

Лекция 2

Первое начало термодинамики. Теплоемкость. Политропные процессы

Внутренняя энергия.

Как известно, в механике различают кинетическую энергию движения тела как целого, потенциальную энергию тел во внешних силовых полях и потенциальную энергию взаимодействия тел между собой. В курсе механики доказывается, что полная механическая энергия изолированной системы тел сохраняется, только в том случае, когда работа неконсервативных сил (например, сил трения) равна нулю. В остальных случаях механическая энергия изолированной системы изменяется. С атомистической точки зрения не сохранение механической энергии объясняется тем, что макроскопическая механика учитывает не все движения и силовые взаимодействия. Из ее поля зрения ускользают внутренние движения атомов и молекул, а также работа сил взаимодействия между ними.

Внутренней энергией термодинамической системы называется сумма кинетической энергии хаотического теплового движения составляющих ее частиц (атомов или молекул) относительно центра масс тела, потенциальной энергии взаимодействия этих частиц, а также внутренней энергии самих частиц.

Кинетическая и потенциальная энергии тела, как целого, во внутреннюю энергию тела естественно не входят. При этом оказывается, что внутренняя энергия любой термодинамической системы является функцией ее состояния. Иными словами, если термодинамическая система в результате любого процесса возвращается в исходное состояние, то ее внутренняя энергия не изменяется.

Заметим также, что поскольку физический смысл всегда имеет не сама энергия, а ее изменение, а в интересующих нас диапазонах температур изменение внутренней энергии составляющих тело частиц, как правило, незначительно, то в дальнейшем при расчетах внутренней энергии конкретных термодинамических систем мы не будем учитывать внутреннюю энергию составляющих их частиц.

Ранее говорилось о том, что идеальным газом называется газ, уравнением состояния которого является уравнение Клапейрона-Менделеева. На самом деле существует несколько

эквивалентных определений идеального газа. В частности, с точки зрения молекулярно-кинетической теории газ называют идеальным, если он удовлетворяет следующим условиям:

1) объемом всех молекул газа можно пренебречь по сравнению с объемом, занимаемым газом;

2) молекулы взаимодействуют между собой только при непосредственном соприкосновении (столкновении), при этом они отталкиваются; причем время столкновения молекул друг с другом пренебрежимо мало по сравнению со временем между двумя столкновениями. Иными словами средней потенциальной энергией взаимодействия молекул идеального газа можно пренебречь по сравнению с их кинетической энергией.

Можно доказать, что при изменении температуры ν молей **идеального газа** на ΔT изменение его внутренней энергии равно

$$\Delta U = i \nu R \Delta T / 2, \quad (1)$$

где i принимает различные значения для газов, имеющих различное строение молекул. Так для одноатомного идеального газа $i = 3$, а в случае двухатомного идеального газа $i = 5$. Подробнее мы обсудим этот вопрос позже, когда будем изучать молекулярно-кинетическую теорию вещества.

Количество теплоты. Первое начало термодинамики.

Изменять состояние системы (и, следовательно, ее внутреннюю энергию) можно двумя принципиально различными способами: путем совершения макроскопической работы и без совершения такой работы.

Процессы, вызывающие изменение внутренней энергии системы без совершения макроскопической работы, называются **тепловыми процессами** или **теплообменом**.

Количеством теплоты Q , полученным телом в результате **теплообмена** с окружающей средой, называется взятое с обратным знаком изменение внутренней энергии окружающей среды, произошедшее в рассматриваемом тепловом процессе. Если $Q > 0$, то говорят, что тело получает тепло, если $Q < 0$ — отдает тепло.

В сущности, изменение внутренней энергии тела во время теплообмена также обусловлено работой внешних сил. Но это не макроскопическая работа, связанная с

изменением макроскопических параметров (например, объема). Эта работа является микроскопической в том смысле, что складывается из работ, производимых молекулярными силами, с которыми на молекулы и атомы тела действуют молекулы и атомы окружающей среды. Так, при приведении тела в контакт с горячим газом, передача внутренней энергии от газа к телу осуществляется посредством столкновений молекул газа с молекулами тела.

Из определения количества теплоты следует, что в системе СИ она измеряется в джоулях (как энергия). Однако до сих пор иногда используется и внесистемная единица измерения количества теплоты – *калория*.

Калорией называется такое количество теплоты, которое должен получить 1 грамм воды при нормальном атмосферном давлении, чтобы нагреться на один градус (от 19,5 °С до 20,5 °С). Соотношение между джоулем (Дж) и калорией по историческим причинам называют механическим эквивалентом теплоты. Оно было установлено английским физиком Джеймсом Прэскоттом Джобулем опытным путем: 1 калория = 4,18 Дж.

Основные способы передачи теплоты: теплопроводность, конвекция и излучение. В реальных процессах они могут комбинироваться.

В общем случае тепловые процессы протекают одновременно с совершением макроскопической механической работы. В этом случае изменение внутренней энергии термодинамической системы можно найти, пользуясь **первым началом термодинамики**: *изменение внутренней энергии термодинамической системы ΔU равно сумме количества полученной системой теплоты Q и работы $A_{\text{внеш}}$ внешних сил*

$$\Delta U = Q + A_{\text{внеш}}. \quad (2)$$

Данная формулировка справедлива, если механическая энергия E тела, как целого, не меняется. Если это не так, то необходимо пользоваться **более общей формулировкой первого начала термодинамики**: *суммарное изменение механической ΔE и внутренней ΔU энергии термодинамической системы равно сумме количества полученной системой теплоты Q и работы $A_{\text{внеш, непотенц}}$ внешних непотенциальных сил*

$$\Delta U + \Delta E = Q + A_{\text{внеш, непотенц}}.$$

Вместо работы $A_{\text{внеш}}$, совершаемой внешними силами над термодинамической системой, часто удобнее бывает рассматривать работу A , совершенную термодинамической системой над внешними телами. Как уже указывалось в конце лекции № 1 для любых, в том

числе и неравновесных процессов, связывающих два равновесных состояния $A_{\text{внеш}} = -A$. Поэтому для таких случаев соотношение (2) можно переписать в виде:

$$Q = \Delta U + A \quad (3)$$

— количество теплоты, полученное термодинамической системой, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение системой работы.

Современная жизнь человека невозможна без использования различных машин. Основным их общим свойством является способность совершать работу. Многие изобретатели в прошлом пытались построить машину, способную совершать полезную работу без потребления энергии извне и без каких-либо изменений внутри самой машины. Машину с такими свойствами называют **вечным двигателем первого рода**. Все эти попытки окончились неудачей, что является серьезным подтверждением первого начала термодинамики. Ведь согласно (3)

$$A = Q - \Delta U,$$

и значит, любая машина может совершать работу над внешними телами только за счет получения извне некоторого количества теплоты или изменения ее внутренней энергии. Иными словами, согласно первому началу термодинамики вечного двигателя первого рода существовать не может!

Пусть в теплообмене участвуют N подсистем, образующих изолированную систему. Причем каждая из подсистем не совершает работу и у каждой из них механическая энергия остается постоянной. Тогда согласно первому началу термодинамики для каждой из подсистем имеем:

$$\Delta U_i = Q_i \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (4)$$

где Q_i — количество теплоты, полученное (при $Q_i > 0$) или отданное (при $Q_i < 0$) i -ой подсистемой в результате теплообмена с остальными $N-1$ подсистемами. С другой стороны, для системы (в силу ее изолированности) по первому началу термодинамики получим:

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \dots + \Delta U_N = 0.$$

Подставляя (4) в последнюю формулу окончательно имеем:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots + Q_N = 0. \quad (5)$$

Соотношение (5) называют **уравнением теплового баланса**. Оно справедливо для любых чисто тепловых процессов в изолированной системе, состоящей из нескольких подсистем.

Теплоемкость

Теплоемкостью C_T тела (или системы) называется отношение малого количества теплоты δQ , полученного телом (системой), к соответствующему малому изменению его (её) температуры dT :

$$C_T = \delta Q/dT.$$

Единицей измерения теплоемкости в СИ является Дж/К.

Удельной теплоемкостью $C_{уд}$ называется отношение теплоемкости тела C_T к его массе m :

$$C_{уд} = C_T/m = \delta Q/(mdT).$$

Если удельная теплоемкость не зависит от температуры тела или слабо от нее зависит, то из определения удельной теплоемкости следует формула для подсчета количества теплоты, необходимого для нагревания тела от температуры T_1 до температуры T_2 :

$$\delta Q = C_{уд} \cdot m(T_2 - T_1),$$

Молярной теплоемкостью C называется отношение теплоемкости тела C_T к количеству молей вещества ν , содержащегося в теле:

$$C = C_T/\nu = \delta Q\mu/(mdT), \quad (6)$$

где μ — молярная масса вещества, из которого состоит тело.

При расчете теплоемкости следует иметь в виду, что нагревание тела на одно и то же количество градусов может потребовать различного количества теплоты в зависимости от способа нагрева. Это связано с первым началом термодинамики: часть сообщаемого телу количества теплоты может идти на совершении системой работы. Поэтому **теплоемкость — характеристика не только вещества, но и процесса, который происходит с веществом**. Более того, для одной и той же системы теплоемкость может принимать самые разные значения в зависимости от того, какой именно процесс совершается над системой.

Проиллюстрируем это утверждение расчетом молярной теплоемкости идеального газа для изобарического и изохорического процессов.

Пусть в некотором процессе идеальный газ, первоначально имевший давление P , изменил свою температуру, объем и внутреннюю энергию на малые величины dT , dV и dU , соответственно. Тогда его работу можно рассчитать по формуле PdV , а количество теплоты δQ , необходимое для осуществления этого процесса, — по первому началу термодинамики (3). В результате получим:

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (7)$$

Следовательно, в силу (6) молярную теплоемкость идеального газа в рассматриваемом процессе можно найти по формуле

$$C = \delta Q/(vdT) = dU/(vdT) + PdV/(vdT). \quad (8)$$

Пусть в процессе нагрева идеального газа его объем остается постоянным (изохорический нагрев). В этом случае говорят о **молярной теплоемкости при постоянном объеме и обозначают ее C_v** . Из (7) при $dV = 0$ имеем:

$$C_v = dU/(vdT). \quad (9)$$

Учитывая (1), для одноатомного идеального газа получим, что $C_v = 3R/2$. Кроме того, для произвольного идеального газа формулу для внутренней энергии можно записывать в виде:

$$\Delta U = vC_v\Delta T.$$

Если же в процессе остается постоянным давление (изобарический нагрев), то говорят о **молярной теплоемкости при постоянном давлении и обозначают ее C_p** . В этом случае в силу уравнения Клапейрона-Менделеева $PdV=vRdT$ и, следовательно, с учетом (9), формула (8) может быть записана в виде:

$$C_p = C_v + R. \quad (10)$$

Соотношение (10) называется **формулой Майера**. Она справедлива для любого идеального газа.

Политропные процессы

Политропным (политропическим) процессом называется любой квазиравновесный процесс в системе, протекающий с постоянной теплоемкостью. Из сказанного выше следует, что частными случаями политропных процессов являются изобарический и изохорический квазиравновесные процессы, совершаемые над идеальным газом.

Выведем уравнение политропного процесса, совершаемого идеальным газом. Пусть в этом процессе молярная теплоемкость равна C . И пусть за некоторое время давление, объем и температура газа изменились на малые величины dP , dV и dT соответственно. Тогда по первому началу термодинамики и уравнению Клапейрона – Менделеева имеем:

$$\nu C_v dT + PdV = \nu C dT; \quad (11)$$

$$\nu R dT = (P + dP)(V + dV) - PV = PdV + VdP + dPdV \quad (12)$$

Учитывая малую величину изменений объема и давления (по сравнению с их исходными значениями), последним слагаемым в (12) можно пренебречь. Поставляя после этого (12) в умноженное на R уравнение (11), получим:

$$(C_v - C) (PdV + VdP) + RPdV = 0. \quad (13)$$

Если $C_v = C$, то из (13) имеем $dV = 0$, т.е. это изохорический процесс. Если $C_v \neq C$, то пользуясь формулой Майера (10) уравнение (13) можно переписать в виде:

$$\alpha PdV + VdP = 0, \quad (14)$$

где $\alpha = (C_p - C) / (C_v - C)$ – показатель политропического процесса. Учитывая произвольность малых величин dV/V , dP/P и пользуясь приближенным равенством $(1+x)^\alpha = 1 + \alpha x$, справедливым, когда величина αx много меньше единицы, можно показать, что уравнение (14) равносильно уравнению:

$$PV^\alpha = \text{const.} \quad (15)$$

Например, покажем, что из уравнения (15) следует соотношение (14). В силу (15) имеем $1 = (P + dP)(V + dV)^\alpha / [PV^\alpha] = (1 + dP/P)(1 + dV/V)^\alpha = (1 + dP/P)(1 + \alpha dV/V)$, где последнее равенство является приближенным, оно справедливо, если величина $\alpha dV/V$ много меньше единицы. Раскрывая скобки и пренебрегая слагаемым $(dP/P)(\alpha dV/V)$, малым по сравнению с двумя другими слагаемыми, получим (14).

Уравнение (15) – общее уравнение политропического процесса (**политропы**). Учитывая уравнение состояния $PV = \nu RT$, уравнение политропы можно переписать в двух других формах:

$$TV^{\alpha-1} = \text{const}, \quad P^{\alpha-1}/T^{\alpha} = \text{const}.$$

Рассмотрим несколько частных случаев политропных процессов:

- 1) $C = C_p$ ($\alpha = 0$): уравнение квазиравновесного изобарического процесса $P = \text{const}$;
- 2) $C = C_v$ ($1/\alpha = 0$): уравнение квазиравновесного изохорического процесса $V = \text{const}$;
- 3) $C = 0$ ($\alpha = C_p/C_v$): уравнение квазиравновесного **адиабатного (адиабатического) процесса**, при котором по определению система не обменивается теплом с окружающими телами:

$$PV^{\gamma} = \text{const}, \quad (16)$$

где $\gamma = C_p/C_v$ – показатель адиабаты. Формула (16) называется **уравнением Пуассона** или уравнением адиабаты.

Подчеркнем, что *не любой адиабатный процесс* описывается уравнением Пуассона. Оно справедливо только для *квазиравновесного* адиабатного процесса.

Пример. В теплоизолированном сосуде газ занимает половину объема, имея давление P_0 и температуру T_0 . Во второй половине вакуум. Если убрать перегородку газ займет весь объем ($V = 2V_0$), но его внутренняя энергия, а значит, и температура не изменятся (т.к. $Q = A = 0$). Следовательно, $T = T_0$, $P = P_0/2$.

Поскольку в силу уравнения Майера показатель адиабаты любого идеального газа больше единицы, то из (16) следует, что на P – V диаграмме адиабата будет пересекать изотермы, опускаясь круче пересекаемой изотермы. Это имеет наглядное объяснение: в случае квазиравновесного адиабатного расширения идеального газа $Q = 0$ и работа газа положительна, поэтому согласно первому началу термодинамики внутренняя энергия идеального газа уменьшается и значит, уменьшается его температура.