

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

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:

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

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

Внутренняя энергия. Работа и теплота

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**

Первый закон термодинамики

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

$$Q = \Delta U + A$$

- это и есть **первый закон термодинамики** или закон сохранения энергии в термодинамике.

В дифференциальном виде:

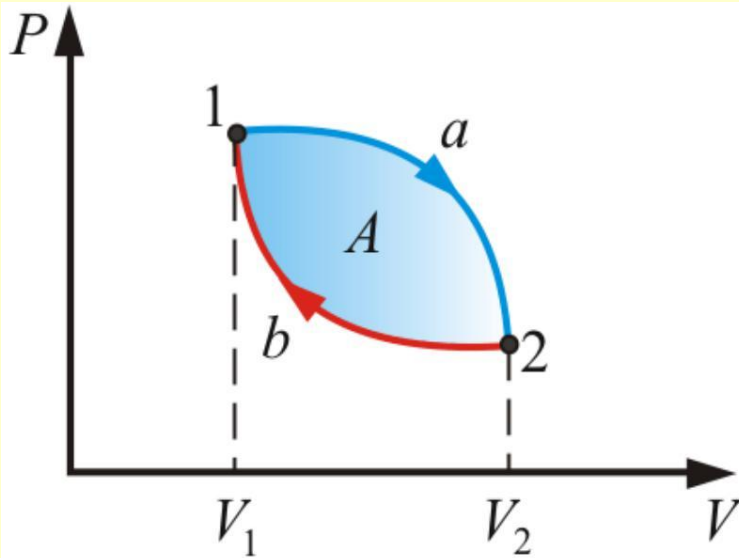
$$\delta Q = dU + \delta A.$$

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

Термодинамические процессы

Основной интерес представляют **замкнутые (круговые) процессы**, когда система проходит через ряд равновесных состояний и возвращается в первоначальное

Для цикла: $\Delta U = 0$, $A = Q$.



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

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

Замкнутый круговой процесс (цикл) в координатах P-V

Теплоёмкость идеального газа

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 углерода ^{12}C .

Теплоёмкость идеального газа

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

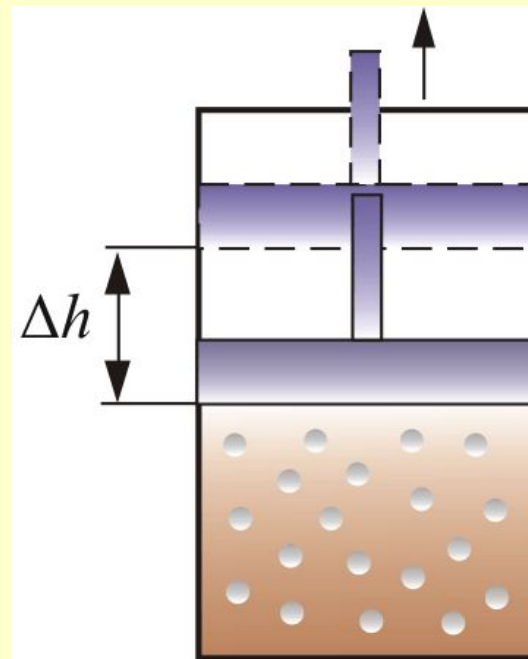
Если газ нагревать при **постоянном объёме**, то всё подводимое тепло идёт на нагревание газа, то есть **изменение его внутренней энергии**. Теплоёмкость при этом обозначается C_V .

C_P - **теплоёмкость 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

$$C_P > C_V.$$



Теплоёмкость идеального газа

При нагревании одного моля идеального газа при постоянном объёме, первый закон 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

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

Теплоёмкость идеального газа

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 данная формула справедлива для любого процесса.

Для **произвольной массы** идеального газа:

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

Теплоёмкость идеального газа

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**

$$pdV = RdT$$

Подставив полученный результат в уравнение, получим

$$C_P = C_V + R.$$

Уравнение Майера

$$C_P = C_V + R.$$

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 газов

Внутренняя энергия одного моля идеального газа равна

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

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

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

Теплоёмкости одноатомных газов

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

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

Теплоёмкости одноатомных газов

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.

Теплоёмкости одноатомных газов

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.

Подставив в выражение для внутренней энергии, получим:

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

Так как $PV = \frac{m}{\mu} RT$

Внутреннюю энергию можно найти по формуле:

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

Теплоёмкости многоатомных газов

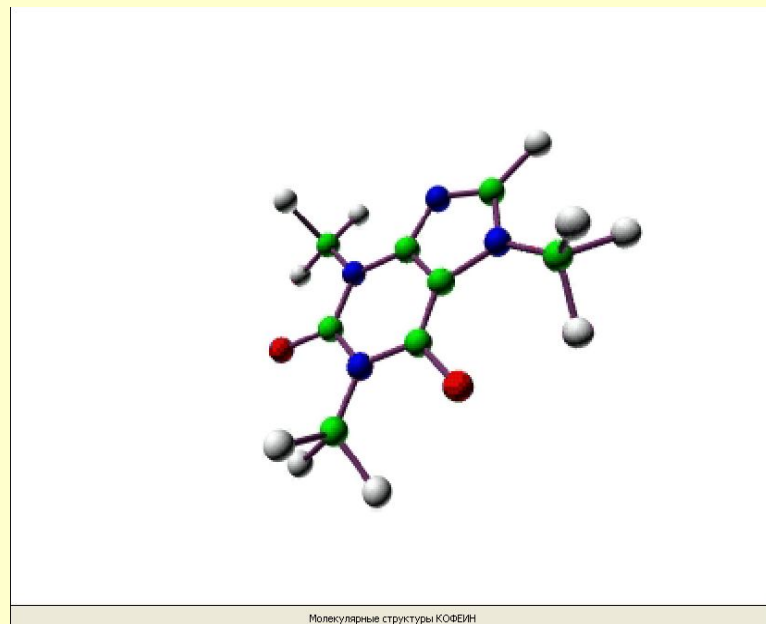
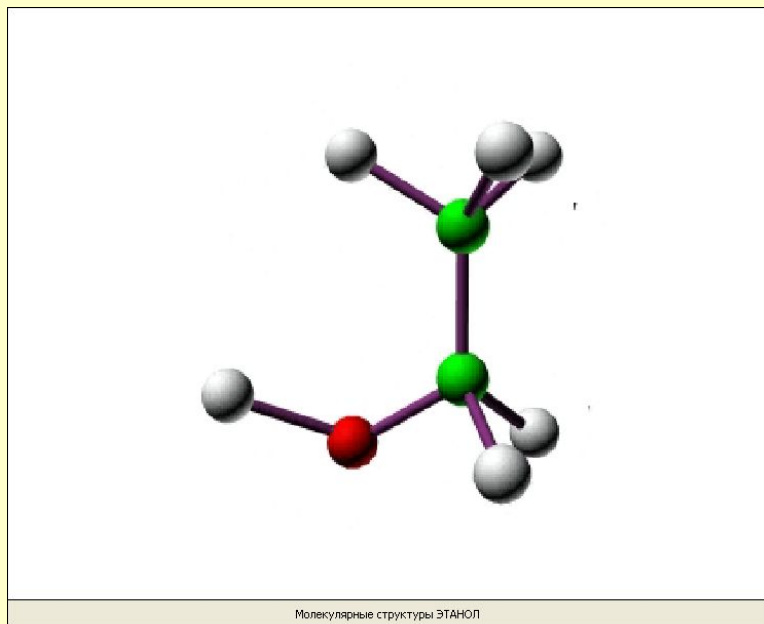
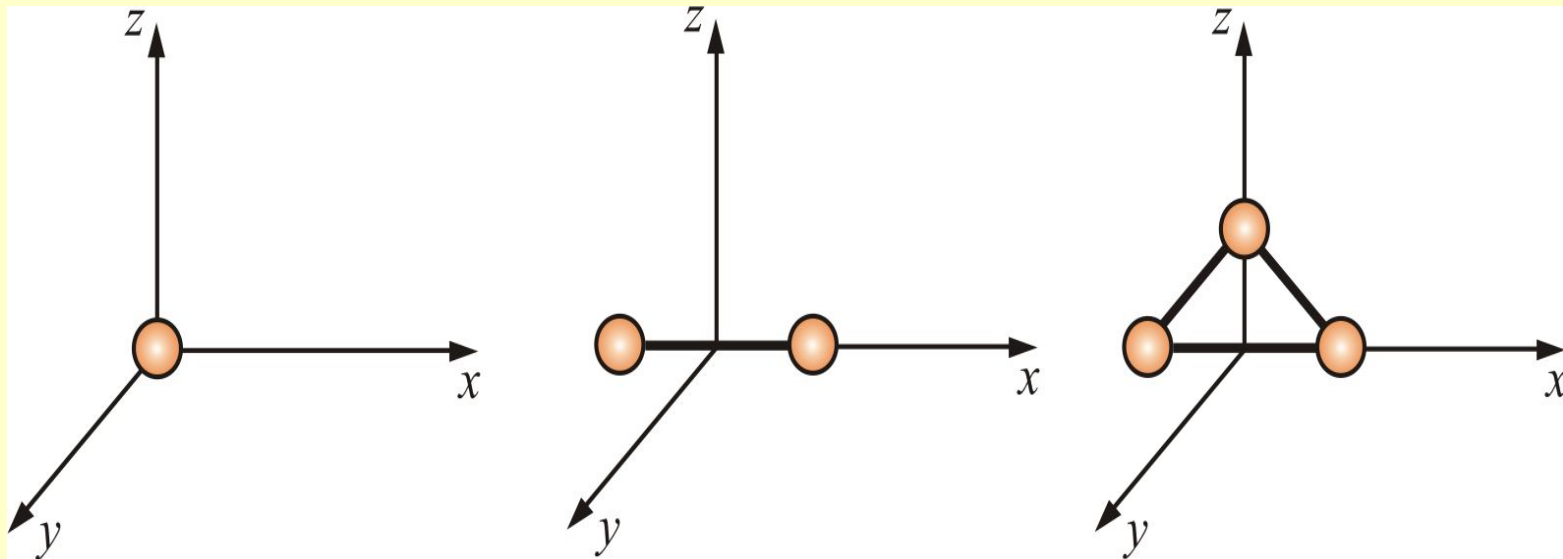
Молекулы многоатомных газов нельзя рассматривать как материальные точки. Необходимо учитывать **вращательное** и **колебательное** движение молекул.

Число степеней свободы таких молекул

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

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.

Теплоёмкости многоатомных газов



Теплоёмкости многоатомных газов

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 .

$1/2 kT$ приходится на кинетическую энергию и $1/2 kT$ на потенциальную .

Закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы

Больцман доказал, что, средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы равна $\frac{1}{2} kT$

Закон Больцмана о равномерном распределении средней кинетической энергии по степеням свободы.

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

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

Теплоёмкости многоатомных газов

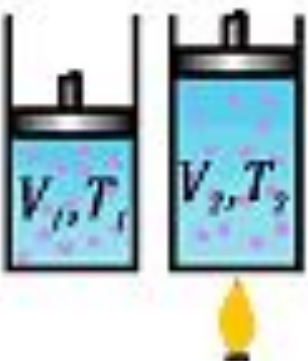
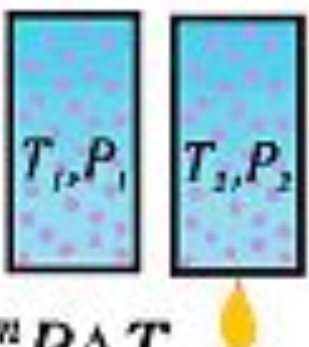
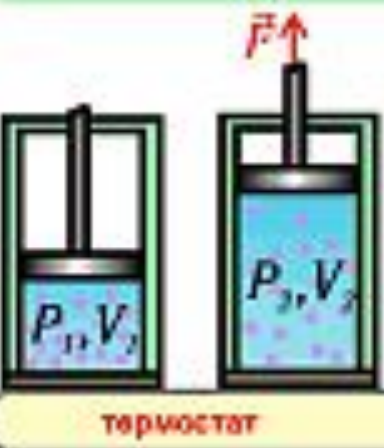
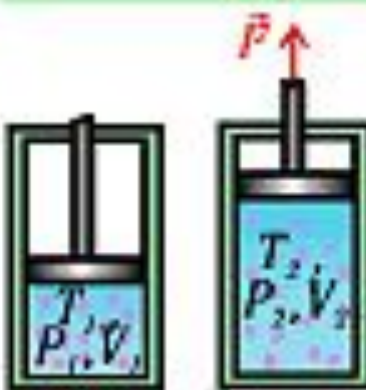
В общем случае, для молярной массы газа

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

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

<p>Изобарический процесс</p>  <p>$p = \text{const}$ $m = \text{const}$</p> <p>$Q = A + \Delta U$</p> <p>$A = p \Delta V$</p> <p>$\Delta U = \frac{3}{2} \frac{m}{M} R \Delta T$</p>	<p>Изохорический процесс</p>  <p>$V = \text{const}$ $m = \text{const}$</p> <p>$Q = \Delta U$</p> <p>$A = 0$</p> <p>$\Delta U = \frac{3}{2} \frac{m}{M} R \Delta T$</p>
<p>Изотермический процесс</p>  <p>$T = \text{const}$ $m = \text{const}$</p> <p>$Q = A$</p> <p>$\Delta U = 0$</p> <p>термостат</p>	<p>Адиабатический процесс</p>  <p>$Q = 0$ $m = \text{const}$</p> <p>$A = -\Delta U$</p> <p>$\Delta U = \frac{3}{2} \frac{m}{M} R \Delta T$</p> <p>термоджаратор</p>

Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

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

Уравнение политропы

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

n – показатель политропы.

Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

С помощью показателя n можно легко описать любой
изопроцесс:

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

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

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

$$C_T = \pm\infty. \quad C_V = \frac{R}{\gamma - 1}.$$

Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

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

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

Адиабатический процесс $\Delta Q = 0, n = \gamma,$

$$C_{ad} = 0$$

Во всех этих процессах работу можно вычислить по одной формуле:

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