

# 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:

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

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.

---

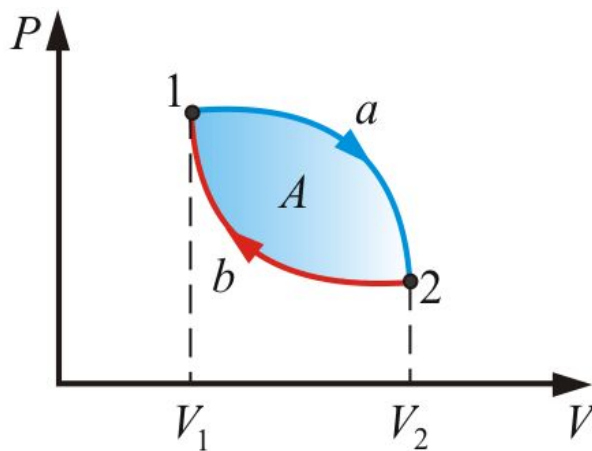
В дифференциальном виде первое начало термодинамики будем иметь :

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

$U$  – функция состояния системы;  $dU$  – её полный дифференциал, а  $\delta Q$  и  $\delta A$  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*  $C_{\mu}$  – 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.

---

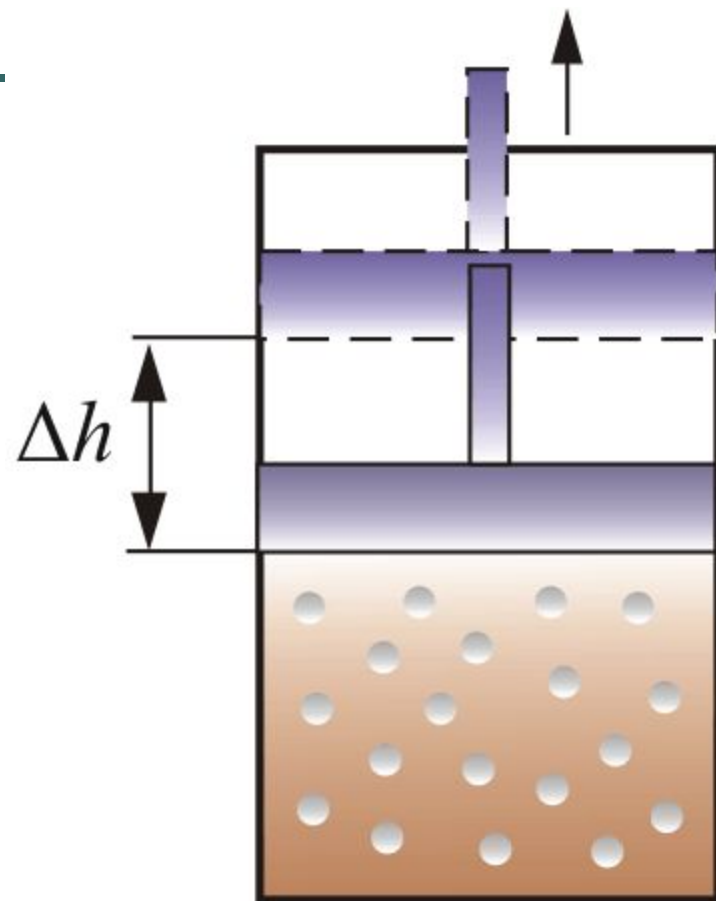
Теплоёмкость термодинамической системы зависит от того, как изменяется состояние системы при нагревании.

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  $\gamma$  – 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

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

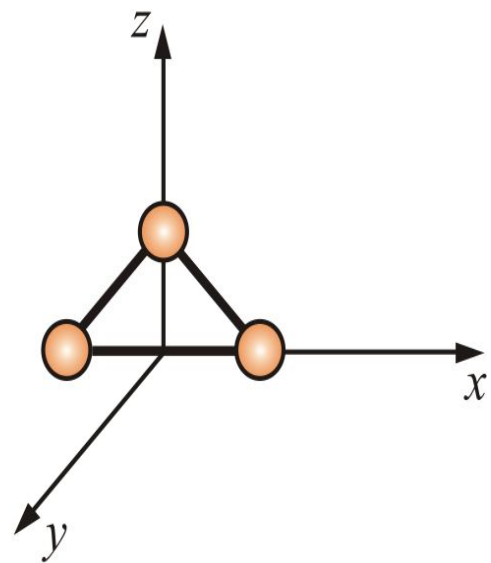
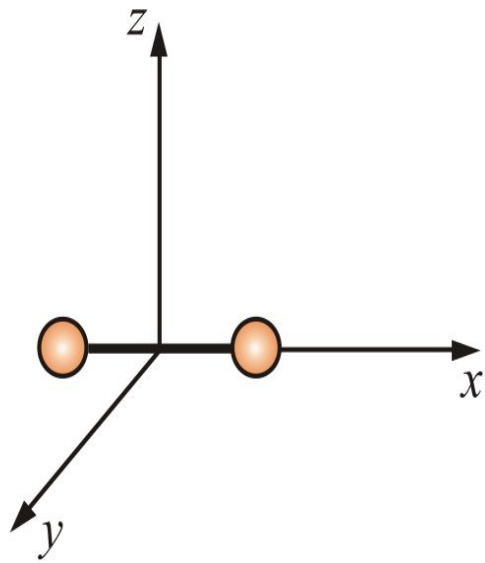
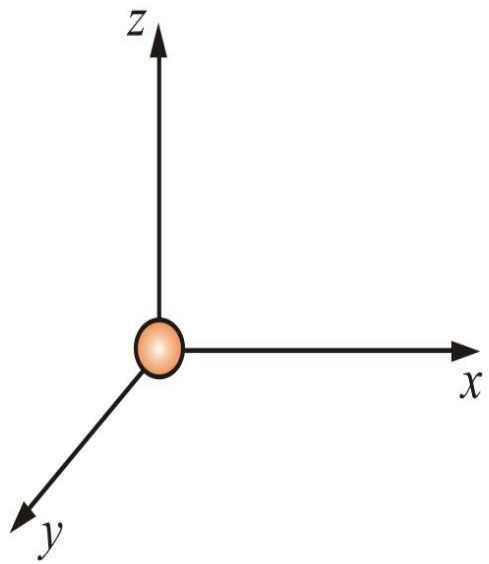
---

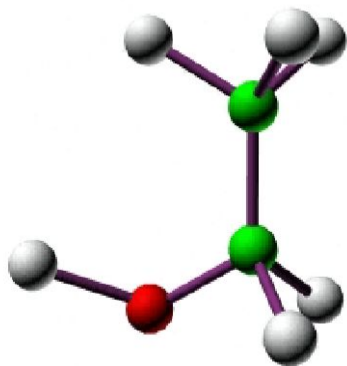
Числом степени свободы называется число независимых переменных, определяющих положение тела в пространстве и обозначается  $i$

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

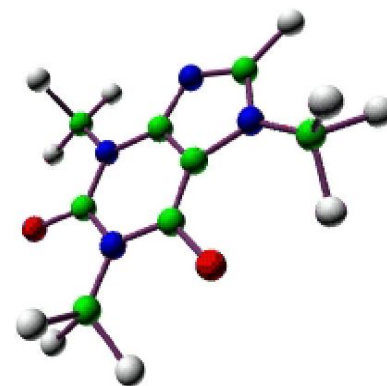
---

*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 изопротессам

---

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

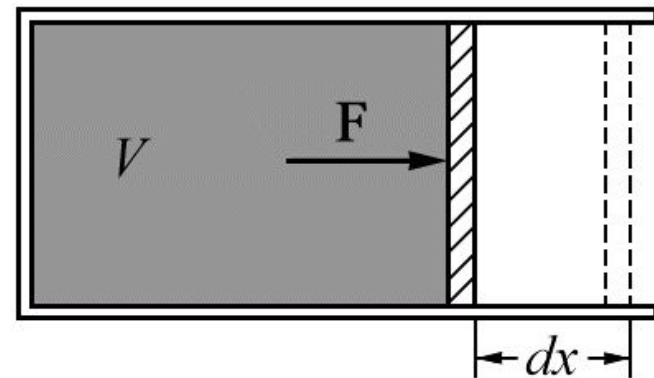
---

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:



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