

# ТЕМА: ПЕРВОЕ НАЧАЛО (ЗАКОН) ТЕРМОДИНАМИКИ

## §1. Понятия о теплоте и работе

Изменение состояния ТДС обусловлено передачей энергии от одного тела к другому.

Существует две формы передачи энергии в виде теплоты и работы:

$$\Delta U \text{ – изменение энергии} < \begin{array}{l} \Delta Q \text{ - теплота} \\ A \text{ - работа} \end{array}$$

Передача энергии в форме «теплоты» связана с хаотическим движением молекул и их теплообменом.

Передача энергии в форме «работы» связана с упорядоченным движением макроскопических тел при их взаимодействии.

Общее свойство **Q** и **A** – они существуют в процессе передачи энергии, их численные значения зависят от пути процесса. Эти параметры не являются однозначными функциями состояния.

Различие между **Q** и **A** – это неравноценные формы передачи энергии.

**A** – может привести к увеличению любого вида энергии системы ( $W_K, W_{П}, U$ ).

**Q** – ведет к увеличению только **U** – внутренней энергии.

Взаимосвязь Q и A. Обе эти формы энергии переходят одна в другую.

Опыт: Количественное соотношение (**Q**) 1 кал. = 4,18 Дж (**A**).

$I=4,18 \text{ Дж/кал.}$  – механический эквивалент работы.

## §2. Первое начало термодинамики

Этот закон устанавливает соотношение между  $U$ ,  $A$ ,  $Q$ . Он выражает закон сохранения энергии.

Закон сохранения энергии утверждает: «Изменение энергии ( $\Delta U$ ) системы при её переходе из одного состояния в другое равно сумме совершенной работы над системой –  $A'$  и сообщенной ей теплоты –  $Q$ ».

$$\Delta U = A' + Q \quad (1)$$

Вместо  $A'$  можно ввести ( $-A$ ) – работу, совершаемая ТДС над внешними телами, тогда выражение (1) можно записать:

$$Q = \Delta U + A \quad (2)$$

«Теплота, сообщенная системе, расходуется на увеличение её внутренней энергии ( $\Delta U$ ) и на совершение системой работы над внешними силами».

В дифференциальной форме этот закон будет иметь вид:

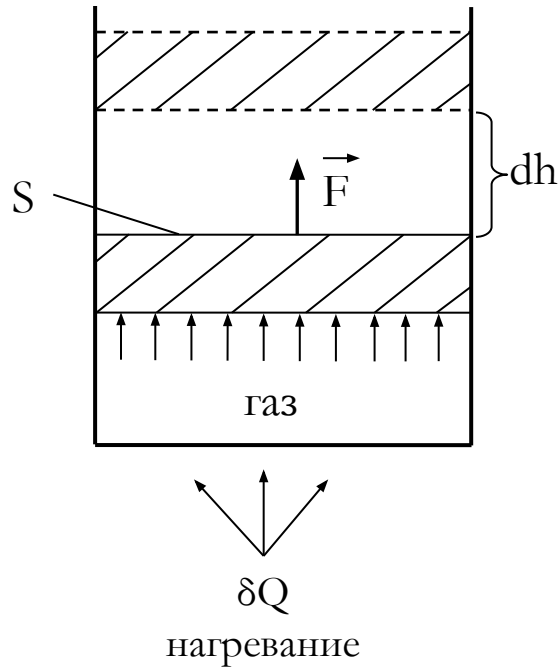
$$\delta Q = dU + \delta A \quad (3)$$

Различия в записи  $\delta Q$ ,  $\delta A$  и  $dU$  связаны с тем, что:

$U$  – однозначная функция состояния,

$Q$  и  $A$  – это функции процесса.

Определим работу, совершаемую газом при изменении его объема:



$$\delta A = F \cdot dh, \text{ где } F = P \cdot S$$

$$\delta A = P \cdot S \cdot dh = P \cdot dV \tag{4}$$

$$A_{1,2} = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

$\delta A$  - элементарная работа;  
 $P$  - давление;  
 $S$  - площадь поршня;  
 $dV$  - изменение объема;  
 $A_{1,2}$  - полная работа

С учетом (4), первое начало термодинамики запишем:

$$\delta Q = dU + P \cdot dV \tag{5}$$

### §3. Теплоемкость вещества

**Теплоемкость тела** – это количество теплоты, необходимое для изменения температуры тела на 1 градус при данных условиях.

Теплоемкость, отнесенная к единице массы, называется **удельной теплоемкостью**.

$$C_{\text{тела}} = \frac{\delta Q}{dT}, \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{град}} \right]; C_{\text{уд}} = \frac{\delta Q}{m \cdot dT}, \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} \right]$$

Для газов используют молярную теплоемкость –  $C_{\mu}$ , отнесенная к 1 молью газа.

$$C_M = \frac{\delta Q}{\nu \cdot dT} = \frac{M \cdot \delta Q}{m \cdot dT}, \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \right] \quad (6)$$

Между  $C_{\mu}$  и  $C_{\text{уд}}$  существует соотношение:

$\mu$  – молярная масса

$$C_M = M \cdot C_{\text{уд}} \quad (7)$$

В зависимости от условий (P, V) протекания процессов, молярная

теплоемкость различна

**V=const**

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{\nu \cdot dT} \right)_V ;$$

**P=const**

$$C_P = \left( \frac{\delta Q}{\nu \cdot dT} \right)_P$$

изохорный

**$C_P \neq C_V$**

изобарный

## §4. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам идеального газа

1. **Изохорный процесс** – **V=const** следовательно  $dV=0$ .

Для данного процесса первое начало термодинамики будет иметь вид:

$$\delta Q = dU \quad \text{т.к.} \quad \delta A = P \cdot dV = 0. \quad (8)$$

Подведенное тепло к газу  $\nu$  в изохорном процессе идет на увеличение его внутренней энергии.

$$dU = \frac{m}{M} \cdot C_V \cdot dT; \quad C_V = \frac{i}{2} \cdot R$$

## 2. Изобарный процесс – $P = \text{const}$

Для 1 моля:  $\delta Q = dU + \delta A$  (9)

$$\underline{C_p \cdot dT = C_v \cdot dT + P \cdot dV};$$

Учитывая  $P \cdot V = R \cdot T \longrightarrow P \cdot dV = R \cdot dT$  (для 1 моля)

Найдем соотношение между  $C_p$  и  $C_v$

$$C_p \cdot dT = C_v \cdot dT + R \cdot dT \longrightarrow \underline{R = C_p - C_v} \quad (10) \text{ - уравнение Майера}$$

«Универсальная газовая постоянная равна разности молярных теплоёмкостей идеального газа при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ ) и при постоянном объёме ( $V = \text{const}$ )».

Физический смысл  $R$  – ?

Из уравнения  $C_p \cdot dT = C_v \cdot dT + P \cdot dV \longrightarrow \overbrace{(C_p - C_v)}^R dT = \delta A \longrightarrow \underline{R = \delta A / dT}$  (11) – численно равна работе изобарического расширения одного моля идеального газа при нагреве на 1 градус.

### 3. Изотермический процесс – $T = \text{const}$

т.е.  $dT=0$  и первое начало термодинамики для этого процесса имеет вид:

$$\delta Q = \delta A \quad (12)$$

$$dU=0; \quad \delta A = P \cdot dV; \quad \text{для 1 моля } P \cdot V = R \cdot T \quad \longrightarrow \quad P = \frac{R \cdot T}{V}$$

Следовательно:

$$A_{1,2} = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} RT \cdot \frac{dV}{V} = RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{для 1 моля})$$

Для  $\nu$  молей:

$$A_{1,2} = \frac{m}{M} \cdot RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (13)$$

Т.к. по закону Бойля-Мариотта  $P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$  и уравнение (13)

можно записать:

$$A_{1,2} = \frac{m}{M} \cdot RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (14)$$

## §5. Адиабатический процесс

– это процесс без теплообмена ТДС с окружающей средой ( $\delta Q=0$ ).

Возможность реализации этого процесса:

- быстропротекающие процессы (ДВС, взрыв);
- хорошо теплоизолированная система.

Поскольку  $\delta Q=0$ , то для данного процесса первое начало термодинамики имеет вид:

$$\boxed{dU + \delta A = 0} \quad \text{или} \quad C_V \cdot dT + P \cdot dV = 0$$

При адиабатическом процессе возможны два крайних случая:

1.  $dV > 0$  (газ расширяется).

В этом случае:  $\boxed{\delta A = -dU}$ , т.е.  $dT < 0$ .

**Работа расширения газа совершается за счет убыли внутренней энергии газа ( $T \downarrow$ ).**

2.  $dV < 0$  – **адиабатическое сжатие.**

Под действием внешних сил:  $C_V \cdot dT = -P \cdot dV$ , при этом внутренняя энергия увеличивается  $dT > 0$ .

Затраченная извне работа целиком идет на увеличение запаса внутренней энергии газа ( $T \uparrow$ ).



## Вывод уравнения адиабаты (уравнение Пуассона)

В уравнении  $C_V \cdot dT + P \cdot dV = 0$  исключим  $dT$ , заменяя из уравнения  $P \cdot dV + V \cdot dP = R \cdot dT$  (1 моль).

$$dT = \frac{P \cdot dV + V \cdot dP}{R},$$

Получим:

$$C_V \left( \frac{P \cdot dV + V \cdot dP}{R} \right) + P \cdot dV = 0.$$

Заменим  $R = C_P - C_V$  и упростим до выражения  $C_V \cdot V \cdot dP + C_P \cdot P \cdot dV = 0$ .

Обозначим  $C_P / C_V = \gamma$ . Заменяя  $C_P = C_V \cdot \gamma$ , получим:

$$C_V \cdot V \cdot dP + C_V \cdot \gamma \cdot P \cdot dV = 0 \rightarrow$$

| поделим обе части уравнения на  $PV$

$$\frac{V \cdot dP}{P \cdot V} + \frac{\gamma \cdot R \cdot dV}{R \cdot V} = 0; \rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \cdot \frac{dV}{V} = 0.$$

В предположении, что  $\gamma = \text{const}$ , проинтегрируем выражение

$$\int \frac{dP}{P} + \gamma \int \frac{dV}{V} = 0, \rightarrow \ln P + \gamma \cdot \ln V = \text{const}$$

Потенцируем последнее выражение, имеем:

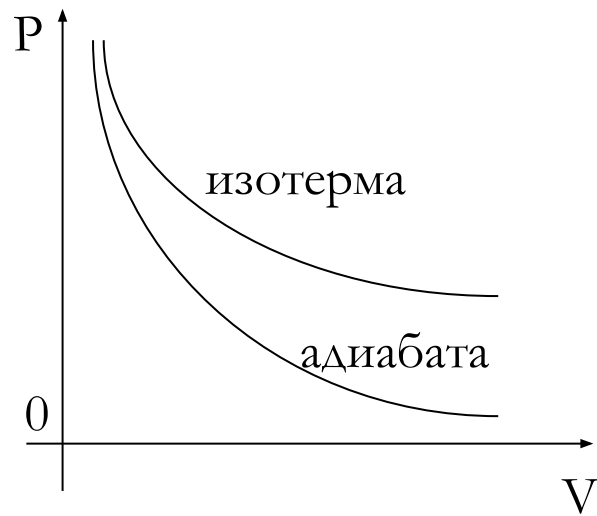
$$P \cdot V^\gamma = \text{const}$$

(15)

уравнение адиабаты (уравнение Пуассона)

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \text{ - показатель адиабаты; } \gamma > 1.$$

## Сравнение адиабатического и изотермического процессов



Т.к.  $\gamma > 1$  в уравнении  $P \cdot V^\gamma = \text{const}$ , то кривая адиабаты идет круче, чем изотерма. При адиабатическом процессе  $P \downarrow$  не только за счет увеличения объема, но и вследствие понижения температуры газа ( $T \downarrow$ ).

## Работа при адиабатическом изменении объема газа

Используя уравнение адиабаты, можно определить работу при адиабатическом процессе.

Несколько вариантов:

$$1 \text{ моль} \left\{ \begin{array}{l} A_{1,2} = C_V(T_1 - T_2) = \frac{R}{\gamma - 1} \cdot (T_1 - T_2); \quad (16) \\ A_{1,2} = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (17) \end{array} \right.$$

При адиабатическом процессе совершается меньшая работа, чем при изотермическом.

## §6. Теплоемкость газов на основе МКТ

а) Рассмотрим изохорный нагрев системы. Согласно первому началу термодинамики имеем:  $\delta Q = dU$ , а  $dU = C_V \cdot dT$  (1 моль).

Т.е.  $C_V = \frac{dU}{dT}$  – первая производная внутренней энергии по температуре.

Согласно МКТ, внутренняя энергия 1 моля газа –  $U = \frac{i}{2} R \cdot T$ .

дифференцируя последнее выражение, получим:

$$dU = \frac{i}{2} R \cdot dT$$

Таким образом, при  $V = \text{const}$  изохорном процессе молярная теплоемкость

$$\frac{dU}{dT} = \frac{i \cdot R \cdot dT}{2 \cdot dT} = C_V = \frac{i}{2} R \quad (18)$$

б) Для изобарного процесса  $P = \text{const}$  используем уравнение Майера:

$$C_P - C_V = R \quad (10) \quad C_P = C_V + R = \frac{i}{2} R + R = \frac{i + 2}{2} R \quad (19)$$

Формулы (18) и (19) позволяют найти соотношение  $C_P / C_V$ :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{(i + 2) R / 2}{i R / 2} = \frac{i + 2}{i} \quad (20)$$

$\gamma$  – показатель адиабаты.

Для разных молекул  $\gamma$  равен:

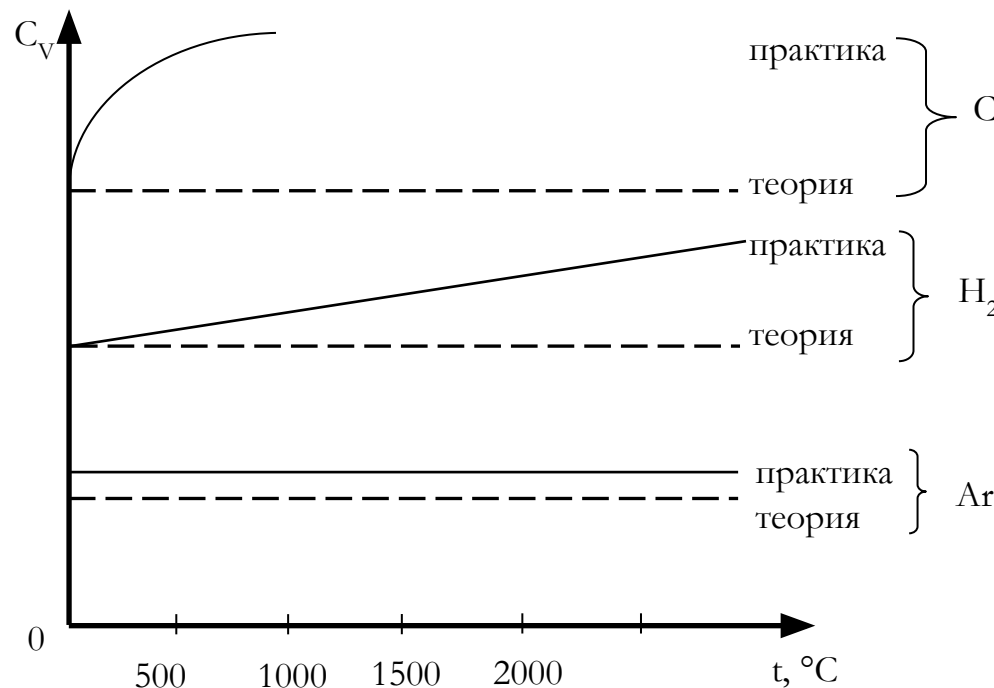
$$1 - \text{атомная} \rightarrow \gamma = \frac{i + 2}{i} = \frac{3 + 2}{3} = 1,67;$$

$$2^x - \text{атомная} \rightarrow \gamma = \frac{5 + 2}{5} = 1,40;$$

$$3^x - \text{атомная} \rightarrow \gamma = \frac{6 + 2}{6} = 1,33.$$

## Расхождение между теоретическими и практическими данными по молярной теплоемкости – $C_V$

Из теории МКТ следует, что  $C_V$ ,  $C_P$  не зависят от  $T$ . Однако практика свидетельствует о зависимости  $C_V$  от температуры:



### Причины расхождения:

$\text{CO}_2$  – заметное воздействие колебательного движения атомов в сложных молекулах;  
– при высокой температуре возможен распад сложных молекул на простые (термическая диссоциация).  
Наиболее полную теорию теплоемкости дает квантовая механика.