

9 въпрос. Вътрешна енергия, количество топлина и механична работа. Първи принцип на термодинамиката.

Термодинамиката изучава свойствата на макроскопичните системи (газове, течности и т.н.) чрез въвеждането на макроскопични параметри, които могат да се измерят опитно, без да се изясняват микроскопичните механизми на изучаваните явления. Тези параметри се наричат ***термодинамични параметри***. На всяка съвкупност от стойности на различните термодинамични параметри (напр. налягане, обем, температура) отговаря определено ***термодинамично състояние*** на системата.

По определение, ако термодинамичните (ТД) параметри запазват своите стойности без да е необходимо външно за системата въздействие, състоянието се нарича **равновесно**. В противен случай термодинамичното състояние се нарича **неравновесно**. При промяна на някой от термодинамичните параметри се променя и състоянието на системата, т.е. тя преминава от едно в друго състояние. Прехода от едно в друго състояние на ТД система става посредством **термодинамичен процес**. ТД процеси също могат да се разделят на равновесни и неравновесни. По определение ТД процес е равновесен, ако при този процес системата преминава през непрекъснат ред от безкрайно малки ТД състояния. Очевидно е, че равновесният ТД процес е идеализиран процес, тъй като той протича безкрайно бавно. В природата всички реални процеси се извършват с крайна скорост. Даден ТД процес е толкова по-близък до равновесния процес, колкото по-бавно протича. За графично представяне на ТД равновесни процеси се използват pV -, pT - или VT -диаграми.

Да разгледаме една ТД система, напр. **1 mol идеален газ**, затворен в цилиндър с помощта на бутало с площ S .

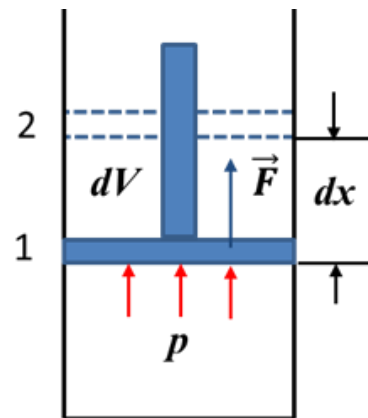
Нека чрез равновесен процес газът се разширява като преминава от състояние 1 до състояние 2.

Състоянието на газа може да се измени само чрез два вида въздействия:

1) Като обемът на газа се изменя с помощта на буталото, т.е. чрез механично въздействие. Приемаме, че газът НЕ обменя топлина с околната среда. Работата, извършвана от газа при безкрайно малкото му разширяване, т.е. при преместване на буталото на безкрайно малко разстояние dx е

$$dA = Fdx = pSdx = pdV \quad (1)$$

Тук сме използвали, че силата \vec{F} , с която газа действа на буталото, има големина $F = pS$ и $dV = Sdx$, където p е налягането на газа, S – площта на буталото, dV е безкрайно малкото изменение на обема на газа.



Приема се, че работата dA , извършена от газа при увеличаване на обема му е положителна. Буталото може да се мести и от външни за газа сили. В този случай работата $dA_{\text{в.с.}}$, извършена от външните сили за разширението на газа е отрицателна.

2) Състоянието на газа може да се измени и като го нагряваме или охлаждаме при неподвижно бутало, т.е. чрез топлинно въздействие. Когато говорим за топлинно въздействие казваме, че предаваме или отнемаме от газа **топлина**. Топлината е специфична форма на енергията (форма на молекулно движение).

Топлината или топлинната енергия е прието да се означава с Q . Приема се, че ако предаваме на газа топлина $dQ > 0$, ако отнемаме топлина $dQ < 0$.

В класическата механика се въвеждат две форми на механична енергия: кинетична енергия (енергията на движение на тялото) и потенциална енергия (енергията на взаимодействие на тялото с други тела). В термодинамиката се показва, че ТД системи (напр. газ) притежават и определен запас от вътрешна енергия, която се означава с U . **Вътрешната енергия** – това е сумарната кинетичната енергия на атомите и молекулите, от които е съставен газът, в резултат на топлинното им хаотично движение и потенциалната енергия, дължаща се на взаимодействието между молекулите.

Ако разглеждаме *идеален газ*, то потенциалната енергия на взаимодействие между изграждащите го молекули е равна на нула (молекулите на идеалния газ не взаимодействат помежду си) и следователно *вътрешната енергия U на идеалния газ е равна на сумарната кинетична енергия на хаотичното топлинно движение на молекулите му*, т.е.

$$U = E_k = N\bar{E}_{0k} = N \frac{m_0 \langle v_{\text{KB}} \rangle^2}{2}$$

където $\bar{E}_{0k} = \frac{m_0 \langle v_{\text{KB}} \rangle^2}{2}$ е средната кинетична енергия на молекулите на газа, N е броят на молекулите, съставлящи газа, m_0 е масата на една молекула.

Ние разглеждаме **1mol газ**, следователно пълната кинетична енергия E_k на хаотичното топлинно движение на молекулите му е равна на броя на молекулите в 1mol газ (числото на Авогадро N_A) умножен по средната кинетична енергия на молекулите на газа \bar{E}_{0k} ($E_k = N_A \bar{E}_{0k}$).

От основното уравнение на молекулно кинетичната теория за едноатомен газ имаме, че

$$pV = \frac{2}{3} N \bar{E}_{0k} = \frac{2}{3} E_k$$

За 1 mol газ това уравнение има вида

$$pV_m = \frac{2}{3} N_A \bar{E}_{0k} = \frac{2}{3} E_k$$

Уравнението за състоянието на 1 mol идеален газ е: $pV_m = RT$

Като приравним десните страни на двата изрази получаваме

$$E_k = \frac{3}{2} RT$$

И следователно вътрешната енергия на 1 mol едноатомен газ се дава чрез изрази

$$U = E_k = \frac{3}{2} RT \quad (2)$$

Ако разглеждаме ν mol едноатомен газ, уравнението за състоянието на газа (уравнението на Клайперон-Менделеев) има вида

$$pV = \nu RT$$

и вътрешната енергия е

$$U = E_k = \frac{3}{2} \nu RT \quad (3)$$

т.е. вътрешната енергия на едноатомен идеален газ се определя еднозначно от неговата температура. Следователно величината вътрешна енергия характеризира равновесното състояние на идеалния газ. При изменение на състоянието на газа се изменя и неговата температура, като на всяко състояние ще съответства точно определена вътрешна енергия. Следователно можем да кажем, че вътрешната енергия е функция на състоянието на газа.

Приема се, че изменението $dU > 0$, ако вътрешната енергия на газа се увеличава и $dU < 0$, ако вътрешната енергия на газа намалява.

Съгласно *първият принцип на термодинамиката*

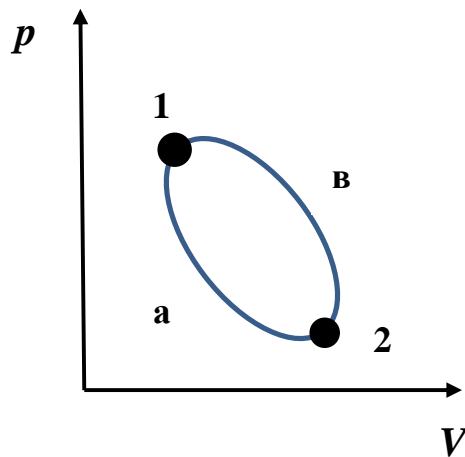
$$dQ = dU + dA = dU + pdV \quad (4)$$

Тук сме използвали израза (1), съгласно който

$$dA = pdV.$$

Или *предадената на идеалния газ топлина dQ се изразходва за увеличаване на вътрешната енергия dU на газа и за работа dA , извършена от идеалния газ срещу външните сили.*

Разглеждаме ТД процес, при който газът преминава от състояние 1 в състояние 2 по кривата 1a2 и се връща в началното си състояние по кривата 2b1, т.е. имаме кръгов процес.



В този случай $dU = 0$ и от първият принцип на термодинамиката следва, че $dQ = dA$, т.е. получената от газа топлина се изразходва само за извършване на механична работа от газа. Ако газът НЕ обменя топлина с околната среда ($dQ = 0$), работата също е равна на нула ($dA = 0$), т.е. **НЕ е възможен процес, единствен резултат, от който е извършването на работа без изменение в околната среда.** От тук следва и друга формулировка на първия принцип на термодинамиката: **НЕ е възможно създаването на вечен двигател от първи род, т.е. двигател, който извършва работа без да му се придава топлина.**

Топлинните свойства на телата се характеризират с величината ***специфичен топлинен капацитет*** или ***специфична топлиемност***:

$$c = \frac{dQ}{mdT} , \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

където dQ е количеството топлина, предадено на газа, m е масата на газа, dT е увеличението на неговата температура.

За газовете се въвежда и величината ***моларен топлинен капацитет*** (***моларна топлиемност***):

$$C = \frac{dQ}{\nu dT} , \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$$

където ν е броят на моловете газ.

За **1 mol** газ ($\nu = 1$)

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Пример 1: Газ се разширява при постоянно налягане 2 atm от обем 1 литър до обем 4 литра. Каква работа извършва газът?

Дадено: $p = 2 \text{ atm} = 2 \times 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} = 2,026 \times 10^5 \text{ Pa}$,

$$V_1 = 1 \text{ l} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3, V_2 = 4 \text{ l} = 4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$A = ?$$

Решение: От израза (1) при безкрайно малко изменение на обема, газът извършва безкрайно малка работа

$$dA = p dV$$

При крайно изменение на обема, извършената от газа работа се дава чрез

$$\begin{aligned} A &= p \Delta V = p(V_2 - V_1) = 2,026 \times 10^5 (4 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-3}) = \\ &= 2,026 \times 10^5 \times (4 - 1) \times 10^{-3} = 608 \text{ J} \end{aligned}$$

Пример 2: Колко е вътрешната енергия на 5 mol едноатомен газ при температура 32°C ?

Дадено: $\nu = 5 \text{ mol}$, $T = 32^\circ\text{C} = 305 \text{ K}$

$U = ?$

Решение: От израза (3) за вътрешната енергия на $\nu \text{ mol}$ едноатомен газ имаме

$$U = \frac{3}{2}\nu RT = \frac{3}{2} \times 5 \times 8,31 \times 305 = 19010 \text{ J} \approx 19 \times 10^3 \text{ J} = 19 \text{ kJ}$$