

Первый закон термодинамики

Лекция 2

Уравнение состояния идеального газа

- ▶ Функцию вида $F(p, v, T) = 0$ называют **уравнением состояния**.
- ▶ Представим давление для идеального газа $p = nmw^2/3$ (n – объемная концентрация молекул; m , w – масса и средняя квадратичная скорость молекулы) в форме:

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m \overline{w^2}}{2} \quad \times V \quad \Rightarrow \quad pV = \frac{2}{3} N \frac{m \overline{w^2}}{2} \quad (1)$$

где $N = nV$ – число молекул в объеме V .

- ▶ Основной постулат кинетической теории для ИГ:

$$\frac{mw^2}{2} = aT \quad (2)$$

где T – термодинамическая температура, a – коэффициент пропорциональности, одинаковый для всех газов.

Уравнение состояния идеального газа

- ▶ Совместим (1) и (2):

$$pV = \frac{2}{3} NaT \quad (3)$$

- ▶ (3) – основное в кинетической теории газов.

- ▶ **Основные газовые законы.**

- ▶ *Закон Бойля-Мариотта.* При $T = \text{const}$ и $a = \text{const}$ из (3) и для данного количества вещества $N = \text{const}$, получим:

и для 1 кг газа:

$$pV = \text{const} \quad (4)$$

$$pv = \text{const} \quad (5)$$

- ▶ *Закон Гей-Люссака.* При $p = \text{const}$ из (3) получим:

и для 1 кг газа:

$$V/T = \text{const} \quad (6)$$

$$v/T = \text{const} \quad (7)$$

Уравнение состояния идеального газа

- ▶ Представим уравнение (6) в форме:

$$V/T = V_0/T_0 \quad \text{или} \quad V/V_0 = T/T_0$$

где T_0 , V_0 – температура и объем, соответствующие 0°C .

- ▶ Преобразуем последнее выражение в форме:

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{T - T_0}{T_0} \quad \text{или} \quad \frac{V - V_0}{V_0(T - T_0)} = \frac{1}{T_0}$$

- ▶ Левая часть соотношения – коэффициент объемного расширения газов при постоянном давлении (α). Опытами установлено, что для газов, близких к ИГ, $\alpha = 1/273,15$, поэтому $T_0 = 273,15$.

Уравнение состояния идеального газа

- ▶ *Закон Авогадро.* При одинаковых давлениях p и температурах T в равных объемах различных газов содержится одинаковое количество молекул (3). Из закона Авогадро следует, что плотности газов $\rho = 1/v$, находящихся при одинаковых p и T , прямо пропорциональны их молярным массам μ :

$$\rho_1/\rho_2 = \mu_1/\mu_2 \quad (8)$$

- ▶ Молярной массой газа (вещества) μ называют отношение массы m к количеству вещества ν :

$$\mu = m/\nu \quad [\text{кг/моль}] \quad (9)$$

Уравнение состояния идеального газа

- ▶ **Уравнение состояния.**

- ▶ Для объема количества вещества идеального газа 1 моль уравнение (3) примет вид:

$$p\tilde{V} = \frac{2}{3} \tilde{N} \alpha T \quad (10)$$

где \tilde{V} – молярный объем газа; \tilde{N} – число молекул в количестве вещества газа 1 моль.

- ▶ Обозначим постоянные величины $\frac{2}{3} \tilde{N} \alpha$ в уравнении через R_y и получим:

$$p\tilde{V} = R_y T \quad (11)$$

- ▶ Величина R_y , одинаковая для всех газов, называется **универсальная газовая постоянная**. Получено уравнение состояния ИГ (11), отнесенное к количеству вещества 1 моль.

Уравнение состояния идеального газа

- ▶ Универсальная газовая постоянная представляет собой работу, совершаемую 1 молем ИГ при изменении его температуры на 1 градус в термодинамическом процессе при постоянном давлении. Для нормальных физических условий:

$$R_y = p\tilde{V}^0/T = 101325 \cdot 10^{-3} / 273 = 8,314 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \quad (12)$$

- ▶ Уравнение состояния, отнесенное к массе газа 1 кг:

$$p \frac{\tilde{V}^0}{\mu} = \frac{R_y}{\mu} T$$

учитывая, что $\tilde{V}^0/\mu = v$ и $R_y/\mu = R$, получим:

$$pv = RT \quad (13)$$

$R = R_y/\mu = 8,314/\mu$ – удельная газовая постоянная.

Уравнение состояния идеального газа

- ▶ Уравнение состояния, отнесенное к произвольной массе m газа:

$$pvm = mRT \quad (vm = V) \Rightarrow \quad pV = mRT \quad (14)$$

- ▶ **Газовые смеси.**
- ▶ Смеси задают массовыми, объемными и молярными долями компонентов.
- ▶ **Массовой долей** компонента g_i называют отношение массы газа m_i к массе всей смеси $m_{\text{см}}$:

$$g_i = \frac{m_i}{m_{\text{см}}} \quad m_{\text{см}} = \sum_{i=1}^N m_i \quad g = \sum_{i=1}^N g_i = 1$$

- ▶ **Объемной долей** компонента r_i называют отношение парциального объема газа V_i , входящего в смесь, к объему всей смеси $V_{\text{см}}$, т.е.:

$$r_i = \frac{V_i}{V_{\text{см}}}$$

Уравнение состояния идеального газа

- ▶ **Молярной долей** компонента x_i называют отношение количества вещества каждого газа ν_i к количеству вещества смеси газов $\nu_{\text{см}}$; молярную долю $\nu_i/\nu_{\text{см}}$ можно свести к объемной ($\mu_i = m_i/\nu_i$, $\mu_{\text{см}} = m_{\text{см}}/\nu_{\text{см}}$):

$$\frac{\nu_i}{\nu_{\text{см}}} = \frac{m_i \mu_{\text{см}}}{m_{\text{см}} \mu_i} = \frac{\rho_i V_i \mu_{\text{см}}}{\rho_{\text{см}} V_{\text{см}} \mu_i} \quad (\rho_i/\rho_{\text{см}} = \mu_i/\mu_{\text{см}}) \Rightarrow \nu_i/\nu_{\text{см}} = V_i/V_{\text{см}} = r_i$$

- ▶ **Реальные газы.**
- ▶ Для реальных газов предложены уравнения, которые учитывают как силы взаимодействия между молекулами, так и их объем. Рассмотрим уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (15)$$

a , b – постоянные величины для данного газа, определяемые экспериментально.

Уравнение состояния идеального газа

- ▶ Сопоставим уравнения идеального и реального газов:

$$p = \frac{RT}{v} \tag{16}$$
$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

видно, что поправка на объем молекул (b) обуславливает более высокое давление в реальном газе по сравнению с идеальным, а поправка на силы взаимодействия (a/v^2) – более низкое.

Первый закон термодинамики

- ▶ *Теплота и работа не являются видами энергии, а являются формами переноса внутренней энергии.*
- ▶ Первый закон термодинамики является законом сохранения и взаимного превращения различных видов энергии. Каждая термодинамическая система обладает внутренней энергией.
- ▶ **Внутренняя энергия системы (U , Дж)** – это тепловая энергия всех микрочастиц. Ее можно представить как сумму кинетической и потенциальной (межмолекулярное взаимодействие) энергии микрочастиц (атомов, молекул).
- ▶ **Удельная внутренняя энергия (u , Дж/кг)** – является функцией состояния термодинамической системы и зависит от температуры, давления и удельного объема. Внутренняя энергия ИГ определяется только кинетической энергией и зависит только от температуры.

Первый закон термодинамики

- ▶ **Уравнение первого закона термодинамики.**
- ▶ Вся подводимая к рабочему телу теплота расходуется на изменение внутренней энергии и на совершение работы:

$$Q = U_2 - U_1 + W \quad (17)$$

$$q = u_2 - u_1 + w$$

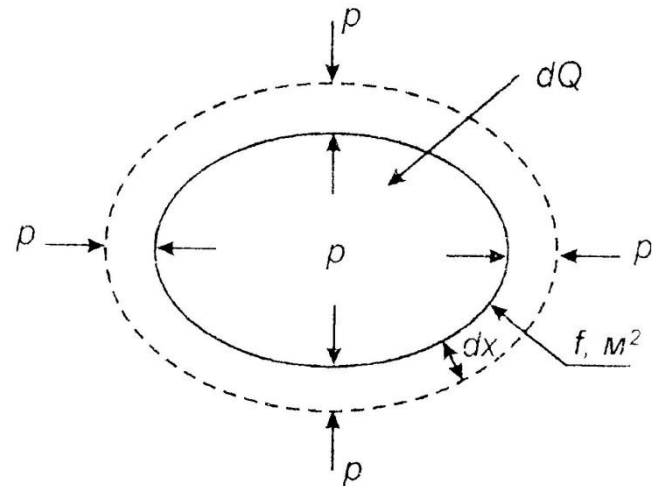
где W – работа изменения объема.

- ▶ При нагревании газы расширяются и совершают работу. При этом давление внутри системы и снаружи одинаково и равно p (рис.):

$$dW = pdV$$

$$dV = f dx \text{ - изменение объема}$$

f – площадь поверхности

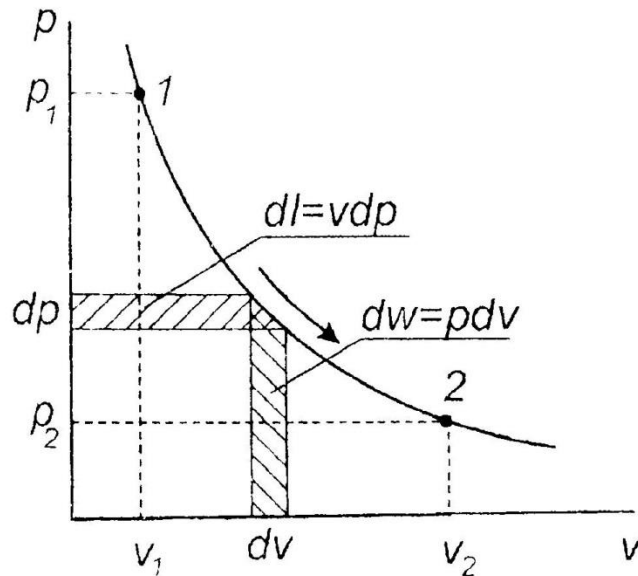


Первый закон термодинамики

- ▶ В интегральной форме на 1 кг газа работа изменения объема определяется по формуле:

$$w = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

- ▶ В p - v -диаграмме w характеризуется площадью v_1 -1-2- v_2 (рис.).



Рабочая диаграмма процесса расширения газа

Первый закон термодинамики

▶ Энтальпия

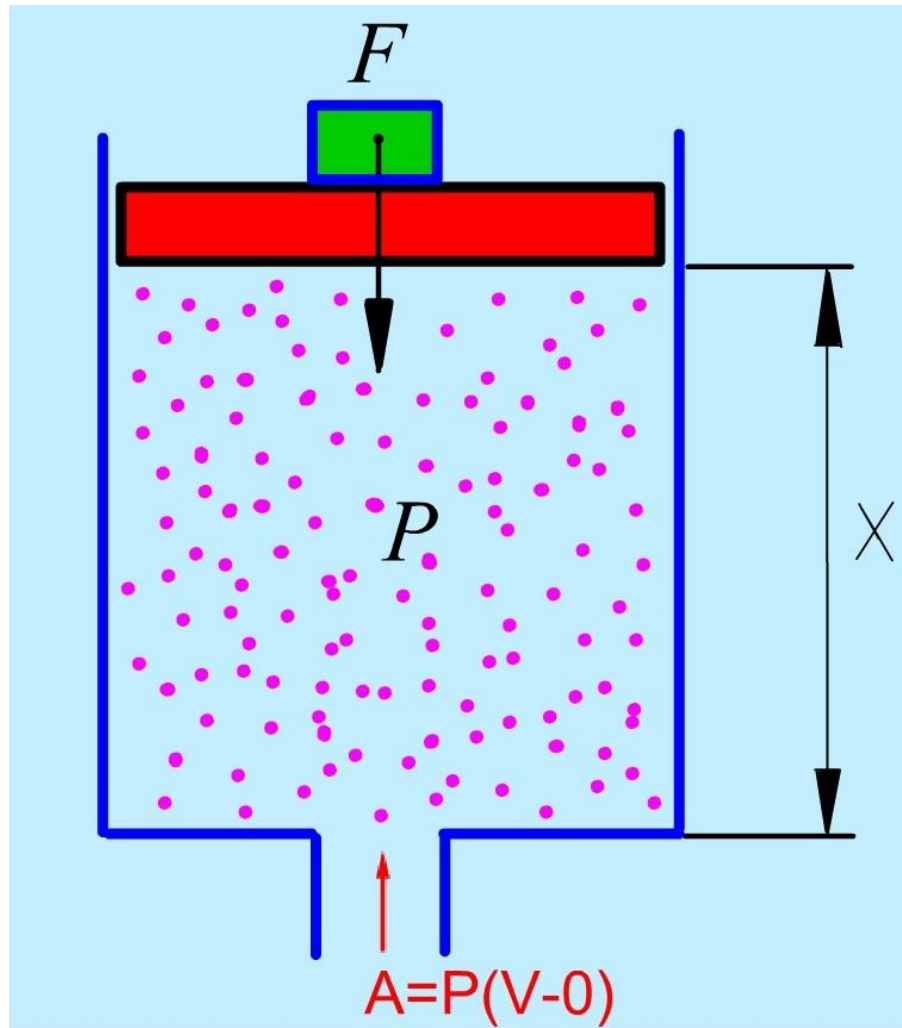
Многие термодинамические расчеты облегчаются при использовании аддитивных свойств термодинамических тел, называемых энергетическими или калорическими параметрами состояния (функции состояния, получаемые расчетным путем). Такое название эти параметры состояния получили потому, что в их размерностях присутствует единица энергии [Дж] или [ккал].

Запишем выражение первого закона термодинамики (17), в дифференциальном виде:

$$\begin{aligned}dq &= du + dw = du + d(pv) - vdp = \\ &= d(u + pv) - vdp\end{aligned}\quad (18)$$

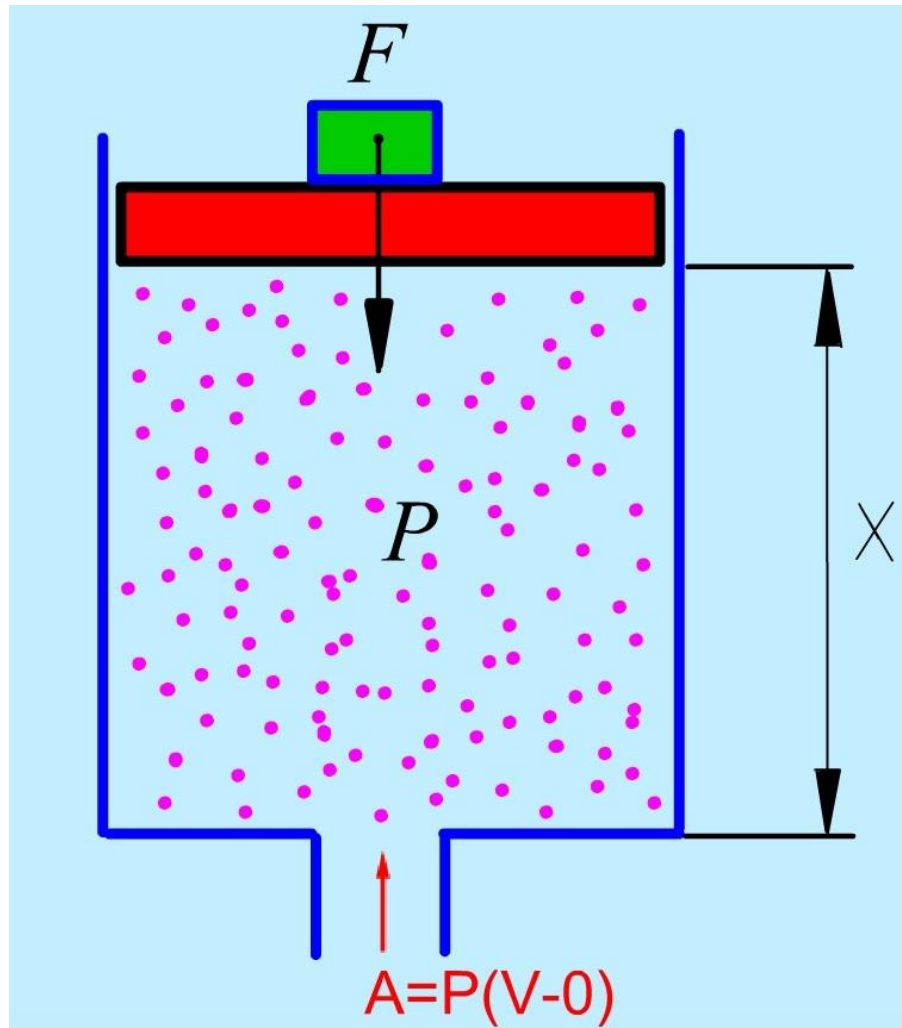
В равенстве (18) сумма $(u+pv)$ является функцией состояния или энергетическим параметром состояния, ее назвали энтальпией и обозначили буквой h [Дж/кг], в переводе с греческого энтальпия – нагреваю, параметр ввел в 1909 г. Г.Камерлинг-Оннесом.

Первый закон термодинамики



Энтальпия имеет определенный физический смысл. Прокомментируем физический смысл энтальпии с помощью рисунка. В цилиндре с поршнем находится газ при давлении P . Давление газа на поршень уравнивается внешним силовым воздействием F , т.е. система находится в равновесном состоянии.

Первый закон термодинамики



Энергию газа такой системы можно представить в виде суммы двух энергий: внутренней энергии газа U и потенциальной энергии газа, которая характеризуется работой внешних сил, уравнивающих давление газа, затраченных на заполнение газом данного объема.

Первый закон термодинамики

Получение потенциальной энергии газом может быть проиллюстрировано в виде работы внешних сил, затраченной на перемещение поршня в цилиндре, в случае заполнения его газом при постоянном давлении от нулевого объема $V = 0$ до объема V . Поскольку при заполнении газом цилиндра над газом со стороны окружающей среды была совершена работа, то энергия газа увеличилась на величину этой работы. Это потенциальная энергия давления газа, которая рассчитывается как произведение внешней силы F на перемещение поршня x или как произведение давления газа на изменение его объема от 0 до V

$$F \cdot x = p(V - 0) = pV$$

Первый закон термодинамики

В итоге получили, что полная энергия такой системы есть сумма $U + PV$, а это и есть энтальпия $H = U + PV$. Таким образом, энтальпия есть полная энергия расширенной системы, представляющая сумму внутренней энергии и внешней – потенциальной энергии давления.

Как и любой параметр состояния, энтальпия может быть определена любой парой независимых параметров состояния.

Используя понятие энтальпии, первый закон термодинамики можно записать в виде

$$dq = dh + vdp \quad (19)$$

Или, для полного объема

$$dQ = dH + Vdp \quad (20)$$