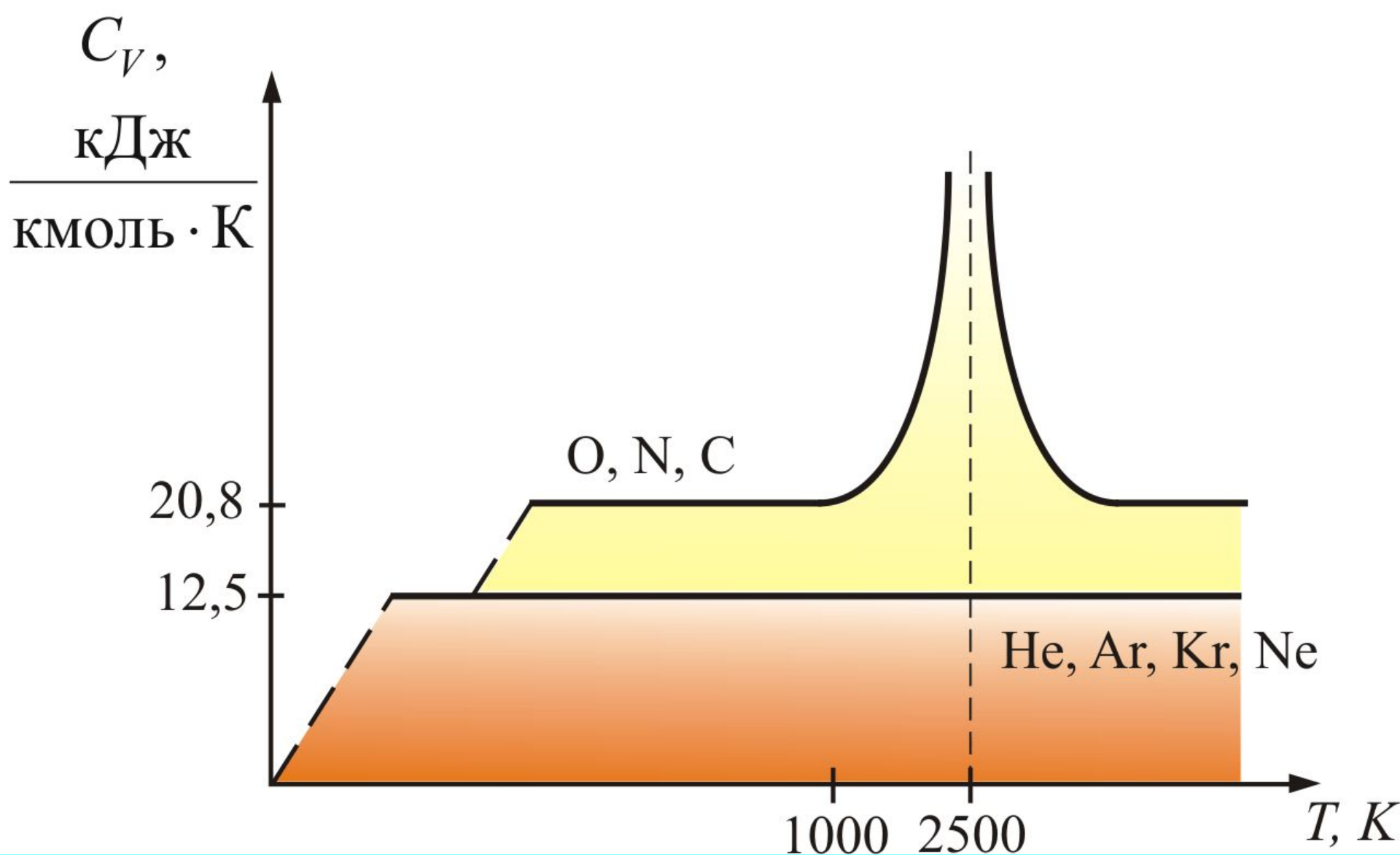


Рисунок 4.4

Для одноатомных газов это выполняется в очень широких пределах, а для двухатомных газов только в интервале от  $100 \div 1000$  К. Отличие связано с проявлением квантовых законов. При низких температурах вращательное движение как бы «вымерзает» и двухатомные молекулы движутся поступательно, как одноатомные; равны их теплоёмкости.

При увеличении температуры, когда  $T > 1000$  К, начинают сказываться *колебания* атомов молекулы вдоль оси  $z$  (атомы в молекуле связаны не жёстко, а как бы на пружине).

Одна колебательная степень свободы несет  $\frac{1}{2}kT$  энергии, так как при этом есть и кинетическая и потенциальная энергия, то есть появляется шестая степень свободы – колебательная. При температуре равной 2500 К, молекулы диссоциируют. На диссоциацию молекул тратится энергия раз в десять превышающая среднюю энергию поступательного движения. Это объясняет сравнительно низкую температуру пламени. Кроме того, атом – сложная система, и при высоких температурах начинает сказываться движение электронов внутри него.

# Применение первого начала термодинамики к изопроцессам идеальных газов

В таблице приводятся сводные данные о характеристиках изопроцессов в газах. Здесь используются известные нам формулы:

$\delta Q = dU + \delta A$  – I начало термодинамики или закон сохранения энергии в термодинамике;



Таблица 4.1

	Название процесса			
	Изохорический	Изобарический	Изотермический	Адиабатический
Условие протекания процесса	$V = \text{const}$	$P = \text{const}$	$T = \text{const}$	$\delta Q = 0$ $\gamma = C_P / C_V = \frac{i+2}{i}$
Связь между параметрами состояния	$\frac{P}{T} = \text{const}$	$\frac{V}{T} = \text{const}$ $PdV = \frac{m}{\mu} RdT$	$PV = \text{const}$	$PV^\gamma = \text{const}$ $\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$ $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$ $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

Работа в процессе	$\delta A = 0$ $A = 0$	$\delta A = PdV$ $A = P(V_2 - V_1)$ $A = \frac{m}{\mu} R dT$	$\delta A = pdV$ $A = \int_{V_1}^{V_2} PdV$ $A = \frac{m}{\mu} RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	$\delta A = PdU = -dU$ $dA = -\frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT$ $A = -\Delta U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R (T_1 - T_2)$ $A = \frac{P_1 V_1 (T_1 - T_2)}{(\gamma - 1) T_1}$
Количество теплоты, сообщённое в процессе	$Q = C_V (T_2 - T_1)$ $Q = \frac{m}{\mu} R \Delta T \left(\frac{i}{2} + 1\right)$	$\delta Q = \delta A$ $Q = A$ $Q = \frac{m}{\mu} R \Delta T \left(\frac{i}{2} + 1\right)$	$\delta Q = \delta A$ $Q = A$	$\delta Q = 0$ $Q = 0$
Изменение внутренней энергии	$dU = \delta Q$ $U = Q$	$dU = C_V dT$ $U = C_V (T_2 - T_1)$ $\Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R \Delta T$	$dU = 0$ $U = 0$	$dU = -\delta A =$ $= C_V dT$ $U = C_V (T_2 - T_1)$ $\Delta U = \frac{P_1 V_1}{T_1 (\gamma - 1)}$
Теплоёмкость	$C_V = \frac{m}{\mu} \frac{R}{(\chi - 1)}$ $C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} R$	$C_P = \frac{m}{\mu} \frac{\chi R}{(\chi - 1)}$ $C_P = \frac{m}{\mu} \frac{dQ}{dT}$	$C_T = \infty$	$C_{ад} = 0$

Здесь уместно рассмотреть еще и ***политропный процесс*** – такой процесс, при котором изменяются все основные параметры системы, кроме теплоемкости, т.е.  $C = \text{const}$ .

***Уравнение политропы***

$$PV^n = \text{const}$$

ИЛИ

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

Здесь  $n$  – ***показатель политропы***.

С помощью показателя  $n$  можно легко описать любой изопроцесс:

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

$$C = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} = \gamma C_V = C_P. \quad (4.5.3)$$

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

$$C_T = \pm\infty.$$

3. **Изохорный процесс**  $V = \text{const}$ ,  $n = \pm\infty$

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}. \quad (4.5.4)$$

4. *Адиабатический процесс*  $\Delta Q = 0$ ,  $n = \gamma$ ,

$$C_{\text{ад}} = 0.$$

Во всех этих процессах **работу** можно вычислить по одной формуле:

$$A = \frac{P_1 V_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right] \quad (4.5.5)$$

Лекции - Конспект