

План

- Первое начало термодинамики.
- Внутренняя энергия термодинамической системы.
- Связь изменения внутренней энергии с работой и количеством теплоты как закон сохранения энергии в тепловых процессах.
- Опыт Джоуля по определению механического эквивалента теплоты.
- Калорическое уравнение состояния.
- Интенсивные и экстенсивные термодинамические величины.
- Теплоёмкость.
- Характерные значения теплоемкости при нормальных условиях для газов, жидкостей и твердых тел (экспериментальные данные).

Первое начало термодинамики

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

Теплота δQ — мера энергии, переходящей от одного тела к другому при их непосредственном контакте или путем излучения.

Внутренняя энергия — это энергия хаотического теплового движения: кинетическая энергия движения молекул, потенциальная энергия их взаимодействия, кинетическая энергия движения атомов в молекулах и потенциальная энергия их взаимодействия.

Элементарная механическая работа сил давления $\delta A = pdV$ — это работа, совершаемая системой при бесконечно малом изменении объема dV против сил внешнего давления

Первое начало термодинамики

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

$\delta A > 0$ работа совершается системой

$\delta A < 0$ работа производится над системой

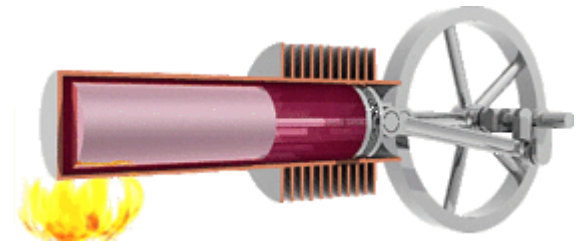
$\delta Q > 0$ система получает теплоту

$\delta Q < 0$ система отдает теплоту

Первое начало термодинамики часто формулируют как невозможность существования вечного двигателя первого рода, который совершал бы работу, не черпая энергию из какого-либо источника.



Двигатель



Первое начало термодинамики

- **Первое начало термодинамики** основывается на законе сохранения энергии для термодинамических систем. Как известно, механическая энергия изолированной системы сохраняется только в том случае, если отсутствуют диссипативные силы. При наличии таких сил часть механической энергии может переходить в теплоту.
- В мире атомов и молекул диссипативные силы не существуют, а есть только силы межмолекулярного взаимодействия, являющиеся консервативными. Это позволяет расширить представление об энергии системы, если к макроскопической энергии тела добавить энергию беспорядочного молекулярного движения (внутреннюю энергию).

Опыт Джоуля по определению механического эквивалента теплоты

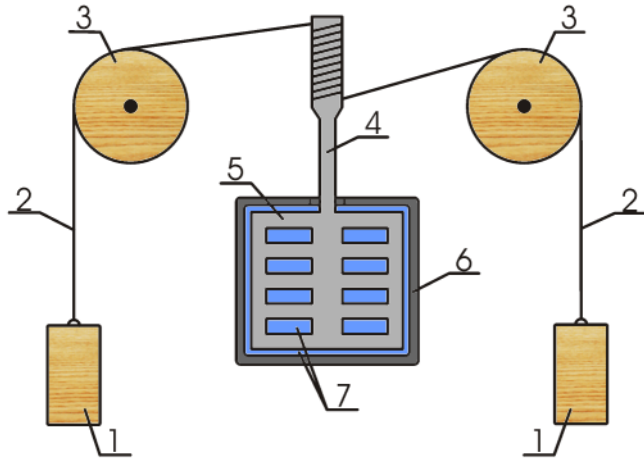


Рис. 1.2.

Схема опыта Джоуля по определению механического эквивалента теплоты.

1 - грузы, 2 - тросы, 3 - подвижные блоки, 4 - шкив, 5 - лопатка,
6 - теплоизолирующий сосуд, 7 - вода.

В 1843 году Джоуль опубликовал результаты по установлению механического эквивалента теплоты. Джоуль обнаружил, что при различных моментах сил, скоростях движения лопаток, объёмах воды и т. д., работа, произведённая над водой при переходе из одного и того же состояния в другое фиксированное состояние, остаётся неизменной величиной. Таким образом, удалось экспериментально подтвердить, что для адиабатического перехода системы из определённого начального состояния в определённое конечное состояние всегда требуется одинаковая работа, независимо от того, как осуществляется адиабатический переход.

Следовательно, работа, совершённая над термодинамической системой при адиабатическом переходе из первого во второе состояние, является величиной, равной изменению некой *функции состояния системы*, значение которой однозначно определяется равновесным состоянием термодинамической системы и не зависит от того, каким образом система пришла в это состояние.

Калорическое уравнение состояния (идеальный газ)

- Уравнение состояния (термическое) для жидкостей и газов с фиксированным числом частиц – это уравнение, которое связывает P , V , T физически однородной системы, находящийся в состоянии термодинамического равновесия: $f(P, V, T, N)=0$

$$pV=Nk_B T$$

- Уравнение состояния (калорическое) определяет внутреннюю энергию системы как функцию двух ее параметров: $U=(N, V, T)$.

$$U = N \frac{ikT}{2} = \frac{M}{\mu} N_A \frac{ikT}{2} = \frac{M}{\mu} i \frac{RT}{2}$$

Внутренняя энергия идеального газа

- Внутренняя энергия идеального газа легко рассчитывается с использованием **теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы**.
- В состоянии термодинамического равновесия кинетическая энергия молекулы, приходящаяся на каждую поступательную и вращательную степень свободы, одинакова и равна $k_B T/2$.
- Внутренняя энергия молекул идеального газа равна сумме энергий теплового движения (поступательного, вращательного и колебательного) всех молекул, энергия каждой из которых $E = ik_B T/2$, где $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + i_{\text{кол}}$ — число степеней свободы молекулы.

$$U = N \frac{ikT}{2} = \frac{M}{\mu} N_A \frac{ikT}{2} = \frac{M}{\mu} i \frac{RT}{2}$$

Интенсивные и экстенсивные термодинамические величины

- Интенсивная величина — величина, значение которой, не зависит от размеров системы.

P, T, ρ

- Экстенсивная величина — величина, значение которой, зависит от размеров системы (обладает свойством аддитивности).

V, m, ν

Теплоемкость

- **Теплоемкость системы** – отношение количества теплоты δQ , которое следует подвести к системе, чтобы увеличить ее температуру на бесконечно малую величину dT , к этому изменению температуры.

$$C_s = \frac{\delta Q}{dT}$$

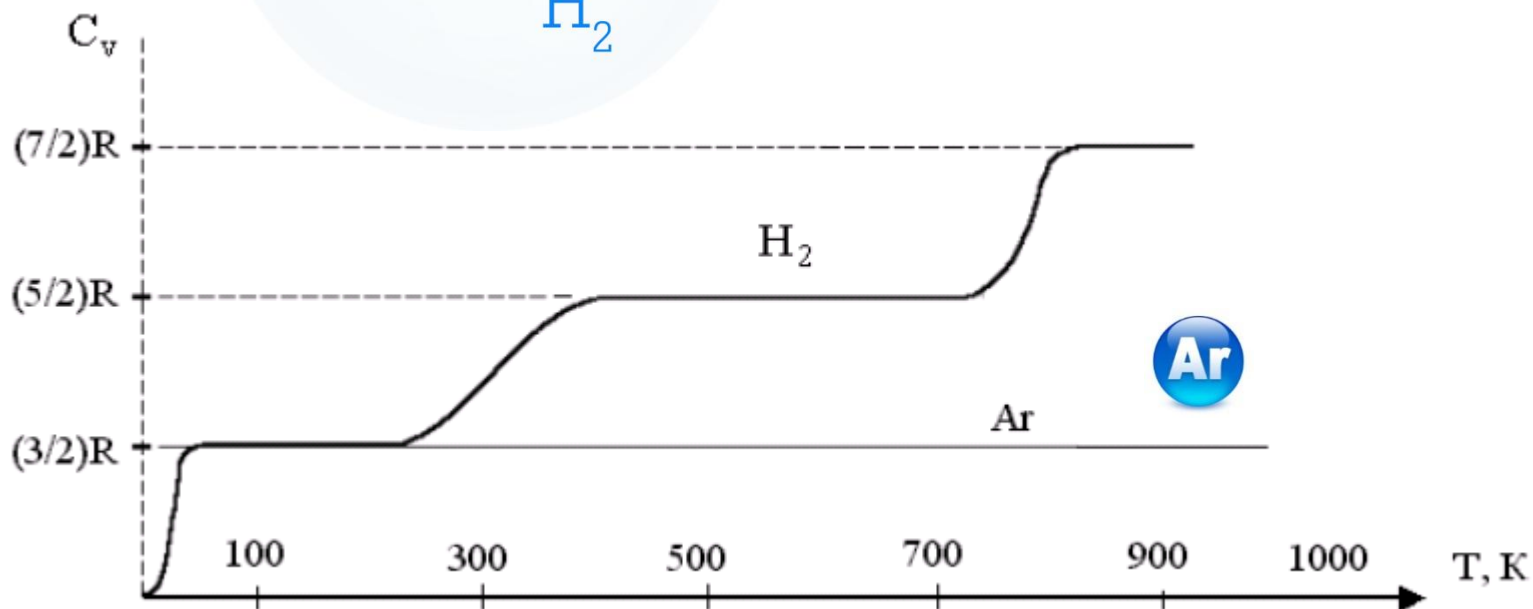
- **Удельная теплоемкость**

$$\bar{C} = \frac{\delta Q}{m dT}$$

- **Молярная теплоемкость**

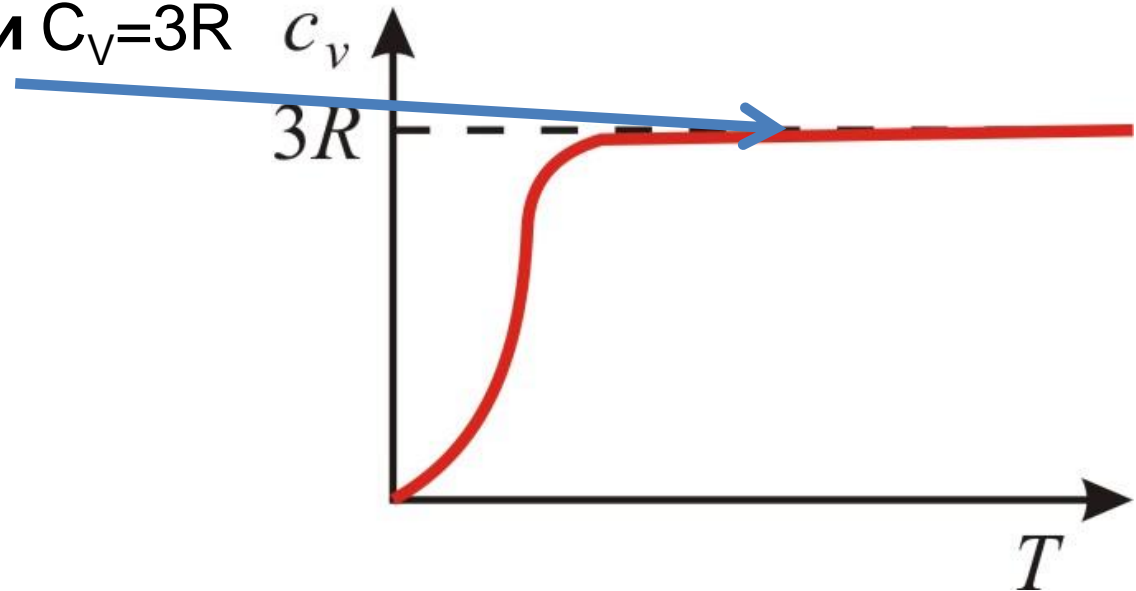
$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT}$$

Зависимость теплоемкости от температуры



Теплоемкость твердых тел

Закон Дюлонга и Пти $C_V = 3R$



- Эксперименты показывают, что при приближении к $T = 0$ теплоемкость неметаллических твердых тел стремится к нулю по степенному закону $c_v \sim T^3$.

Значения удельной теплоёмкости некоторых веществ

Вещество	Агрегатное состояние	Удельная теплоёмкость, кДж/(кг·К)
Водород	Газ	14,304
Гелий	Газ	5,193
Воздух (300 К, 27 °С)	Газ	1,007
Водяной пар (373 К, 100 °С)	Газ	2,0784
Вода (300 К, 27 °С)	Жидкость	4,1806
Этанол	Жидкость	2,438
Глицерин	Жидкость	2,4
Лёд (273 К, 0 °С)	Твёрдое тело	2,11
Медь	Твёрдое тело	0,385
Алмаз	Твёрдое тело	0,502

План

Термодинамика идеального газа

- Закон Менделеева-Клапейрона
- Основные виды квазистатических процессов в идеальном газе
- Закон Дальтона (закон парциальных давлений).
- Политропические процессы
- Формула Майера
- «Расширение в пустоту»

Модель идеального газа

Модель идеального газа предполагает, что:

1. потенциальной энергией взаимодействия частиц, составляющих газ, можно пренебречь по сравнению с их кинетической энергией;
2. суммарный объем частиц газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда, в котором они находятся;
3. между частицами нет далекодействующих сил притяжения или отталкивания; соударения частиц между собой и со стенками сосуда абсолютно упруги;
4. время взаимодействия между частицами пренебрежимо мало по сравнению со средним временем между столкновениями.

Модель идеального газа

Уравнение Клапейрона–Менделеева

Возможно и другое определение: идеальным называется газ, уравнение состояния которого описывается соотношением (**Уравнение Клапейрона–Менделеева**)

$$pV = \nu RT \text{ или } pV = Nk_B T$$

(Постоянная Бóльцмана $k_B = 1,380\,648\,52(79) \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$).

(Универсальная газовая постоянная

$$R \approx 8,314\,4598(48) \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$R = k_B N_A$$

Теплоемкость

- **Теплоемкость системы** – отношение количества теплоты δQ , которое следует подвести к системе, чтобы увеличить ее температуру на бесконечно малую величину dT , к этому изменению температуры.

$$C_s = \frac{\delta Q}{dT}$$

- **Удельная теплоемкость**

$$\bar{C} = \frac{\delta Q}{mdT}$$

- **Молярная теплоемкость**

$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT}$$

Внутренняя энергия идеального газа

- Внутренняя энергия идеального газа легко рассчитывается с использованием **теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы**.
- В состоянии термодинамического равновесия кинетическая энергия молекулы, приходящаяся на каждую поступательную и вращательную степень свободы, одинакова и равна $k_B T/2$.
- Внутренняя энергия молекул идеального газа равна сумме энергий теплового движения (поступательного, вращательного и колебательного) всех молекул, энергия каждой из которых $E = ik_B T/2$, где $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + i_{\text{кол}}$ — число степеней свободы молекулы.

$$U = N \frac{ikT}{2} = \frac{M}{\mu} N_A \frac{ikT}{2} = \frac{M}{\mu} i \frac{RT}{2}$$

Теплоемкость

- Теплоемкость идеального газа в изохорическом процессе

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2}R$$

- Теплоемкость идеального газа в произвольном процессе

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = C_V + p \frac{dV}{dT}$$

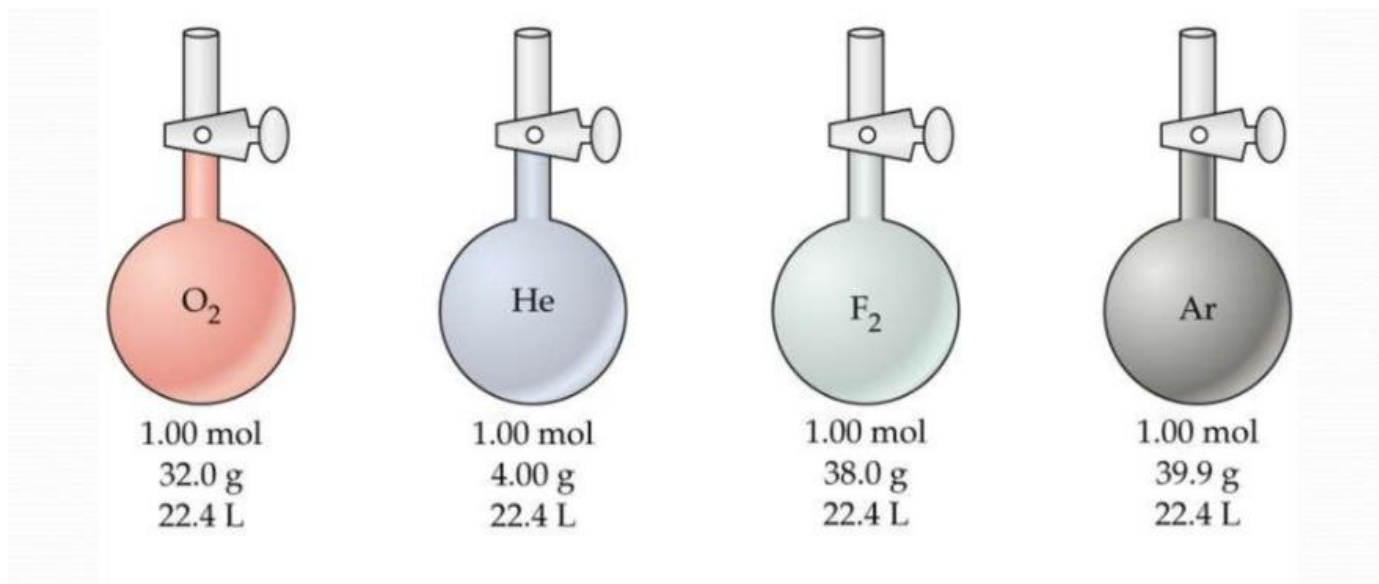
- Формула Майера $C_p = C_V + R$

Процессы в газах

- 1. Термодинамический процесс** – изменение состояния системы (хотя бы одного ее параметра состояния) со временем.
- 2. Равновесный процесс** – непрерывная последовательность равновесных состояний системы, которая может быть представлена на любой диаграмме (например, p - V , V - T , T - p и др.) в виде некоторой кривой процесса.
- 3. Обратимый процесс** – процесс перехода термодинамической системы из одного состояния в другое, который может протекать как в прямом, так и обратном направлении через те же промежуточные состояния.

Закон Авогадро

- **Закон Авогадро.** В равных объемах различных газов, находящихся при одинаковых температуре и давлении, содержатся одинаковые числа молекул (1881 г. А. Авогадро).



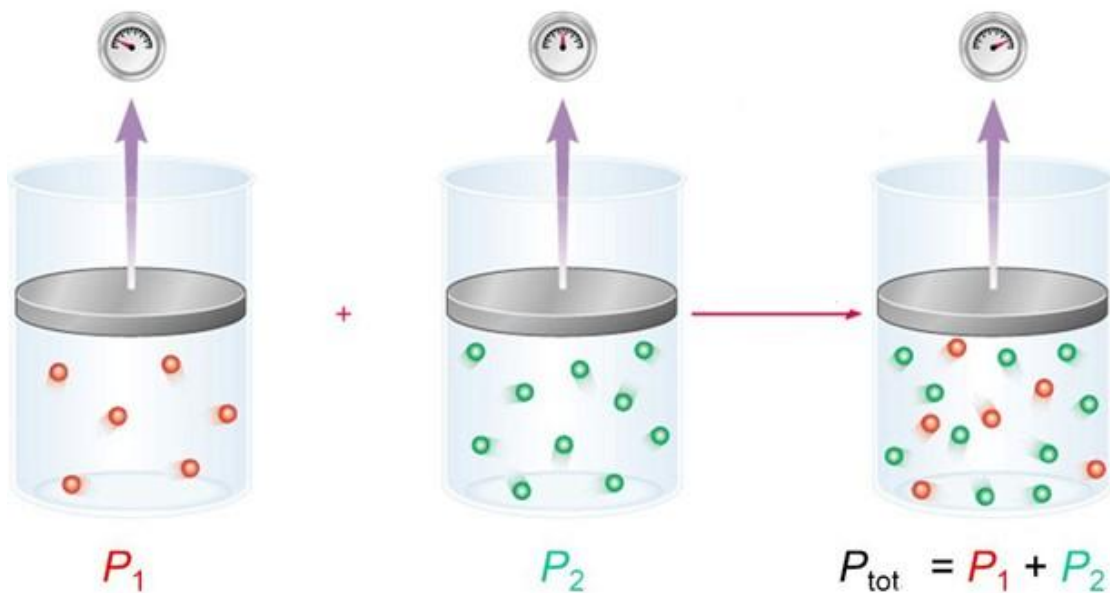
1) Один моль любого газа при одинаковых условиях занимает одинаковый объем. При нормальных условиях (273 К, 101,3 кПа) один моль частиц любого газа занимает молярный объем 22,4 л.

2) Молярная масса одного газа μ_1 равна произведению молярной массы другого газа μ_2 на относительную плотность газов: $\mu_1 = \mu_2 \rho_1 / \rho_2$

Закон Дальтона

Закон о суммарном давлении смеси газов

- Закон Дальтона.** В смеси газов, химически не реагирующих между собой, каждый компонент ведет себя независимо от других, то есть он сохраняет все свои физические свойства независимо от того, сколько других газов находится в смеси с ним (1801 г. Дж. Дальтон).



$$P_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n P_i$$

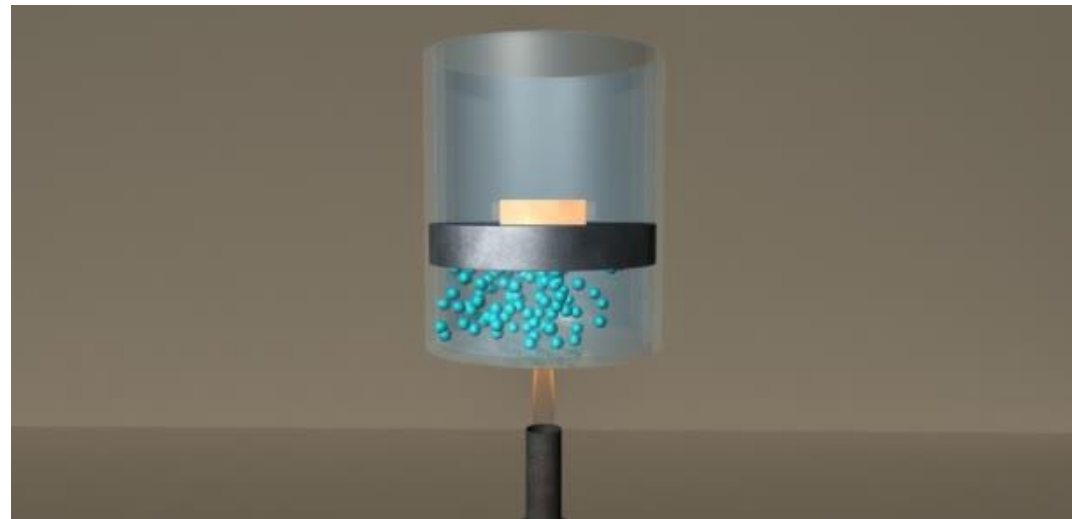
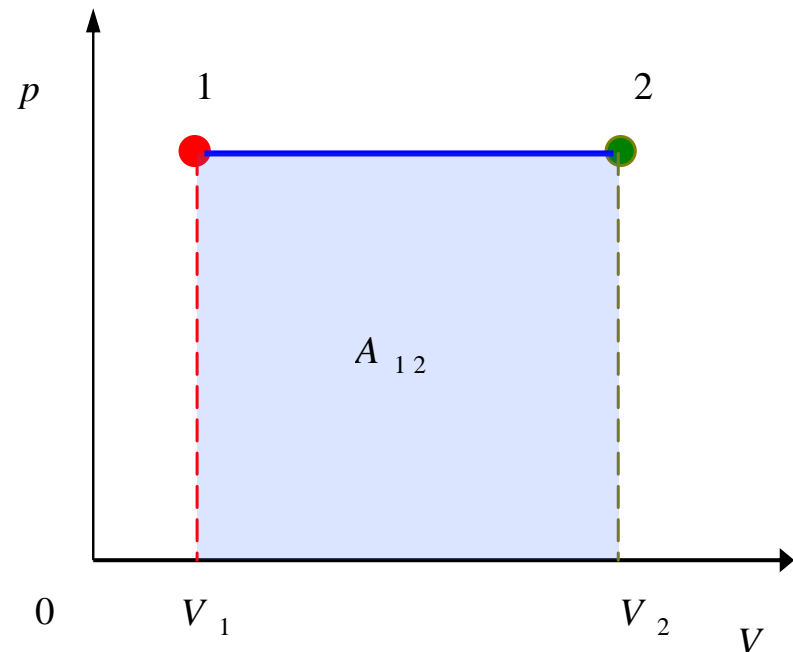
Процессы в идеальных газах

- **Уравнение процесса** – функциональная зависимость какого либо параметра системы при изменении другого параметра в ходе равновесного процесса.
- **Изобарический процесс** (*Закон Гей-Люссака*)
 $P = \text{const}$ (давление)
- **Изохорический процесс** (*Закон Шарля*)
 $V = \text{const}$ (объем)
- **Изотермический процесс** (*Закон Бойля–Мариотта*)
 $T = \text{const}$ (температура)

Элементарная механическая работа сил давления – это работа, совершаемая системой при бесконечно малом изменении объема dV против сил внешнего давления.

Изобарический процесс

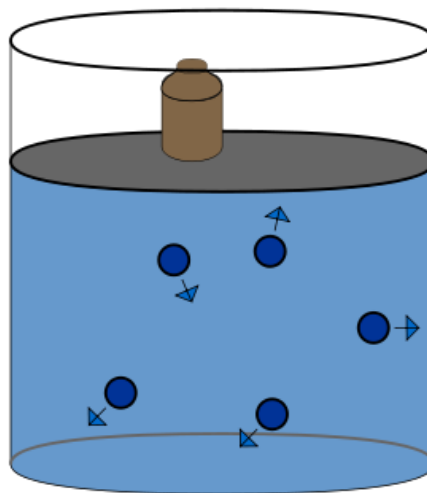
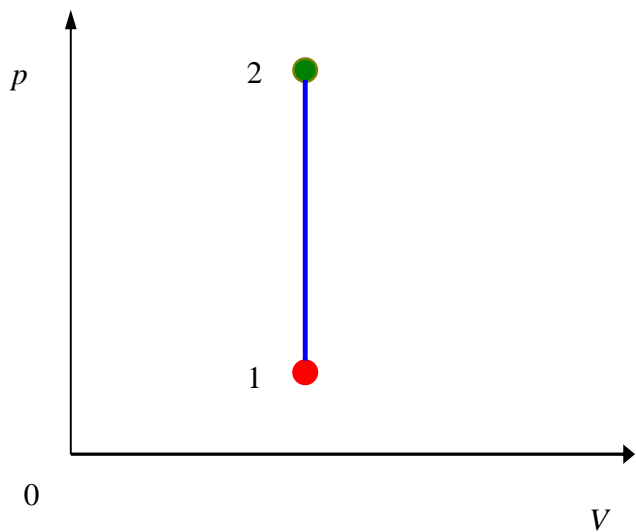
- **Изобарический процесс** (Закон Гей-Люссака)
 $P = \text{const}$ (давление)



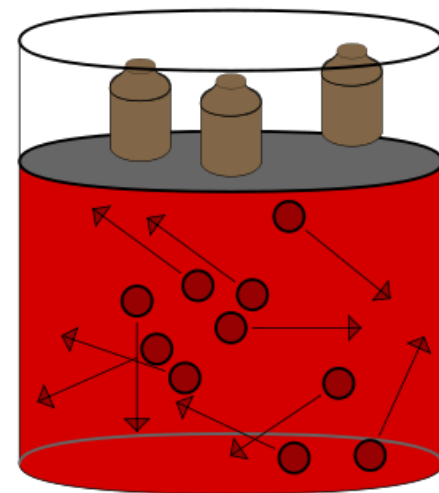
$$A_{12} = p_1 (V_2 - V_1)$$

Изохорический процесс

- Изохорический процесс (Закон Шарля)
 $V = \text{const}$ (объем)



$$T=T_0$$

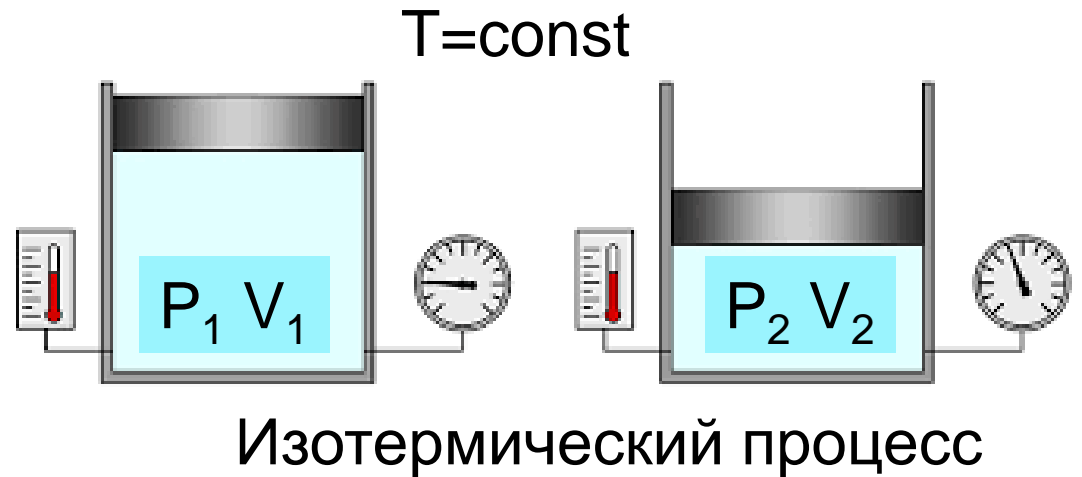
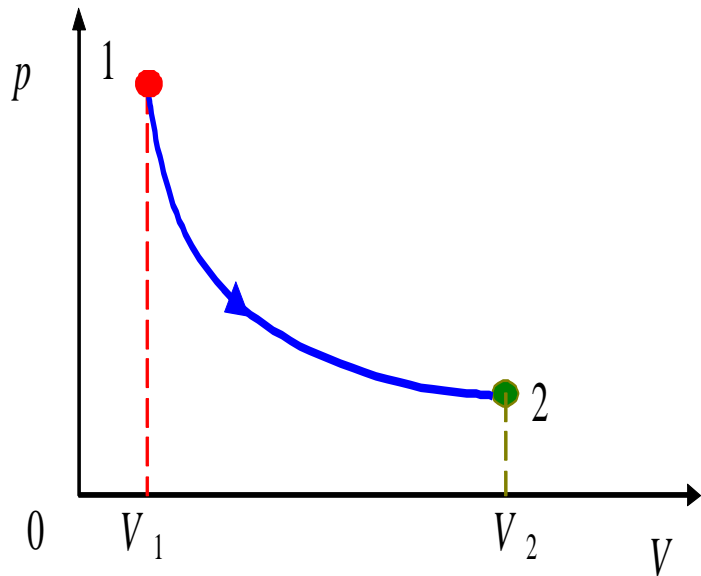


$$T=3T_0$$

$$A_{12}=0$$

Изотермический процесс

- Изотермический процесс** (*Закон Бойля–Мариотта*)
 $T = \text{const}$ (температура)

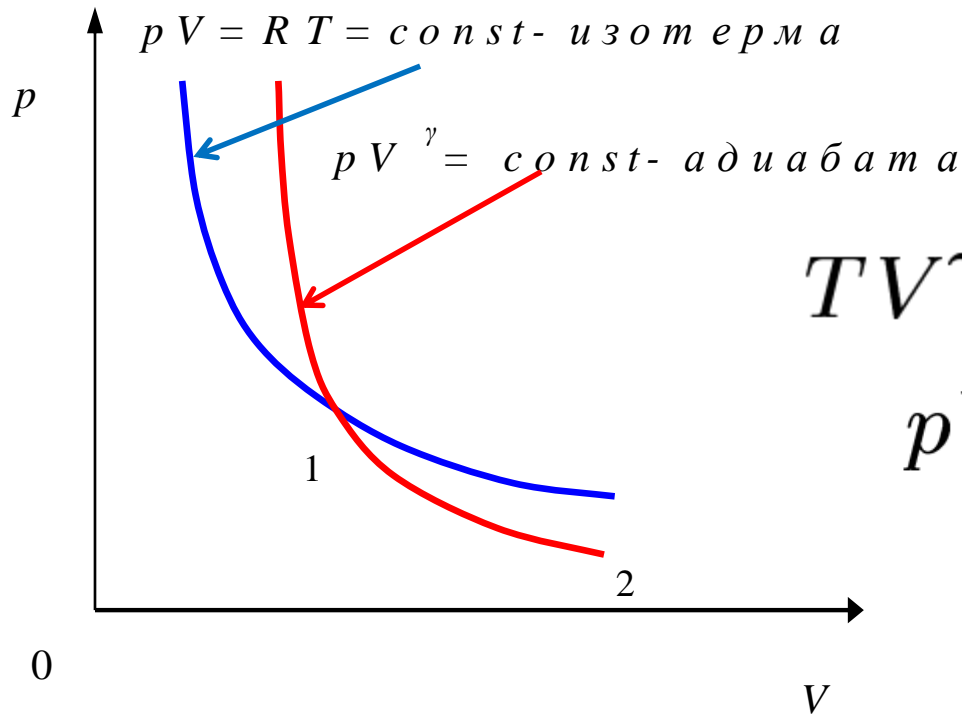


$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Адиабатический процесс

- Адиабатический процесс

$$Q = \text{const} \text{ (теплота)}$$



$$TV^{\gamma-1} = T_0V_0^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$pV^\gamma = p_0V_0^\gamma = \text{const}$$

- Работа

Показатели адиабаты для различных газов

Вещество	γ
Гелий (He)	1,660
Аргон (Ar)	1,670
Ксенон (Xe)	1,660
Водород (H ₂)	1,410
Азот (N ₂)	1,404
Кислород (O ₂)	1,400
Сухой воздух	1,400
Углекислый газ (CO ₂)	1,300
Водяной пар (H ₂ O)	1,330
Метан (CH ₄)	1,320

Политропический процесс

- **Политропический процесс** — это процесс, происходящий при постоянной теплоемкости $C = \text{const}$.

$$TV^{n-1} = T_0V_0^{n-1} = \text{const}$$

$$pV^n = p_0V_0^n = \text{const}$$

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}$$

Применение первого начала термодинамики
к неравновесному адиабатическому процессу
в идеальном газе
(«расширение в пустоту»).

