

Лекция 16

Первый закон термодинамики

Вопросы

1. Энергия термодинамической системы.
2. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул.
3. Работа и теплота. Теплоемкость, ее виды.
4. Первый закон термодинамики.
5. Основные термодинамические процессы идеального газа. Политропный процесс.
6. Частные случаи политропного процесса.

1. Энергия термодинамической системы

Энергия – это количественная мера движения материи.

$$\mathfrak{E} = \underbrace{E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}}_{\text{внешняя}} + \underbrace{U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}}}_{\text{внутренняя}}.$$

Внутренняя энергия системы U равна сумме всех видов энергий движения и взаимодействия частиц, составляющих данную систему. Например, внутренняя энергия газообразной системы включает в себя:

- кинетическую энергию поступательного и вращательного движения молекул;
- кинетическую энергию колебательного движения атомов в молекуле;
- потенциальную энергию взаимодействия молекул и атомов внутри молекулы;
- энергию электронных оболочек атомов;
- энергию движения и взаимодействия нуклонов в ядрах атомов.

Для идеального газа нет сил межмолекулярного взаимодействия и внутренняя энергия равна сумме энергий беспорядочного (теплого) движения всех молекул $U = U_{\text{кин}} = U(T)$.

Работа – это способ передачи энергии, связанный с изменением *внешних* параметров системы.

Теплота – это способ передачи энергии, связанный с изменением *внутренних* параметров системы.

Различия между теплотой и работой:

1. работа может неограниченно превращаться в любой вид энергии, превращение теплоты ограничено рамками 2-го закона термодинамики: она идет только на увеличение внутренней энергии;
2. работа связана с изменением внешних параметров системы, теплота – с изменением внутренних параметров.

Все три величины – энергия, работа и теплота – в системе СИ измеряются в джоулях (Дж).

2. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул

Числом степеней свободы i материального объекта называется число независимых координат, однозначно определяющих положение этого объекта относительно рассматриваемой системы отсчета.

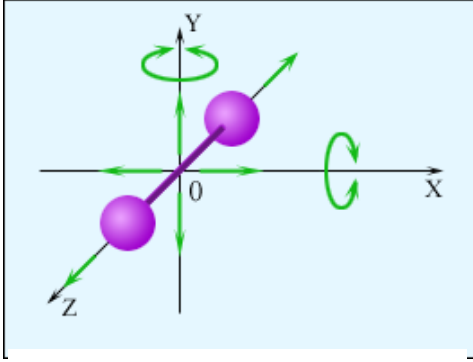


Рис. 2

Число атомов в молекуле	1	2	≥ 3
Число степеней свободы i	3	5	6

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы: **энергия молекулы равномерно распределяется по степеням свободы, т.е. на каждую степень свободы, независимо от конструкции молекулы, приходится одинаковая энергия, равная $kT/2$.**

Уравнение Клаузиуса $p = \frac{2}{3} n \frac{m \langle v_{\text{KB}} \rangle^2}{2}$, $n = \frac{N}{V} \Rightarrow pV = \frac{2}{3} N \frac{m \langle v_{\text{KB}} \rangle^2}{2}$ (1)

Уравнение Менделеева – Клапейрона

$$pV = \frac{M}{\mu} RT \quad (2)$$

$$\Rightarrow \frac{2}{3} N \frac{m \langle v_{\text{KB}} \rangle^2}{2} = \frac{M}{\mu} RT \Rightarrow \frac{2}{3} N \langle \epsilon_{\text{к}} \rangle = \frac{M}{\mu} RT \Rightarrow \langle \epsilon_{\text{к}} \rangle = \frac{M}{\mu} \frac{RT}{N} \frac{3}{2} ;$$

$$N = \nu N_A = \frac{M}{\mu} N_A \Rightarrow \frac{M}{\mu N} = \frac{1}{N_A} \Rightarrow \langle \epsilon_{\text{к}} \rangle = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} \Rightarrow \frac{R}{N_A} = k \Rightarrow \langle \epsilon_{\text{к}} \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (3)$$

Уравнение Клаузиуса было получено в предположении, что молекулы газа – материальные точки (одноатомные молекулы), имеющие 3 степени свободы поступательного движения. Так как все направления движения равновероятны, полная энергия молекулы поровну распределяется между тремя степенями свободы и на каждую степень свободы приходится $kT/2$ энергии

$$\epsilon_i = \frac{1}{3} \langle \epsilon_{\text{к}} \rangle = \frac{1}{2} kT . \quad (4)$$

Энергия одной молекулы: $\epsilon_m = \frac{i}{2} kT .$

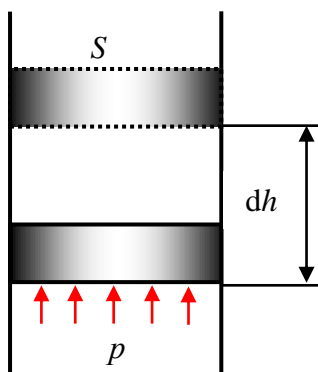
Энергия одного киломоля:

$$\varepsilon_{\mu} = \varepsilon_m N_A = \frac{i}{2} kT \cdot N_A = \frac{i}{2} RT.$$

Энергия произвольной массы газа

$$U = \frac{M}{\mu} \varepsilon_{\mu} = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT.$$

3. Работа и теплота. Теплоемкость, ее виды.



Элементарная **работа**, совершаемая газом при перемещении поршня на отрезок dh ,

$$dA = F dh = p S dh = p dV, \quad (5)$$

Работа, совершаемая при конечном изменении объема газа от V_1 до V_2 ,

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (6)$$

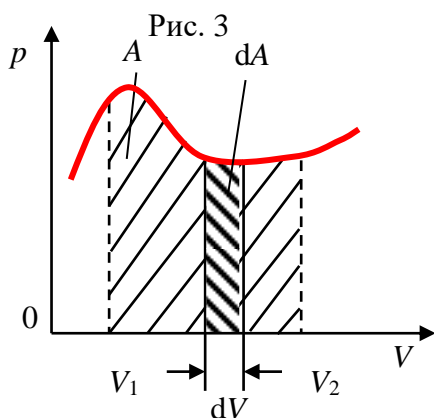


Рис. 4

Правило знаков

Если $dV > 0$, то $dA > 0$: система совершает работу над внешними телами – отдает им часть своей энергии.

Если $dV < 0$, то $dA < 0$: внешние тела совершают над системой работу – система получает энергию извне.

Графически работа изображается в координатах p и V (рабочая диаграмма) площадью, ограниченной кривой $p = f(V)$ и двумя ординатами, соответствующими начальному V_1 и конечному V_2 объемам.

Передача тепловой энергии (**теплоты**) сопровождается изменением температуры тела. Для характеристики способности тел повышать свою температуру за счет полученного извне тепла вводится понятие теплоемкость.

Теплоемкость C – скалярная физическая величина, характеризующая связь между количеством сообщенного системе тепла и изменением ее температуры.

Виды теплоемкости

Полная теплоемкость $C_{\text{пол}}$ численно равна количеству тепла, которое необходимо сообщить системе, чтобы повысить ее температуру на один градус

$$C_{\text{пол}} = \frac{dQ}{dT} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right] \Rightarrow \quad (7)$$

$$\Rightarrow dQ = C_{\text{пол}} dT \Rightarrow Q_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} C_{\text{пол}} dT = C_{\text{пол}} (T_2 - T_1). \quad (8)$$

Молярная теплоемкость C_μ численно равна количеству тепла, которую нужно сообщить одному киломолю вещества, чтобы повысить его температуру на один градус:

$$C_\mu = \frac{1}{M/\mu} \frac{dQ}{dT} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \Rightarrow \quad (9)$$

$$\Rightarrow dQ = \frac{M}{\mu} C_\mu dT \Rightarrow Q_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{M}{\mu} C_\mu dT = \frac{M}{\mu} C_\mu (T_2 - T_1). \quad (10)$$

Удельная теплоемкость (c) численно равна количеству тепла, которую нужно сообщить единице массы вещества, чтобы повысить ее температуру на один градус:

$$c = \frac{1}{M} \cdot \frac{dQ}{dT} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] \Rightarrow \quad (11)$$

$$\Rightarrow dQ = M \cdot c \cdot dT \Rightarrow Q_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} M c dT = M \cdot c \cdot (T_2 - T_1). \quad (10)$$

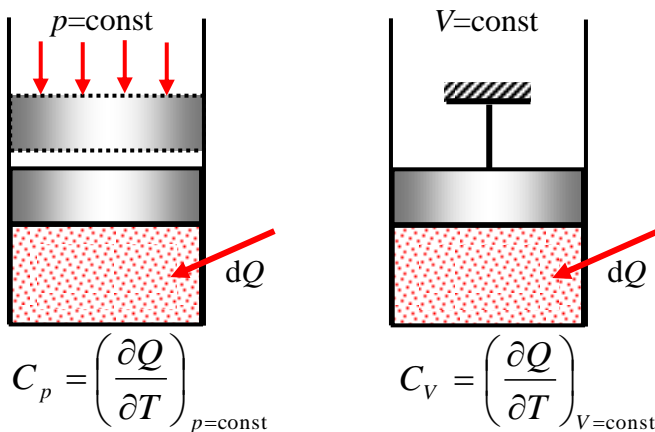


Рис. 5

В зависимости от характера процесса различают теплоемкости при постоянном объеме C_V и при постоянном давлении C_p .

$$C_p - C_V = R \text{ - уравнение Майера}$$

Физический смысл R – это работа расширения 1 моля идеального газа в изобарном процессе при нагревании его на 1 К

4. Первый закон термодинамики

Подобно тому, как в основе механики лежат законы Ньютона и все задачи могут быть решены с их помощью, так в основе термодинамики лежат два закона – два начала термодинамики.

Первое начало термодинамики утверждает тот факт, что в любых процессах должен соблюдаться закон сохранения и превращения энергии, т.е. первое начало представляет собой формулировку закона сохранения и превращения энергии применительно к тепловым процессам.

Второе начало уточняет первое и показывает направление протекания всех процессов – стремление любой системы к минимуму потенциальной энергии.

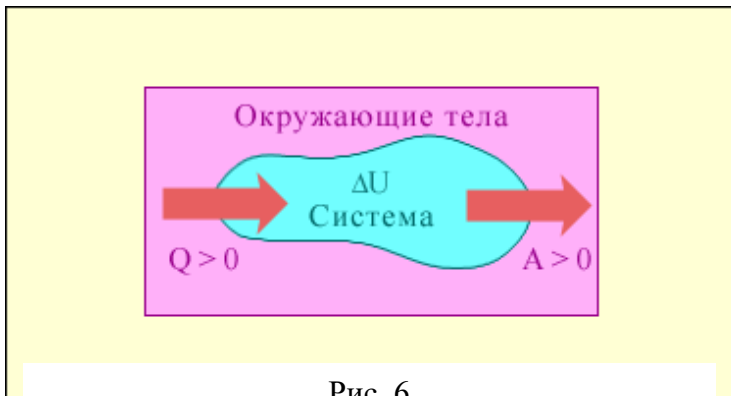


Рис. 6

$$Q = \Delta U + A \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dQ = \Delta U + dA \quad (11)$$

Тепло, подведенное к термодинамической системе, затрачивается на изменение ее внутренней энергии и на совершение системой работы над окружающими телами.

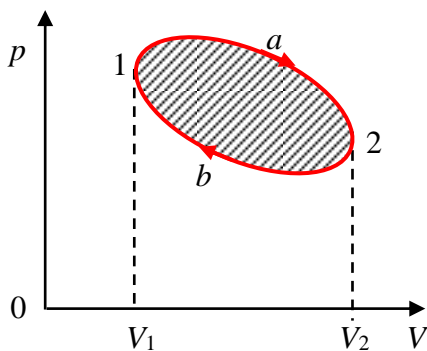


Рис. 7

Если система работает по замкнутому термодинамическому процессу (циклу), то

$$\Delta U = \oint dU = 0 \Rightarrow Q = A, \quad (12)$$

в тепловых двигателях невозможно совершить работу, превышающую получаемую энергию, т.е. вечный двигатель 1-го рода невозможен.

Определение теплоемкостей C_p , C_v

1. Изохорный процесс ($V = \text{const}$)

$$U = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT \Rightarrow dU = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R dT, \quad dU = \frac{M}{\mu} C_v dT$$

$$dA = p dV = 0$$

$$dQ = dU + dA$$

$$\Rightarrow dQ = dU$$

$$\Rightarrow C_v = \frac{i}{2} R \quad (13)$$

2. Изобарный процесс ($p = \text{const}$)

$$dQ = dU + p dV \Rightarrow \frac{M}{\mu} C_p dT = \frac{M}{\mu} C_v dT + p dV$$

$$pV = \frac{M}{\mu} RT \rightarrow \text{дифференцируем: } p dV = \frac{M}{\mu} R dT \Rightarrow$$

$$\frac{M}{\mu} C_p dT = \frac{M}{\mu} C_v dT + \frac{M}{\mu} R dT \Rightarrow C_p - C_v = R \quad \text{— уравнение Майера} \quad (14)$$

$$C_p = C_v + R = \frac{i}{2} R + R = R \frac{i+2}{2} . \quad (15)$$

5. Основные термодинамические процессы идеального газа. Политропный процесс

Термодинамическим процессом называется совокупность последовательных состояний термодинамической системы, сопровождающаяся изменением всех или части параметров состояния.

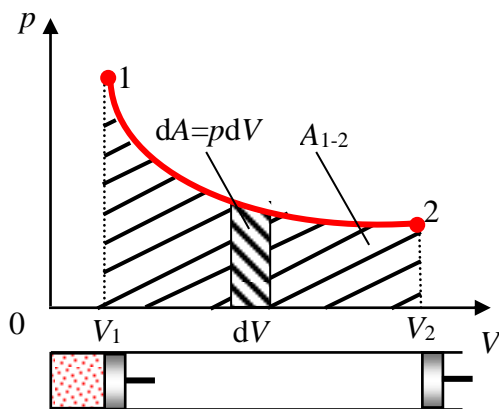


Рис. 8

Равновесным называется такой процесс, который протекает бесконечно медленно при отсутствии разности давлений и температур между термодинамической системой и окружающей средой.

Обратимым называется равновесный процесс, протекающий в прямом и обратном направлениях через ряд одинаковых состояний и возвращающий термодинамическую систему и окружающую среду в исходное состояние.

$$A_{\text{обр}} > A_{\text{необр}} .$$

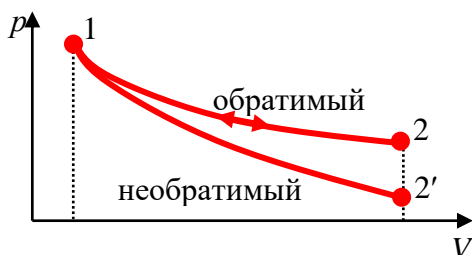


Рис. 9

Условия полной обратимости:

- механическое равновесие;
- тепловое равновесие;
- отсутствие диссипации (трения).

Политропным называется равновесный обратимый процесс, удовлетворяющий условиям:

1. рабочее тело – идеальный газ;
2. ϕ – я часть подводимой теплоты расходуется на изменение внутренней энергии ($dU = \phi dQ$), оставшаяся часть теплоты расходуется на совершение работы ($dA = (1 - \phi)dQ$);
3. теплоемкость политропного процесса $C_\phi = \text{const}$;

$$dQ = dU + dA \Rightarrow \frac{M}{\mu} C_\phi dT = \frac{M}{\mu} C_V dT + p dV . \quad (16)$$

$$p \cdot V = \frac{M}{\mu} RT \rightarrow \text{дифференцируем: } p dV + V dp = \frac{M}{\mu} R dT \Rightarrow dT = \frac{p dV + V dp}{\frac{M}{\mu} R}$$

$$(16) \Rightarrow \frac{M}{\mu} (C_\phi - C_V) \frac{p dV + V dp}{\frac{M}{\mu} R} = p dV \Rightarrow \frac{C_\phi - C_V}{C_p - C_V} (p dV + V dp) = p dV \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p dV \left(\frac{C_\phi - C_V}{C_p - C_V} - 1 \right) + V dp = 0 \Rightarrow n \cdot p dV + V dp = 0 , \quad (17)$$

$$n = \frac{C_\phi - C_p}{C_\phi - C_V} - \text{показатель политропы} \quad (18)$$

$$n \cdot p dV + V dp = 0 \Rightarrow n \int_1^2 \frac{dV}{V} + \int_1^2 \frac{dp}{p} = 0 \Rightarrow n \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{p_1}{p_2} \Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^n = \frac{p_1}{p_2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p_1 V_1^n = p_2 V_2^n \Rightarrow p V^n = \text{const} - \text{уравнение политропы.} \quad (19)$$

$$n = \frac{C_\phi - C_p}{C_\phi - C_V} \Rightarrow n(C_\phi - C_V) = C_\phi - C_p \Rightarrow C_\phi (n - 1) = n C_\phi - C_p \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_\phi = \frac{n C_V - C_p}{n - 1} = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1} , \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i + 2}{i} - \text{показатель адиабаты.} \quad (20)$$

Теплота в политропном процессе

$$dQ = C_\varphi dT = C_V \frac{n-\gamma}{n-1} dT \quad \text{при } n = \gamma \quad dQ = 0 - \text{процесс адиабатный}$$

Работа в политропном процессе

$$pV^n = p_1V_1^n \Rightarrow p = \frac{p_1V_1^n}{V^n} \Rightarrow$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = p_1V_1^n \frac{V^{1-n}}{1-n} \Big|_{V_1}^{V_2} = p_1V_1^n \frac{V_1^{1-n} - V_2^{1-n}}{n-1} = \frac{p_1V_1 - p_2V_2}{n-1} = \frac{M}{\mu} \frac{RT(T_1 - T_2)}{n-1}$$

6. Частные случаи политропного процесса

1. $n = 0 \Rightarrow pV^n = pV^0 = p = \text{const}$ – **изобарный процесс.**

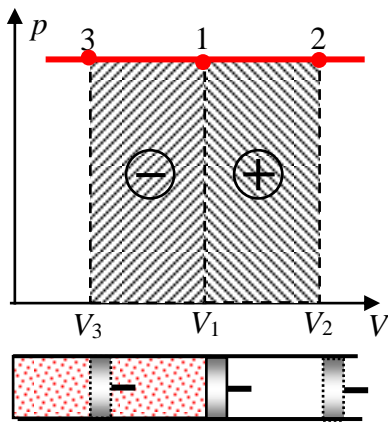


Рис. 10

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1)$$

$$C_\varphi = C_V \frac{n-\gamma}{n-1} = C_V \frac{0 - C_p/C_V}{0-1} = C_p$$

$$\varphi = \frac{dU}{dQ} = \frac{\frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R dT}{\frac{M}{\mu} \frac{i+2}{2} R dT} = \frac{i}{i+2} \quad \text{при } i = 5 \quad \varphi = 0,71,$$

т.е. в изобарном процессе для двухатомного газа 71% подводимого тепла идет на нагрев газа и 29% – на работу расширения.

$$2. \quad n=1 \Rightarrow p V^n = p V^1 = \frac{M}{\mu} RT = \text{const} \Rightarrow T = \text{const} \quad - \text{изотермический процесс.}$$

Это процесс бесконечно медленный.

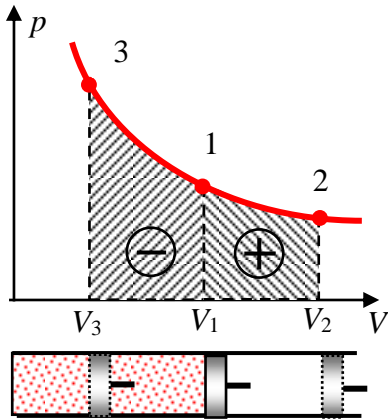


Рис. 11

$$dQ = dU + dA, \quad dU = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R dT = 0 \Rightarrow dQ = dA$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{M}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$C_\phi = C_V \frac{n-\gamma}{n-1} = C_V \frac{1-C_p/C_V}{1-1} = \infty,$$

т.е. ни при каких конечных значениях теплоемкости температура тела изменена быть не может

$$3. \quad n = \gamma \Rightarrow dQ = C_\phi dT = C_V \frac{n-\gamma}{n-1} dT = 0 \quad - \text{адиабатный процесс.}$$

Это процесс бесконечно быстрый.

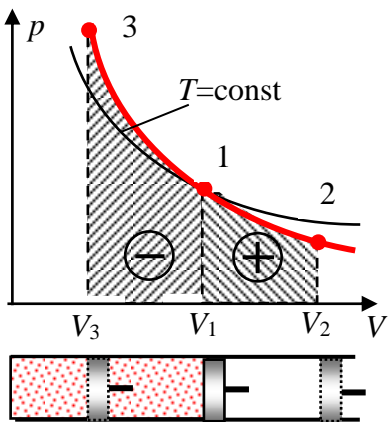


Рис. 12

$$dQ = dU + dA, \quad dQ = 0 \Rightarrow dA = -dU,$$

в адиабатном процессе работа расширения совершается за счет уменьшения внутренней энергии.

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n-1} \Rightarrow A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma-1}$$

4. $n = \infty \Rightarrow p V^n = \text{const} \Rightarrow p^{1/n} V = \text{const} \Rightarrow V = \text{const}$ – **изохорный процесс**.

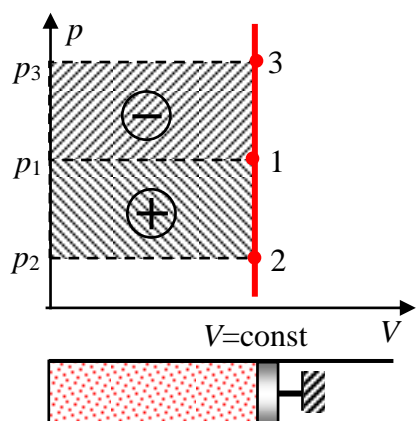


Рис. 13

$$dQ = dU + dA, \quad dA = 0 \Rightarrow dQ = dU,$$

в изохорном процессе все подводимое тепло идет на увеличение внутренней энергии, т.е. на нагрев газа.

$$C_{\varphi} = C_v \frac{n - \gamma}{n - 1} = C_v \frac{1 - \gamma/n}{1 - 1/n} = C_v.$$

Объединенная диаграмма

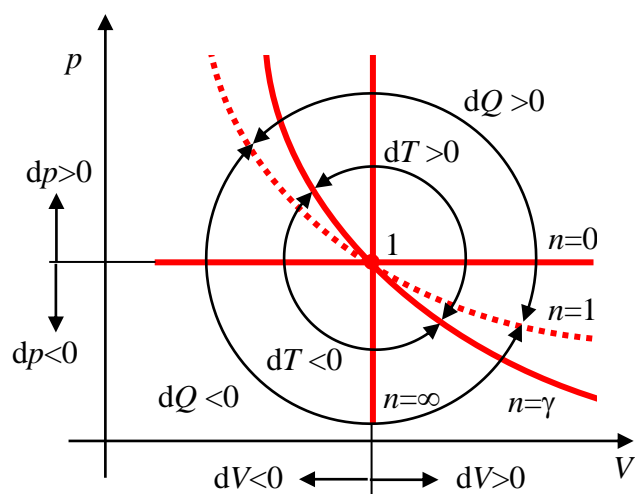


Рис. 14