

Вътрешна енергия. Първи принцип на термодинамиката. Работа при някои изопроцеси. Топлинен капацитет. Моларни топлинни капацитети при газове.

Уравнение на Майер

Вътрешна енергия. Първи принцип на термодинамиката

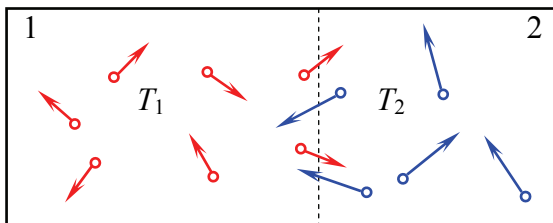
Ние получихме пълната енергия на молекулите на идеалния газ като сума от кинетичните енергии на отделните молекули ($E=E_k$), тъй като за него пренебрегваме потенциалната енергия на взаимодействие на молекулите и вътрешния им строеж (считаме ги за материални точки). Ако искаме да пресметнем пълната енергия на молекулите на реална термодинамична система, трябва да отчетем още и потенциална енергия E_p на взаимодействие между тях. Така пълната енергия на всички частици, изграждащи дадено тяло, е сума от кинетичните енергии на топлинното им движение и потенциалните им енергии на взаимодействие. Тази енергия наричаме вътрешна енергия U на тялото:

$$(1) U = E_k + E_p.$$

Ако към тази енергия прибавим механичната енергия на тялото като цялостен обект, т.е. кинетичната енергия на тялото при постъпателно и въртливо движение и потенциалната му енергия (гравитационна, електрична) на взаимодействие с други тела ще получим пълната енергия E на тялото.

Вътрешната енергия (както и другите видове енергия) е еднозначна характеристика на състоянието на системата (тялото), т.е. тя не зависи от начина, по който системата е достигнала до това състояние. При различните термодинамични процеси вътрешната енергия на системата може да се променя. Както казахме и в механиката, ние винаги се интересуваме от промяната на енергията, а не от конкретната ѝ стойност (7 въпрос).

Ако приложим определението за вътрешна енергия (1) за идеален газ, ще видим, че неговата вътрешна енергия наистина се дава само от кинетичната енергия на постъпателно движение на молекулите му. Видяхме, че тази енергия зависи само от температурата (16 въпрос) т.е. вътрешната енергия на идеалния газ също зависи само от температурата (за система с постоянен брой частици).



фиг. 1

Нека да видим по какви начини може да се променя вътрешната енергия на една термодинамична система (идеален газ). Ако поставим в контакт две системи 1 и 2 (фиг. 1) с температури T_1 и $T_2 > T_1$, в началния момент молекулите на система 2 се движат по-бързо от молекулите на система 1 и при ударите между молекули от двете системи, тези от 1 ще се ускоряват, а тези от 2 ще се забавят. Това означава, че температурата и вътрешната енергия на

система 1 ще се увеличават, а на система 2 – ще намаляват. Процесът на предаване на кинетична енергия от молекулите на една система на молекулите в друга система се нарича топлообмен, а енергията, която се предава между системите по този начин – количество топлина Q . Процесът на топлообмен протича до изравняване на температурите на двете системи, тъй като тогава всички молекули на обединената система ще се движат с еднакви скорости и няма да ги променят при удар с другите молекули. Следователно, можем да променим вътрешната енергия на една система чрез топлообмен – ако предадем на системата количество топлина ($Q > 0$), нейната вътрешна енергия се увеличава, а ако отнемем количество топлина ($Q < 0$) вътрешната ѝ енергия намалява.

Другият начин за промяна на вътрешната енергия (както и на всяка друга енергия) е чрез извършване на механична работа A . Знаем (7 въпрос), че работата е мярка за промяна на енергията на една система. От определението за работа (7 въпрос) знаем, че за да се извършва работа, трябва да действа сила и да има преместване на тялото или на части от него. В термодинамиката не се интересуваме от преместването на тялото като цяло, тъй като това променя общата му енергия, но не и вътрешната. Работата, която може да доведе до промяна на вътрешната енергия на системата е свързана с деформация т.е. промяна на обема на термодинамичната система. Ако действаме на една система с външна сила и извършваме положителна работа върху нея ($A > 0$), вътрешната ѝ енергия се увеличава за сметка на работата, която е извършила силата. Ако самата система върши работа срещу външните сили ($A < 0$), тя извършва тази работа за сметка на вътрешната си енергия (ако не получава допълнителна енергия отвън) и следователно вътрешната ѝ енергия намалява.

Стигнахме до извода, че можем да променим вътрешната енергия на една термодинамична система по два начина – чрез предаване (или отнемане) на количество топлина и чрез извършване на механична работа (върху системата или от нея). Ако при един термодинамичен процес предадем на системата

някакво малко количество топлина dQ и извършим над нея положителна работа dA' чрез действие на външна сила върху нея, промяната на вътрешната ѝ енергия ще бъде:

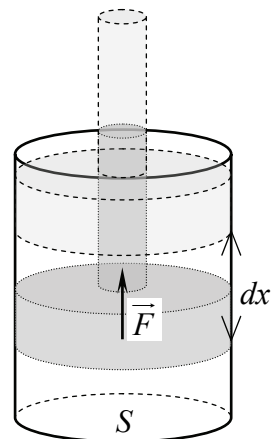
$$(2) dU = dQ + dA'$$

Това равенство изразява законът за запазване на енергията за този процес. Тъй като работата dA , която извършва самата система срещу външната сила е същата по големина, както dA' , но с обратен знак ($dA = -dA'$), по-често (2) се записва като:

$$(3) dQ = dU + dA$$

и се нарича първи принцип на термодинамиката – **количеството топлина, предадено на една термодинамична система, се изразходва за повишаване на вътрешната ѝ енергия и за извършване на работа срещу външните сили.**

Показахме, че работата, която извършват външните сили (а следователно и работата на системата срещу външните сили) е свързана с промяна на обема на системата. Нека да пресметнем тази работа. Разглеждаме съд с подвижно бутало, което може да се движи без триене (фиг. 2). Под буталото, с площ S , има определено количество газ и силата на тежестта на буталото се уравнишава от силата (обусловена от налягането на газа), с която газът му действа. Ако предадем количество топлина dQ на газа ще повишим вътрешната му енергия и температурата т.е. скоростта на движение на молекулите. Поради това ще се повиши налягането на газа, а оттам и силата \vec{F} , с която действа на буталото – газът ще се разшири. Тъй като газът е преместил буталото на разстояние dx , той е извършил работа:



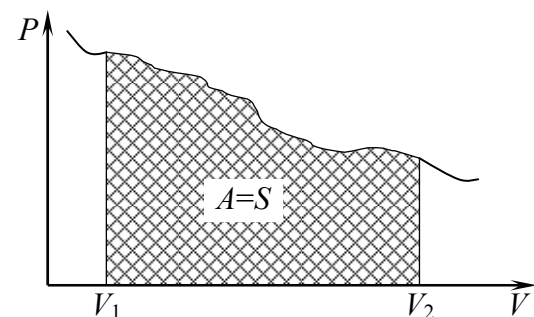
фиг. 2

$$(4) dA = \vec{F} \cdot \vec{dx} = PSdx = PdV.$$

Виждаме, че когато газът се разширява, извършва положителна работа ($dA > 0$), защото \vec{F} и \vec{dx} са еднопосочни ($dV > 0$). При свиване на газа (намаляване на обема), извършената работа $dA < 0$ ($dV < 0$). Като използваме израза (4) за работата, можем да запишем първият принцип на термодинамиката (3) и във вида:

$$(5) dQ = dU + PdV.$$

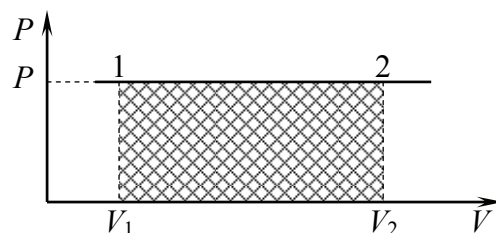
Работа при някои изопроцеси



фиг. 3

ординатната – налягането P . При такова графично представяне на процеса (фиг. 3), работата, извършена от газа, е равна на площта под графиката, също както в механиката (7 въпрос). Ще покажем това първо за най-простият случай, в който се извършва работа –

Ще използваме (4) за да пресметнем работата, която извършва газът срещу външните сили в някои от най-важните термодинамични процеси – изобарен, изохорен и изотермен. Преди всичко ще отбележим сходния вид на формулите за работа при механичните и термодинамичните процеси – виждаме, че налягането играе ролята на силата, а обема – на координатата ($Fdx \rightarrow PdV$). Затова е удобно графичното представяне на процесите в т.нар. **P-V** диаграма – по абсцисната ос е обемът V , а по



фиг. 4

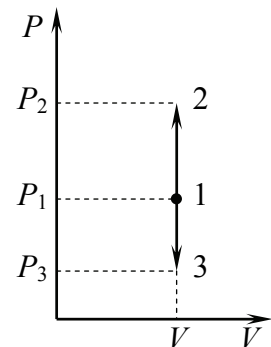
за **изобарния процес** (фиг. 4). Ако газът се разширява при постоянно налягане P от състояние 1 с обем V_1 до състояние 2 с обем V_2 , графиката е права линия, успоредна на абсцисната ос, а извършената работа (4) ще бъде:

$$dA = PdV$$

$$A = \int_1^2 dA = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = PV \Big|_{V_1}^{V_2} = P(V_2 - V_1),$$

тъй като налягането $P = \text{const}$. Виждаме, че това действительно е площта на правоъгълника, заключен между графиката на процеса и абсцисната ос, между състоянията 1 и 2.

При **изохорния процес** (фиг. 5) обемът V не се променя ($dV = 0$), следователно (4) не се върши работа от газа. Графиката на процеса е права, успоредна на



фиг. 5

ординатната ос, т.е. площта под нея е нула и работата:

$$dA = PdV = 0 \Rightarrow A = 0$$

също е нула. Процесът 1–2 се извършва при повишаване на температурата на газа, а 1–3 – при нейното понижаване (основно уравнение на молекулно-кинетичната теория на идеалния газ, 16 въпрос, $PV=NkT$, $V=\text{const}$, $P\sim T$).

Графиката на изотермния процес от състояние 1 до състояние 2 в P–V диаграма (фиг. 6) е хипербола (закон на Бойл – Мариот, 16 въпрос, $T=\text{const}$, $PV=\text{const}$, $P\sim 1/V$). Работата A също е площта под графиката, между V_1 и V_2 :

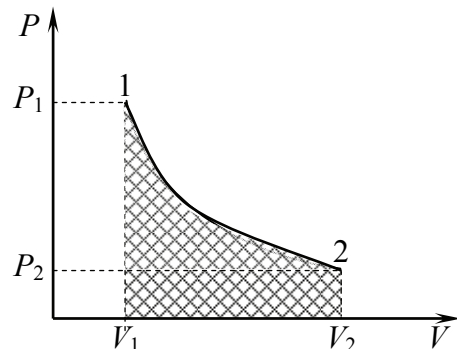
$$dA = PdV$$

$$A = \int_1^2 dA = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

$$PV = \frac{m}{\mu} RT \Rightarrow P = \frac{m}{\mu} RT \frac{1}{V}$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} RT \frac{1}{V} dV = \frac{m}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

За изразяването на налягането като функция на обема сме използвали закона на Клапейрон – Менделеев (16 въпрос) и сме изнесли константите m , μ , R и T пред интеграла.



фиг. 6

Топлинен капацитет. Моларни топлинни капацитети при газове. Уравнение на Майер

Когато нагряваме (охлаждаме) едно тяло ние му предаваме (отнемаме) някакво количество топлина и то повишава (намалява) температурата си. Различни тела могат да повишат температурата си с различна стойност при приемане на еднакво количество топлина. Величината, която показва какво количество топлина трябва да предадем на едно тяло за да се повиши температурата му с 1 К, се нарича топлинен капацитет C :

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

и се измерва в единици [J/K]. В много случаи е по-удобно да използваме величина, която зависи само от веществото, от което е направено тялото. Такава величина е специфичният топлинен капацитет c – количеството топлина, което трябва да предадем на единица маса от дадено вещество за да повишим температурата му с 1 К:

$$c = \frac{C}{m} = \frac{dQ}{mdT}.$$

Вижда се, че мерната единица за специфичен топлинен капацитет е [J/(kg.K)]. Тази величина е удобна за описание на топлинните свойства на телата и веществата, ако плътността им не се променя забележимо при термодинамичните процеси т.е. за веществата в твърдо и течно агрегатно състояние, тъй като тя е една и съща, независимо от процеса, който протича. За газовете обаче е съществено какъв е термодинамичният процес, в който участват. Затова за тях имаме различни топлинни капацитети в зависимост от термодинамичния процес. Тъй като за газовете е по-съществен броят на молекулите, а не масата на газа, най-често се използват т.нар. моларни топлинни капацитети – топлинният капацитет на 1 mol газ при съответния процес. Ще намерим моларните топлинни капацитети на идеален едноатомен газ при изохорен и изобарен процес, като използваме първият принцип на термодинамиката във вида (5). Първо ще намерим моларният топлинен капацитет C_V при постоянен обем (изохорен процес) за 1 mol идеален газ ($m/\mu=1$):

$$C_V = \frac{1}{m/\mu} C \Big|_{V=\text{const}} = \frac{1}{(m/\mu)} \frac{dQ}{dT} \Big|_{V=\text{const}} \quad \frac{m}{\mu} = 1 \Rightarrow C_V = \frac{dQ}{dT} \Big|_{V=\text{const}} = \frac{dU + PdV}{dT} \Big|_{V=\text{const}} = \frac{dU}{dT}.$$

За идеалния едноатомен газ $U = E_k = \frac{3}{2} NkT$ (16 въпрос). Тъй като имаме 1 mol газ $N=N_A$, а $N_A k=R$:

$$(6) \quad C_V = \frac{3}{2} R.$$

От (6) се вижда, че мерната единица за моларен топлинен капацитет е същата, както на универсалната газова константа R – [J/(mol.K)]. Коефициентът $3/2$ тук също е свързан с броя на степените на свобода на молекулите на газа. За многоатомен газ с i степени на свобода, (6) ще придобие вида:

$$(7) C_V = \frac{i}{2} R.$$

Като имаме предвид, че масата на 1 mol газ е моларната му маса μ , можем да определим и специфичния топлинен капацитет на газа при постоянен обем:

$$c_V = \frac{C_V}{\mu} = \frac{i}{2} \frac{R}{\mu}.$$

Нека сега предположим, че газът, който разглеждаме, се нагрива при постоянно налягане, т.е. протича изобарен процес. Тогава за моларния топлинен капацитет при постоянно налягане C_P ще получим:

$$C_P = \frac{1}{m/\mu} C \Big|_{P=\text{const}} = \frac{1}{(m/\mu)} \frac{dQ}{dT} \Big|_{P=\text{const}} \quad \frac{m}{\mu} = 1 \Rightarrow C_P = \frac{dQ}{dT} \Big|_{P=\text{const}} = \frac{dU + PdV}{dT} \Big|_{P=\text{const}} = \frac{dU}{dT} + P \frac{dV}{dT}.$$

Като имам предвид, че $\frac{dU}{dT} = C_V$ и използваме закона на Клапейрон – Менделеев (16 въпрос) за 1 mol газ:

$$PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P} \Rightarrow \frac{dV}{dT} = \frac{R}{P}$$

окончателно получаваме:

$$(8) C_P = C_V + R.$$

Тази връзка между моларните топлинни капацитета при постоянен обем C_V и постоянно налягане C_P за 1 mol идеален газ се нарича уравнение на Майер. Ако заместим (6) в (8) ще получим за едноатомен газ:

$$C_P = \frac{5}{2} R,$$

а за многоатомен газ с i степени на свобода ((7) в (8)):

$$(9) C_P = \frac{i+2}{2} R.$$

Тук също можем да определим специфичния топлинен капацитет при постоянно налягане:

$$c_P = \frac{C_P}{\mu} = \frac{i+2}{2} \frac{R}{\mu}.$$

От (7) и (9) непосредствено следва, че всички газове независимо от тяхната природа ще имат едни и същи топлинни капацитети C_P и C_V , ако броят на степените на свобода на молекулите им е еднакъв. Колкото по-голям е броят на степените на свобода на дадена молекула, толкова по-голям топлинен капацитет ще има тя. Доколкото за всеки еднороден газ броят на степените на свобода е постоянна величина, топлинният капацитет би трябвало да има постоянна стойност и да не зависи от температурата. В действителност обаче се оказва, че зависимостта на моларния топлинен капацитет C_V от температурата за даден еднороден газ се изобразява не с права, а с крива линия, която при ниските температури клони надолу, а при високите расте (фиг. 7). Само на определени участъци от кривата зависимостта е праволинейна. Това сложно поведение на топлинния капацитет в зависимост от температурата се обяснява с възникващи квантови ефекти при ниски температури, както и с различни изомерни превръщания на молекулите при високи температури.

