

Лекція №2

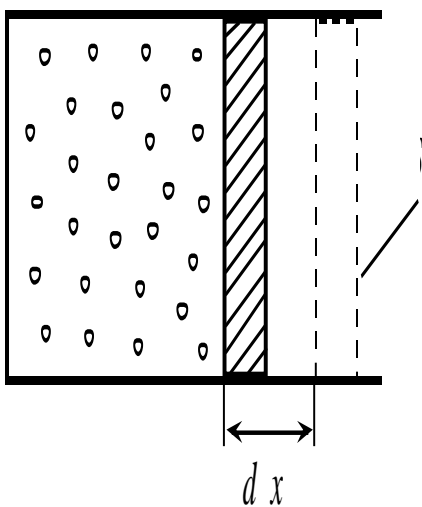
ПЕРШИЙ ПОЧАТОК ТЕРМОДИНАМІКИ

Внутрішня енергія U є однією з *функцій стану термодинамічної системи*, що розглядаються в термодинаміці. З точки зору кінетичної теорії, внутрішня енергія тіла – це енергія руху і взаємодії атомів або молекул, з яких складається тіло.

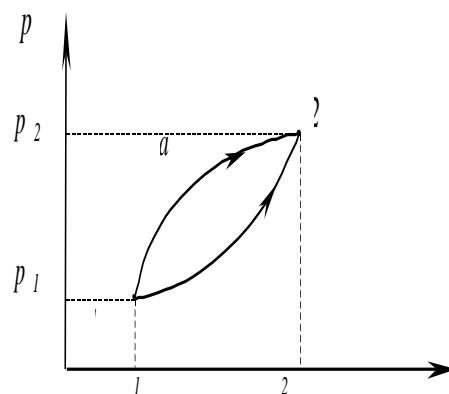
Найбільш просто знайти внутрішню енергію ідеального газу. Оскільки молекули ідеального газу не взаємодіють один з одним на відстані, а зіткнення їх пружні, внутрішня енергія газу дорівнює сумі кінетичних енергій його молекул і залежить тільки від температури. Внутрішню енергію називають *ще тепловою*.

Як показує досвід, змінивши температуру, а отже, і внутрішню енергію якогонебудь тіла, можна двома способами – здійснюючи над ним механічну роботу або приводячи його в контакт з гарячим або холодним тілом. У першому випадку тіло можна нагріти за допомогою тертя об інше тіло, а газ, як ми побачимо нижче, – ще й шляхом здійснення роботи при його стисненні.

Зміна внутрішньої енергії при другому – контактному – способі відбувається без здійснення роботи завдяки теплообміну – передачі енергії теплового руху молекул "гарячого" тіла молекулам "холодного". В силу історичних причин у цьому випадку кажуть, що до тіла підводиться або від нього відводиться певна *кількість теплоти Q* . Кількість теплоти являє собою *енергію, яка передається від одного тіла до іншого при їх контакті*, і це теж є однією з термодинамічних функцій.



Мал. 1



Мал. 2

На відміну від внутрішньої енергії кількість теплоти Q , що передається газу, залежить від виду скоєного газом процесу, тобто *визначається не однозначно*.

Робота, внутрішня енергія, і кількість теплоти вимірюється в од-них і тих же одиницях – СІ в джоулях (Дж).

У теплових вимірах як одиниця кількості теплоти раніше використовувалася особлива одиниця енергії – *калорія* (кал), рівна кількості теплоти, необхідної для нагрівання 1 грама води на один градус (*точніше, від 19,5 до 20,5*). Дослідним шляхом встановлено механічний еквівалент теплоти – співвідношення між калорією і джоулем:

$$1 \text{ кал} = 4,2 \text{ Дж.}$$

Перше початок термодинаміки виражає закон збереження енергії для теплових процесів. Він свідчить, *що кількість теплоти δQ , передану тілу шляхом теплообміну, йде на збільшення його внутрішньої енергії dU і на вчинення цим тілом роботи δA проти зовнішніх сил*:

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

. Внутрішня енергія ідеального газу залежить тільки від температури і є функцією його стану. Робота, зроблена газом під час розширення або стиску, в термодинаміці виражається через зміну обсягу газу і залежить від виду процесу що в ньому відбувається.

Розглянемо газ, що знаходиться в циліндрі з рухомим поршнем (Мал.1). Нехай тиск газу p , обсяг V , площа поршня S . Тоді сила, що діє на поршень з боку газу, а робота, чинена газом при переміщенні поршня на відстань dx :

$$\delta A = F dx = p S dx = p dV$$

При розширенні газу від об'єму V_1 до об'єму V_2 робота дорівнює інтегралу

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

чисельно вона дорівнює площі криволінійної трапеції на Vp -діаграмі, форма якої визначається видом процесу, що здійснюється газом (Мал. 2) .. Так, при переході газу зі стану 1 в стан 2 по верхній кривій $1a2$ здійснюються робота більше, ніж при переході зі стану 1 в стан 2 за нижньою кривою $1b2$, оскільки площа фігури $V_1 1a2 V_2$ більше площі фігури $V_1 1b2 V_2$. Отже, робота залежить від форми шляху на Vp -діаграмі. Щоб відзначити цю обставину, роботу і кількість теплоти при нескінченно малій зміні об'єму ми позначили грецькою буквою δ (дельта).

З урахуванням вищевикладеного рівняння, що виражає перший початок термодинаміки, можна записати у вигляді:

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

Теплоємність газів

Теплоємність характеризує теплові властивості речовини і є однією з функцій стану, розглянутих в термодинаміці. За визначенням, питомою теплоємністю називається *кількість теплоти, необхідна для підвищення температури одного кілограма речовини на один кельвін*:

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

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

Аналогічно, молярною теплоємністю називається *кількість теплоти, необхідне для підвищення температури одного моля речовини на один кельвін*:

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

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

В 1 молі міститься μ кілограмів речовини (μ – молярна маса), тому для нагрівання 1 моля речовини потрібно в μ разів більше тепла. Молярна і питома теплоємність пов'язані співвідношенням

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

Кількість теплоти, необхідне для нагрівання речовини масою m від температури T_1 до температури T_2 :

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

де $T = t^\circ + 273$ – абсолютна температура, t° – температура за шкалою Цельсія.

Досвід показує, що теплоємність газу залежить від виду процесу, який чинить газ при нагріванні. Найбільш важливими є теплоємність газу при постійному об'ємі C_V і теплоємність при постійному тиску C_P . Візьмемо 1 моль ідеального газу, укладеного в циліндрі з рухомих поршнем. Якщо закріпити поршень, то обсяг газу не буде змінюватися ($V = \text{const}$).

Поскілки в цьому випадку $dV = 0$, з першого початку термодинаміки виходить $\delta Q = dU$. Тоді *молярна теплоємність газу при постійному об'ємі*:

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

Індекс V у похідної означає, що диференціювання проводиться при постійному значенні об'єму V .

Ізобарний процес. Рівняння Майєра

Процес, що протікає при постійному тиску, називається ізобарним. Нехай у циліндрі, в якому знаходиться газ, поршень не закріплений. При нагріванні газу він буде переміщатися вправо, завдяки чому тиск газу всередині циліндра залишається постійним, рівним зовнішньому атмосферному тиску p_0 . Теплота, отримана газом, йде тепер не тільки на збільшення його внутрішньої енергії, але й на здійснення роботи.

Молярна теплоємність газу при постійному тиску може бути обчислена як похідна

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

Індекс p означає, що диференціювання проводиться при постійному значенні тиску p .

Знайдемо, як пов'язані один з одним молярні теплоємності C_p і C_v . Кількість теплоти, отримане молям газу при нагріванні, згідно з рівнянням (5), $\delta Q = \nu C_v dT + p dV$, але $p dV = \nu R dT$, що випливає з рівняння Клапейрона–Менделєєва при $p = \text{const}$. Тоді

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

Підставляючи цей вираз у формулу (6), приходимо до рівняння

$$C_p = C_v + R, \quad (8)$$

яке називається рівнянням Майєра.

Адіабатний процес. Рівняння Пуассона

Процес, що протікає без теплообміну з навколишнім середовищем, називається адіабатним. Циліндр, в якому знаходиться газ, слід помістити в так звану адіабатичну оболонку, що не проводить тепло.

В цьому випадку $\delta Q = 0$, і рівняння, що виражає перше початок термодинаміки, приймає вигляд

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

. З цього рівняння випливає, що при адіабатному процесі робота відбувається за рахунок внутрішньої енергії газу.

При адіабатному розширенні газ здійснює роботу над зовнішніми тілами ($\delta A > 0$), а його внутрішня енергія і, отже, температура зменшуються

($dU < 0$). При адіабатном стисненні ця робота негативна ($\delta A < 0$), а внутрішня енергія і температура газу зростають ($dU > 0$).

Адіабатний процес можна здійснити і за відсутності теплоізоляції. Для цього процес повинен відбуватися настільки швидко, щоб теплообмін з навколишнім середовищем не встигав статися.

Знайдемо рівняння кривої, що зображає на Vp -діаграмі адіабатний процес. Рівняння для адіабатного процесу, що протікає в ідеальному газі, має вигляд

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

Якщо теплообмін з навколишнім середовищем відсутній, то змінюються всі три параметри, що характеризують стан газу – p , V і T . . Продиференціювавши рівняння стану газу $pV = \nu RT$, отримаємо

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

Зобразивши звідси dT і підставивши його в (9), маємо

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

потім приходимо до рівняння

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

Скоротивши R , врахуємо, що $C_V + R = C_P$, отримаємо

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

розділимо отримане рівняння на похідне $C_V \cdot pV$, і введемо позначення

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

Тоді рівняння (13) приймає вид

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

Інтегруючи його, знаходимо: $\gamma \ln V + \ln p = \ln const$, звідки

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

Це рівняння носить назву рівняння адіабати або рівняння Пуассона. Постійна γ називається показником адіабати.

На рис. наведені графіки для ізотермічного і адіабатного процесів, коли об'єм газу змінюється V_1 до V_2 .

Оскільки $\gamma > 1$, адіабата $p = \frac{const}{V^\gamma}$

йде крутіше ізотерми $p = \frac{const}{V}$, показаної на рисунку пунктиром. Адіабата, що проходить через точку 1, при збільшенні обсягу газу опускається нижче ізотерми, тобто газ при адіабатному розширенні охолоджується.

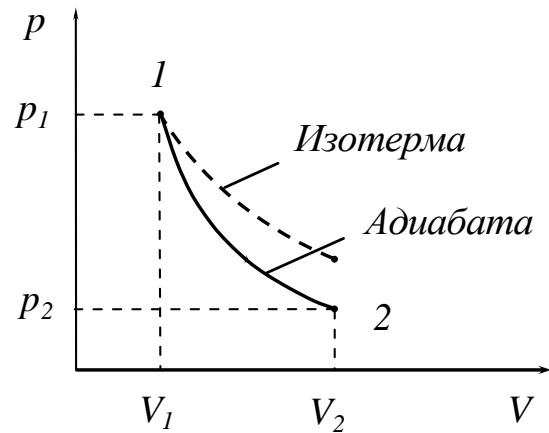


Рис.

Отримаємо рівняння адіабатного процесу в змінних p, T і змінних V, T .

Для цього випишемо ще раз рівняння Пуассона $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ та рівняння стану ідеального газу $pV = \nu RT$. З другого рівняння маємо $V_1 = \frac{\nu RT_1}{p_1}$ и

$$V_2 = \frac{\nu RT_2}{p_2}.$$

Підставимо ці вирази у рівняння Пуассона, тоді

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

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

Аналогічно, виключаємо p , маємо $p_1 = \frac{\nu RT_1}{V_1}$ і $p_2 = \frac{\nu RT_2}{V_2}$.

Використовуючи (17) отримуємо $\frac{\nu RT_1}{V_1} V_1^\gamma = \frac{\nu RT_2}{V_2} V_2^\gamma$ або

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