

Лекция №2

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Внутренняя энергия U является одной из *функций состояния* термодинамической системы, рассматриваемых в термодинамике. С точки зрения кинетической теории, внутренняя энергия тела – это энергия движения и взаимодействия атомов или молекул, из которых состоит тело.

Наиболее просто найти внутреннюю энергию идеального газа. Поскольку молекулы идеального газа не взаимодействуют друг с другом на расстоянии, а столкновения их упругие, внутренняя энергия газа равна сумме кинетических энергий его молекул и зависит только от температуры. Внутреннюю энергию называют еще *тепловой*.

Как показывает опыт, изменить температуру, а следовательно, и внутреннюю энергию какого-нибудь тела, можно двумя способами – совершая над ним механическую работу или приводя его в контакт с горячим или холодным телом. В первом случае тело можно нагреть с помощью трения о другое тело, а газ, как мы увидим ниже, – еще и путем совершения работы при его сжатии.

Изменение внутренней энергии при втором – контактном – способе происходит без совершения работы благодаря теплообмену – передаче энергии теплового движения молекул “горячего” тела молекулам “холодного”. В силу исторических причин в этом случае говорят, что к телу подводится или от него отводится некоторое *количество теплоты* Q . Количество теплоты представляет собой *энергию, передаваемую от одного тела к другому при их контакте*, и тоже является одной из термодинамических функций. В отличие от внутренней энергии количество теплоты Q , передаваемое газу, зависит от вида совершаемого газом процесса, т.е. определяется не однозначно.

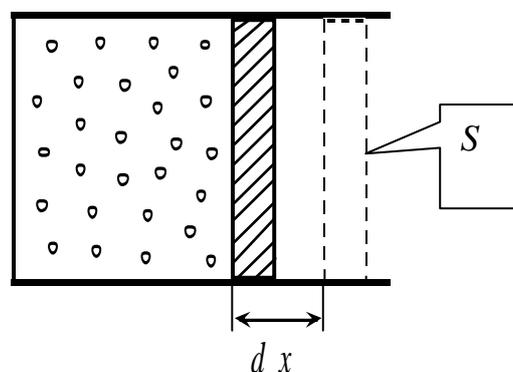


Рис. 1

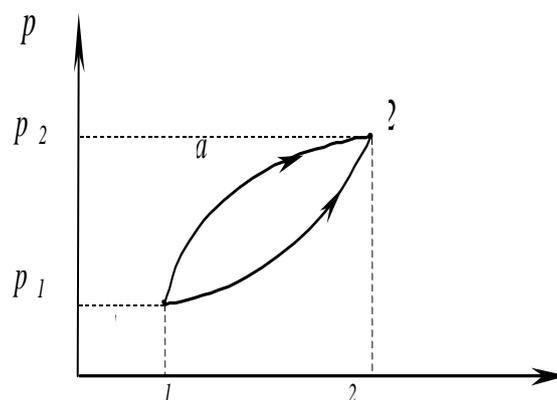


Рис. 2

Работа, внутренняя энергия и количество теплоты измеряются в од-

них и тех же единицах – в СИ в джоулях (Дж).

В тепловых измерениях в качестве единицы количества теплоты раньше использовалась особая единица энергии – калория (кал), равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 грамма воды на один градус (точнее, от 19,5 до 20,5°C). Опытным путем установлен механический эквивалент теплоты – соотношение между калорией и джоулем:

$$1 \text{ кал} = 4,2 \text{ Дж}.$$

Первое начало термодинамики выражает закон сохранения энергии для тепловых процессов. Оно гласит, что количество теплоты δQ , сообщенное телу путем теплообмена, идет на увеличение его внутренней энергии dU и на совершение этим телом работы δA против внешних сил:

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

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и является функцией его состояния. Работа, совершаемая газом при расширении или сжатии, в термодинамике выражается через изменение объема газа и зависит от вида происходящего в нем процесса.

Рассмотрим газ, находящийся в цилиндре с подвижным поршнем (рис.1). Пусть давление газа p , объем V , площадь поршня S . Тогда сила, действующая на поршень со стороны газа $F = pS$, а работа, совершаемая газом при перемещении поршня на расстояние dx :

$$\delta A = F dx = pS dx = p dV.$$

При расширении газа от объема V_1 до объема V_2 работа равна интегралу

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Численно она равна площади криволинейной трапеции на Vp - диаграмме, форма которой определяется видом процесса, совершаемого газом (рис. 2). Так, при переходе газа из состояния 1 в состояние 2 по верхней кривой $1a2$ совершаемая работа больше, чем при переходе из состояния 1 в состояние 2 по нижней кривой $1b2$, поскольку площадь фигуры V_11a2V_2 больше площади фигуры V_11b2V_2 . Следовательно, работа зависит от формы пути на Vp -диаграмме. Чтобы отметить это обстоятельство, работу и количество теплоты при бесконечно малом изменении объема мы обозначили греческой буквой δ (дельта).

С учетом вышеизложенного уравнение, выражающее первое начало термодинамики, можно записать в виде:

$$\delta Q = dU + p dV.$$

Теплоемкость газов

Теплоемкость характеризует тепловые свойства вещества и является одной из функций состояния, рассматриваемых в термодинамике. По определению, *удельной теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для увеличения температуры одного килограмма вещества на один кельвин:*

$$c = \frac{\delta Q}{m \cdot dT} \quad (1)$$

Очевидно $[c] = \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$.

Аналогично, *молярной теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для увеличения температуры одного моля вещества на один кельвин:*

$$C = \frac{\delta Q}{\nu \cdot dT} \quad (2)$$

Очевидно $[C] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

В 1 моле содержится μ килограммов вещества (μ – молярная масса), поэтому для нагревания 1 моля вещества потребуется в μ раз больше тепла. Молярная и удельная теплоемкости связаны соотношением

$$C = \mu \cdot c. \quad (3)$$

Количество теплоты, необходимое для нагревания вещества массой m от температуры T_1 до температуры T_2 :

$$Q = cm (T_2 - T_1) = cm (t_2 - t_1), \quad (4)$$

где $T = t^\circ + 273$ – абсолютная температура, t° – температура по шкале Цельсия.

Опыт показывает, что теплоемкость газа зависит от вида процесса, который совершает газ при нагревании. Наиболее важными являются теплоемкость газа при постоянном объеме C_V и теплоемкость при постоянном давлении C_P .

Возьмем 1 моль идеального газа, заключенного в цилиндре с подвижным поршнем. Если закрепить поршень, то объем газа не будет изменяться ($V = \text{const}$). Поскольку в этом случае $dV = 0$, из первого начала термодинамики следует $\delta Q = dU$. Тогда *молярная теплоемкость газа при постоянном объеме:*

$$C_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \quad (5)$$

Индекс V у производной означает, что дифференцирование производится при постоянном значении объема V .

Изобарный процесс. Уравнение Майера

Процесс, протекающий при постоянном давлении, называется изобарным. Пусть в цилиндре, в котором находится газ, поршень не закреплен. При нагревании газа он будет перемещаться вправо, благодаря чему давление газа внутри цилиндра остается постоянным, равным наружному атмосферному давлению p_0 . Теплота, полученная газом, идет теперь не только на увеличение его внутренней энергии, но и на совершение работы.

Молярная теплоемкость газа при постоянном давлении может быть вычислена как производная

$$C_P = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P \quad (6)$$

Индекс p означает, что дифференцирование производится при постоянном значении давления p .

Найдем, как связаны друг с другом молярные теплоемкости C_P и C_V . Количество теплоты, полученное молекулами газа при нагревании, согласно уравнению (5), $\delta Q = \nu C_V dT + p dV$, но $p dV = \nu R dT$, что следует из уравнения Клапейрона–Менделеева при $p = const$. Тогда

$$\delta Q = (C_V + R) \nu dT. \quad (7)$$

Подставляя это выражение в формулу (6), приходим к уравнению

$$C_P = C_V + R, \quad (8)$$

которое называется уравнением Майера.

Адиабатный процесс. Уравнение Пуассона

Процесс, протекающий без теплообмена с окружающей средой, называется адиабатным. Цилиндр, в котором находится газ, следует поместить в так называемую адиабатическую оболочку, не проводящую тепло. В этом случае $\delta Q = 0$, и уравнение, выражающее первое начало термодинамики, принимает вид

$$dU + \delta A = 0 \quad \text{или} \quad \delta A = -dU.$$

Из этого уравнения следует, что *при адиабатном процессе работа совершается за счет внутренней энергии газа.*

При адиабатном расширении газ совершает работу над внешними телами ($\delta A > 0$), а его внутренняя энергия и, следовательно, температура уменьшаются ($dU < 0$). При адиабатном сжатии эта работа отрицательна ($\delta A < 0$), а внутренняя энергия и температура газа возрастают ($dU > 0$).

Адиабатный процесс можно осуществить и при отсутствии теплоизоляции. Для этого процесс должен происходить настолько быстро, чтобы теплообмен с окружающей средой не успевал произойти.

Найдем уравнение кривой, изображающей на Vp -диаграмме адиабатный процесс. Уравнение для адиабатного процесса, протекающего в идеальном газе, имеет вид

$$\nu C_V dT + p dV = 0. \quad (9)$$

Если теплообмен с окружающей средой отсутствует, то изменяются все три параметра, характеризующие состояние газа – p , V и T . Продифференцировав уравнение состояния газа $pV = \nu RT$, получим

$$p dV + V dp = \nu R dT. \quad (10)$$

Выразив отсюда dT и подставив его в (9), имеем

$$\frac{p dV + V dp}{\nu R} \nu C_V + p dV = 0, \quad (11)$$

затем приходим к уравнению

$$\frac{C_V + R}{R} p dV + \frac{C_V}{R} V dp = 0. \quad (12)$$

Сократив R , учтем, что $C_V + R = C_P$, получаем

$$C_P p dV + C_V V dp = 0, \quad (13)$$

разделим полученное уравнение на произведение $C_V \cdot pV$, и введем обозначение

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}. \quad (14)$$

Тогда уравнение (13) принимает вид

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0. \quad (15)$$

Интегрируя его, находим: $\gamma \ln V + \ln p = \ln const$, откуда

$$pV^\gamma = const \quad \text{или} \quad p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad (16)$$

Это уравнение носит название *уравнения адиабаты* или *уравнения Пуассона*. Постоянная γ называется *показателем адиабаты*.

На рис. приведены графики для изотермического и адиабатного процессов, когда объем газа изменяется от V_1 до V_2 . Поскольку $\gamma > 1$,

адиабата $p = \frac{const}{V^\gamma}$ идет круче изо-

термы $p = \frac{const}{V}$, показанной на этом

рисунке пунктиром. Адиабата, проходящая через точку I , при увеличении объема газа опускается ниже изотермы, т.е. газ при адиабатном расширении охлаждается.

Получим уравнение адиабатного процесса в переменных p, T и переменных

V, T . Для этого выпишем еще раз уравнение Пуассона $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ и уравнение состояния идеального газа $pV = \nu RT$. Из второго уравнения имеем

$$V_1 = \frac{\nu RT_1}{p_1} \text{ и } V_2 = \frac{\nu RT_2}{p_2}.$$

Подставим эти выражения в уравнение Пуассона тогда

$$p_1 \left(\frac{\nu RT_1}{p_1} \right)^\gamma = p_2 \left(\frac{\nu RT_2}{p_2} \right)^\gamma \text{ или}$$

$$p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma. \quad (17)$$

Аналогично, исключаем p , имеем $p_1 = \frac{\nu RT_1}{V_1}$ и $p_2 = \frac{\nu RT_2}{V_2}$.

Используя (17) получаем $\frac{\nu RT_1}{V_1} V_1^\gamma = \frac{\nu RT_2}{V_2} V_2^\gamma$ или

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}. \quad (18)$$

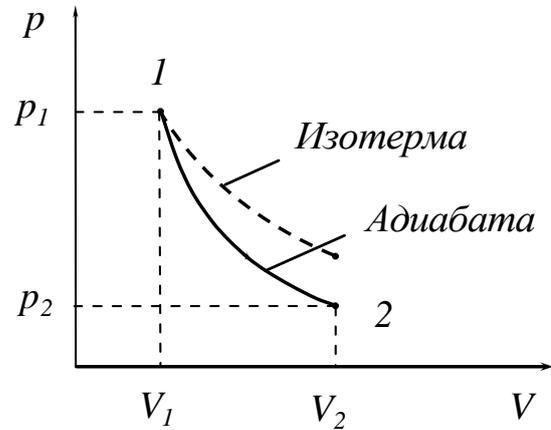


Рис.