

**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:

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

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**).

$I=4,18$ 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 (ΔU) 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 (ΔU) и на совершение системой работы над внешними силами».

В дифференциальной форме этот закон будет иметь вид:

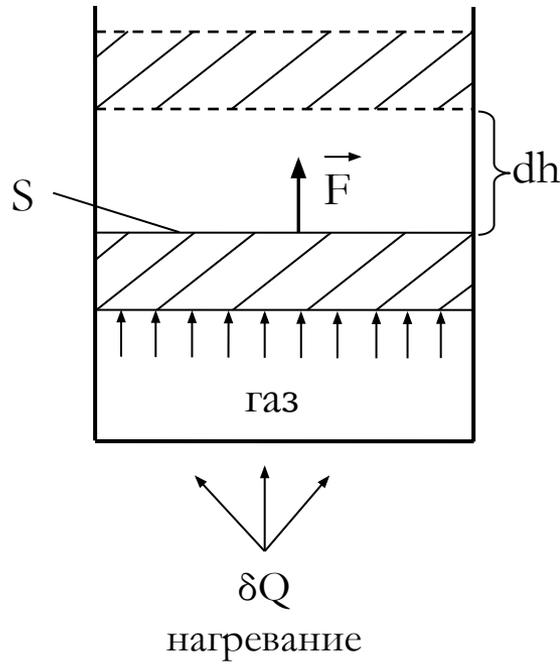
$$\delta Q = dU + \delta A \quad (3)$$

Различия в записи δQ , δA и dU связаны с тем, что:

U – однозначная функция состояния,

Q и A – это функции процесса.

Определим работу, совершаемую газом при изменении его объема:



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

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

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

δA - 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_μ , 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_μ и $C_{\text{уд}}$ существует соотношение:

μ – молярная масса $C_M = M \cdot C_{\text{уд}}$ (7)

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

теплоемкость различна

$V = \text{const}$	$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\nu \cdot dT} \right)_V$;	$P = \text{const}$	$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\nu \cdot dT} \right)_P$
изохорный	$C_P \neq C_V$	изобарный	

§4. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам идеального газа

1. Изохорный процесс – $V = \text{const}$ 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 ν 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 ν 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:

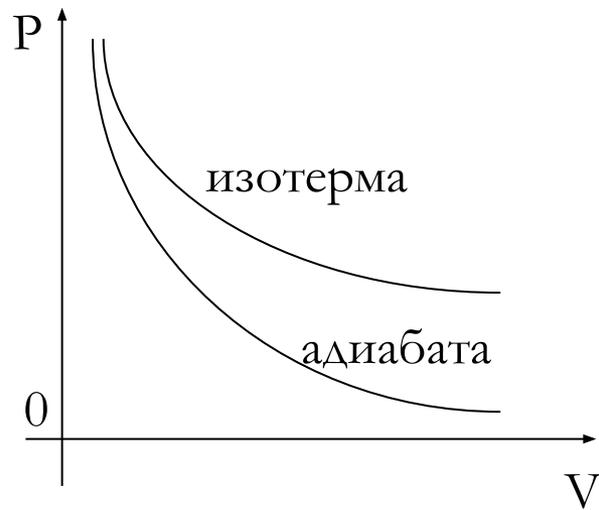
$$P \cdot V^\gamma = \text{const}$$

(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 :

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

γ – показатель адиабаты.

Для разных молекул γ равен:

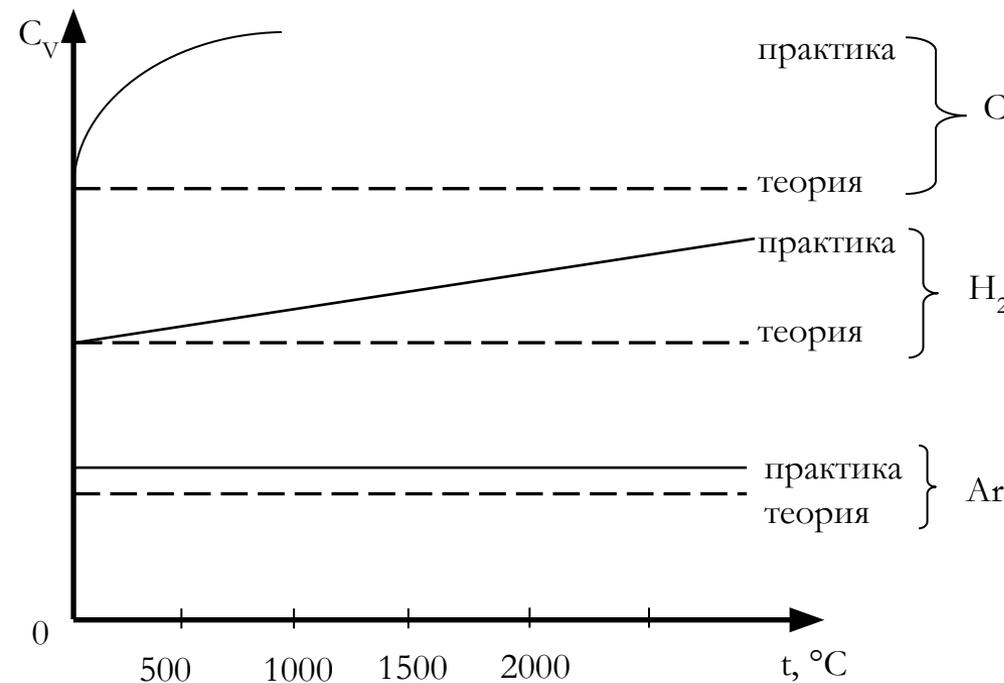
$$1 - \text{атомная} \rightarrow \gamma = \frac{i + 2}{i} = \frac{3 + 2}{3} = 1,67;$$

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

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

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:

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.