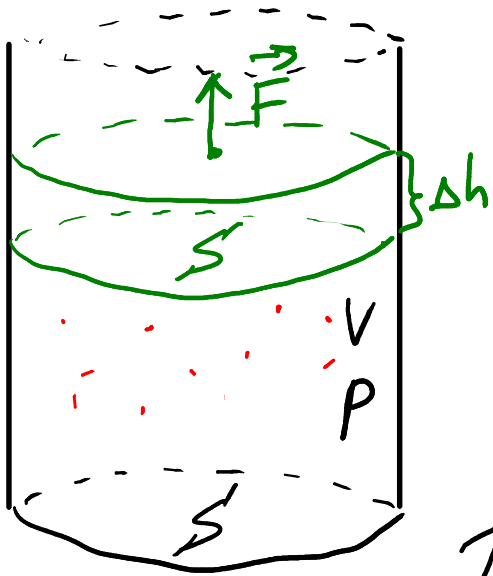


Глава 15. Первое начало термодинамики.

15.1. Работа газа.



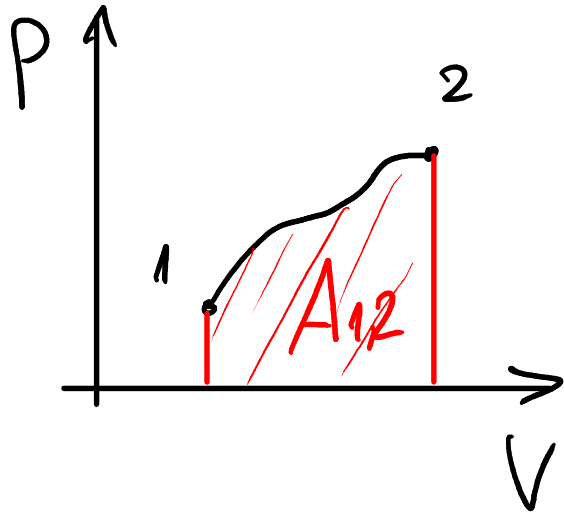
Газ в сосуде с поршнем
занимает объем V и находится
под давлением P .

Сила $F = P \cdot S$ действует на поршень.

Тогда элем. работа при перемещении поршня на Δh ;

$$\delta A = \vec{F} d\vec{z} = F dh = P \cdot \underbrace{S dh}_{=dV}$$

$$\delta A = p dV \quad / \quad \Rightarrow \text{элементарная работа газа}$$

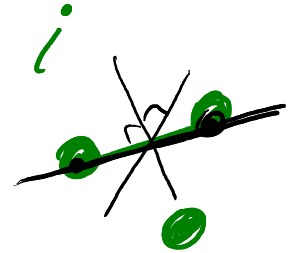


Для процесса $1 \rightarrow 2$ работа

$$A_{12} = \int_1^2 p dV$$

15.2. Гипотеза о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Степени свободы — число независимых координат, определяющих положение системы. (i)



1) (м.т.) — 3 координаты (x, y, z) \Rightarrow 3 поступательных степени свободы. $\nu_{\text{пос}} = 3$
Одноатомная молекула ИТ — м.т. $i = \underline{\nu_{\text{пос}} = 3}$

2) Жесткая двухатомная молекула.

$$N_{\text{пос}} = 3$$

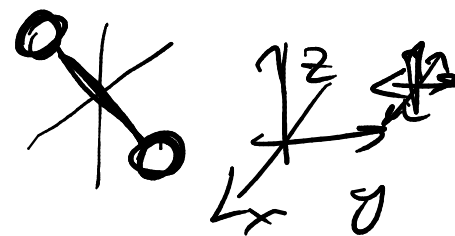
$$N_{\text{вращ}} = 2$$



2 независимые
оси вращения

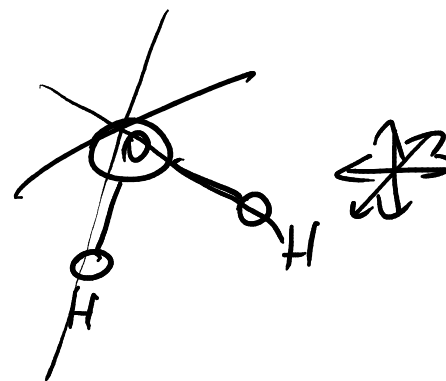
, т.к. вращение вокруг оси молекулы
не приводит к изменению положения системы.

$$i = N_{\text{пос}} + N_{\text{вр}} = 3 + 2 = 5$$

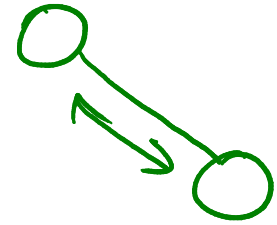


3) Жесткая многоатомная молекула.

$$i = N_{\text{пос}} + N_{\text{вр}} = 3 + 3 = 6$$



Если связь между атомами упругая,
то в связи возникает 2 колебательные
степени свободы



Они связаны с кин. и пот. энергией колебаний.

В общем
случае

$$i = N_{\text{пос}} + N_{\text{вр}} + 2 N_{\text{колеб}}$$

$N_{\text{колеб}}$ —
количество
связей между
атомами

⊖ Обычно (при $T \approx T_{\text{комн.}}$) колебательные
степени свободы "заморожены".

Т.е. их надо учитывать при высоких T ,

Т.е. $\langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT$ и $\nu_{\text{пост}} = 3 = i_{\text{пост}}$

Больцман

Гипотеза о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

На одну степень свободы приходится в среднем энергия $\frac{1}{2} kT$

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

Средняя энергия молекулы.

15.3. Внутренняя энергия.

Для молек. сист. внутренняя энергия U включает:

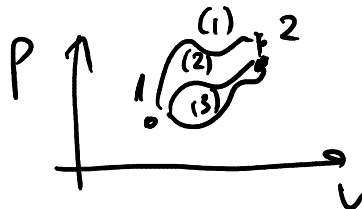
1) Суммарная кинетическая энергия (хаотического) движения молекул.

2) Потенциальная энергия взаимодействия всех молекул.

3) Внутренняя энергия самих молекул, атомов, ядер и т.д.

(P, V, T)

$U = U(P, V, T)$ — внутренняя энергия является функцией состояния.



$$\Delta U_{12}^{(1)} = \Delta U_{12}^{(3)} = \Delta U_{12}^{(2)}$$

$$\frac{dU}{\text{элемент. в. в. в.}}$$

Внутренняя энергия - величина аддитивная :

$$U = U_1 + U_2 + \dots + U_n, \text{ где } U_i - \text{внутренняя энергия } i^{\text{й}} \text{ части системы.}$$

Рассмотрим ИТ с i степенями свободы.

Тогда средняя энергия молекулы $\langle \epsilon \rangle = \frac{i}{2} kT +$ (из гипотезы о р.р.э.с.с.)

Для ν молей ИТ :

$$U = N \cdot \langle \epsilon \rangle = \frac{i}{2} \nu N_A kT + \nu U_0 = \nu \left(\frac{i}{2} RT + U_0 \right)$$

U_0 - внутренняя энергия самой молекулы

$$N = \nu N_A$$

$$\underline{U = \frac{i}{2} \nu RT + \nu U_0} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Внутренняя энергия} \\ \text{идеального газа} \end{array} \right.$$

Приращение внутренней энергии

$$\Delta U = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$$

Т.к.

$$U_0 = \text{const}$$

для обьёмных
участков

Ⓢ Засо полагают $U_0 = 0$

Т.к. U_0 связано с потенциальной энергией,

а последняя определена с точностью до const.

$$\underline{U = \frac{i}{2} \nu R T}$$

15.4. Первое начало термодинамика (ТД)

Внутр-энергию можно изменить 2-мя способами;

- 1) Теплопередача (нет перемещения макроскопич. тел.)
- 2) Работа газа (над газом внешних сил)
(есть перемещение макроск. тел.)

Количество теплоты, сообщенное молекулярной системе, идет на изменение внутренней энергии и совершение системой работы.

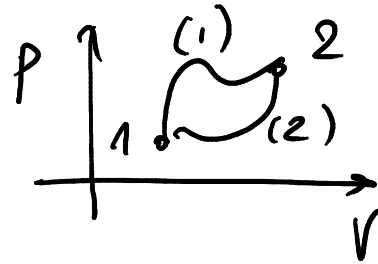
1^е начало ТД

$$Q = \Delta U + A$$

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

δQ - элементарное количество теплоты

Q - является функцией процесса



$$Q_{12}^{(1)} \neq Q_{12}^{(2)}$$

$Q > 0$ - теплота подводится к системе

$Q < 0$ - тепло отводится от системы

$A > 0$ - работа совершается системой над внешними телами.

$A < 0$ - работа совершается над системой внешними телами

$$\delta A = p \delta V; \quad \delta Q = \delta U + p \delta V \doteq \frac{i}{2} \delta R \delta T + p \delta V$$

15.5. Теплоемкость

Теплоемкость — количество теплоты, которое необходимо сообщить системе для изменения температуры системы на 1 градус.

$$C = \frac{\delta Q}{dT} ; \Rightarrow C \text{ является (как и } Q) \text{ функцией процесса.}$$

Удельная теплоемкость
(Теплоемкость единицы массы системы)

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT} \quad [c] = \frac{Дж}{кг \cdot К}$$

Молярная теплоемкость
(Теплоемк. одной моля)

$$C^* = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT} \quad [C^*] = \frac{Дж}{моль \cdot К}$$

$$\underline{c = C/M}$$

Особое значение имеет теплоемкость при $p = \text{const}$ и $V = \text{const}$

$V = \text{const}$. Изохорный процесс. Найдем $C = C_V$ (мольная)

$$C_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V ; \quad \text{1}^{\text{е}} \text{ НТД} : \delta Q = \delta U + \delta A ;$$

$$\delta A = p \delta V = 0 \text{ , т.к. } V = \text{const}$$

$$\delta Q = \delta U = \frac{i}{2} \nu R dT$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{i}{2} \frac{\cancel{\nu R dT}}{\cancel{dT}}$$

$$\boxed{C_V = \frac{i}{2} R} \quad / \quad C_V = \frac{i}{2} \frac{R}{M}$$

Часто выражают $dU = \nu C_V dT$.

$P = \text{const}$. Изобарный процесс. Найдем $C = C_P = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$

из 1-го ТЗ: $\delta Q = dU + \delta A = \frac{i}{2} \nu R dT + \underline{P dV}$.

УМК: $PV = \nu RT$; $\Rightarrow P dV = \nu R dT$

$$\Rightarrow C_P = \frac{1}{\nu} \frac{\frac{i}{2} \nu R dT + \nu R dT}{dT} \Rightarrow \underline{C_P = \frac{i+2}{2} R} \quad \left| \quad C_P = \frac{i+2}{2} \frac{R}{M} \right.$$

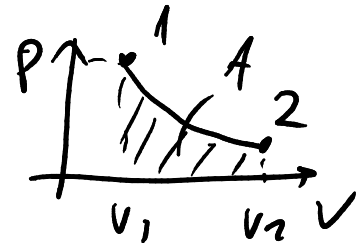
Требуется, что $C_P = C_V + R$ / Закон Майера.

15.5. Изопроцесст.

Изотермический. $T = \text{const}$. Ур. сост. $pV = \text{const}$;

$$C = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT} = \underline{\infty}. \text{ Теплоемкость}$$

Работа $A = \underline{\nu R T \ln \frac{V_2}{V_1}}$



Изохорный. $V = \text{const}$. Ур. сост. $\frac{p}{T} = \text{const}$

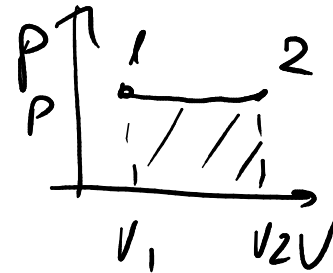
Теплоемкость. $C_V = \underline{\frac{i}{2} R}$.

Работа $A = \underline{0}$.

Изобарный. $p = \text{const}$. $\gamma = \text{const}$. $\frac{V}{T} = \text{const}$

Теплоемкость $C_p = \frac{i+2}{2} R$.

Работа $A = p \Delta V = p(V_2 - V_1)$.



Адиабатный процесс. - процесс без теплообмена с окружающей средой.

$$dQ = 0$$

Найдем γ .

$$1^{\text{e}} \text{HTI} \Delta: \delta Q = 0 = dU + \delta A = \frac{i}{2} \partial R dT + p dV$$

$$\text{YMK: } pV = \partial R T \Rightarrow p dV + V dp = \partial R dT$$

$\text{U}_3 \delta = \text{внесение } \sigma, dT$

$$\Rightarrow \frac{i}{2} (p dV + V dp) + p dV = 0; \Rightarrow \left(\frac{i}{2}\right) V dp + \left(\frac{i+2}{2}\right) p dV = 0$$

$$R: C_v \cdot V dp + C_p \cdot p dV;$$

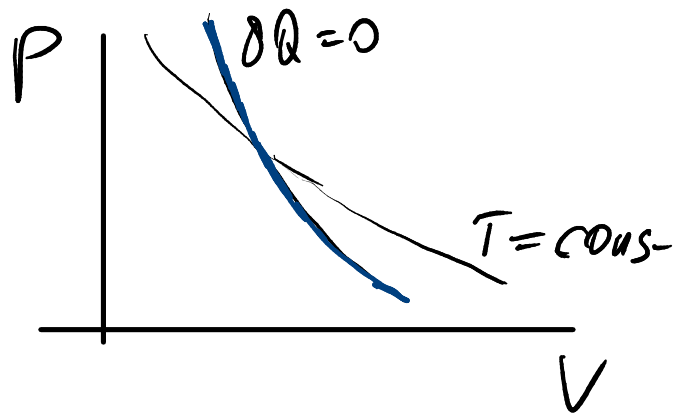
Введем $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$

$$\Rightarrow V dp + \gamma p dV = 0$$

$$\int \frac{dp}{p} = - \int \frac{\gamma dV}{V}$$

$$\Rightarrow \ln p = - \gamma \ln V + \underline{\text{const}'}$$

$$\ln(pV^\gamma) = \text{const}' \Rightarrow$$



$$pV^\gamma = \text{const} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Уравнение} \\ \text{состояния} \\ \text{адиабатического} \\ \text{процесса} \end{array} \right.$$

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

$$\gamma = \frac{i+2}{2} = \frac{C_p}{C_v} \quad \text{— показатель адиабаты}$$

Работа при адиабатном процессе:

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right)$$

Теплота $Q = \int \frac{\delta Q}{T} = 0$

Полипроцессный процесс. Ур. сост. $pV^n = \text{const}$

$$| C = \text{const} |$$

n - показатель полипроцесса.

Все изопроцессы - полипроцессные.

Работу - вынести

для $T = \text{const}$

$p = \text{const}$

$V = \text{const}$

адиабат.