Занятие 7
Тема: Первое начало термодинамики.
Цель: Обратимые процессы с газом. Количество теплоты, внутренняя энергия газа. Теплоемкость. Первое начало термодинамики. Изопроцессы с газом: при постоянных объеме, давлении, температуре, энтропии, теплоемкости.

Краткая теория

• **Обратимый процесс** - процесс с газом, при котором возможен обратный переход в начальное состояние, причем газ возвращается в него через те же промежуточные состояния, что и при прямом процессе. Необходимым и достаточным условием обратимости процесса является его квазистационарность, то есть очень медленное изменение состояния газа, что позволяет осуществлять процесс через ряд равновесных газовых состояний. Сам такой процесс носит название равновесного.

• **Первое начало термодинамики** для обратимых процессов:

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

Смысл первого начала - закон изменения внутренней энергии газа: полученное газом элементарное количество теплоты δQ идет не только на изменение внутренней энергии газа dU, но и на совершение им элементарной работы

$\delta A = pdV$ (p - давление газа, dV - изменение объема газа). Другими словами, внутренняя энергия системы многих частиц может изменяться только за счет двух процессов: совершения над системой работы δA (при этом происходит упорядоченное перемещение внешних макроскопических тел, взаимодействующих с системой) и передачи системе количества теплоты δQ (при этом передача энергии происходит за счет обмена энергией хаотически движущихся частиц, из которых состоят внешние тела и рассматриваемая система).

Для идеального газа $dU = \nu c_V dT$, где c_V – молярная теплоемкость газа при постоянном объеме, $\nu = \frac{m}{\mu}$ - количество киломолей газа, m – масса газа, μ - его молярная масса.

Различие в написании d перед внутренней энергией и δ перед количеством теплоты (и работой) объясняется тем, что внутренняя энергия является функцией состояния (то есть, ее изменение - полный дифференциал), а количество теплоты (и работа) - нет.

• Газ совершает работу (или работу совершают над газом) только при изменении его объема, полная работа: $A = \int\limits_{\text{нач. сост.}}^{\text{кон. сост.}} pdV$. Работа газа зависит от того, по какому пути (через какие промежуточные состояния) переведена система из одного состояние в другое. Отметим, что работа, как интеграл, имеет смысл площади под графиком зависимости давления от объема.

• **Внутренняя энергия** идеального газа: $U = \frac{i}{2}\nu RT = \frac{i}{2}PV$ или $U = \frac{1}{\gamma - 1}\nu RT = \frac{1}{\gamma - 1}PV$, где i – количество степеней свободы молекулы газа, а γ - показатель адиабаты. Количество степеней свободы (число возможных независимых движений молекулы) для одноатомных молекул $i = 3$ (три поступательных движения), для жестких двухатомных и линейных многоатомных $i = 5$ (3 поступательных движения и 2 вращательных), а для жестких многоатомных, не являющихся линейными, $i = 6$ (3 поступательных движения и 3 вращательных).

• **Теплоемкость** системы многих частиц.

Теплоемкость системы: $C = \frac{\delta Q}{dT}$, где δQ - количество теплоты, полученное системой, dT – соответствующее изменение температуры системы.

Удельная теплоемкость: $c_{уд} = \frac{C}{m}$, где m – масса системы.

Молярная теплоемкость: $c_{мол} = \frac{C}{\nu} = \frac{C}{m/\mu}$, где ν - количество киломолей вещества в однородной системе, μ - молярная масса вещества.

Количество теплоты, переданное системе, зависит от типа процесса с газом. В зависимости от процесса, принято подразделять молярную теплоемкость на теплоемкость при постоянном объеме $c_V = iR/2$ и теплоемкость при постоянном давлении $c_P = (i + 2)R/2$, где $R = 8{,}3$ кДж/(кгмоль·К) –газовая постоянная, i – количество степеней свободы частиц газа (системы). Между молярными теплоемкостями существует связь, называемая **соотношение Майера**: $c_p - c_v = R$.

Показатель адиабаты газа: $\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{i+2}{i}$.

Связь удельной и молярной теплоемкостей:

$$c_{уд} = \frac{\rho}{\mu} c_{мол}$$, где ρ - плотность вещества системы.

• **Изопроцессы** в идеальном газе:

изохорический (объем газа V постоянен): $p/T = const$, $c_v = iR/2$, $A = 0$, $\delta Q = dU = c_v \nu\, dT$, где ν - количество киломолей газа, dT – изменение температуры,

изобарический (давление газа p постоянно): $V/T = const$, $c_P = (i + 2)R/2$, $A = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1)$, $dU = c_v \nu\, dT$, $\delta Q = c_P dT = dH$, где $H = U + pV$ – энтальпия (термодинамическая функция состояния),

изотермический (температура газа T постоянна): $pV = const$, $c = \infty$, $A = RT \ln V_2/V_1 = F_1 - F_2$, $dU = 0$, $\delta Q = \delta A = -dF$, где c – молярная теплоемкость процесса, $F = U - TS$ - свободная энергия (термодинамическая функция состояния), S – энтропия,

адиабатический (нет теплообмена газа с внешней средой, то есть $\delta Q = 0$): $pV^{\gamma} = const$ (или $TV^{\gamma-1} = const$), γ- показатель адиабаты, $c = 0$, $dU = c_v \nu\, dT = \delta A$,
$S = const$.

Все перечисленные выше процессы носят название **политропических**, так как теплоемкость газа c в каждом процессе постоянна. При указанном условии общее уравнение этих процессов можно записать в виде $pV^n = const$, где n –характерная только для данного процесса степень.

Примеры решения задач

7-1. Какое количество теплоты необходимо сообщить молекулярному азоту при изобарическом нагревании, чтобы он совершил работу A = 2,0 кДж ?

• Согласно первому началу термодинамики $Q = \Delta U + A$. Работа при постоянном давлении равна $A = P\Delta V$, для внутренней энергии удобнее воспользоваться формулой, также выражающей ее через

давление и объем $U = \frac{i}{2}PV$, из которой при постоянном давлении $\Delta U = \frac{i}{2}P\Delta V$. Отсюда получаем выражение для количества теплоты через совершенную газом работу $Q = \frac{i}{2}P\Delta V + P\Delta V = \frac{i+2}{2}P\Delta V = \frac{i+2}{2}A$.
Молекулы азота – двухатомные, для них количество степеней свободы $i = 5$, поэтому $Q = \frac{5+2}{2}2{,}0 = 7{,}0$ Дж.

Ответ: $Q = 7{,}0$ Дж.

7-2. Один киломоль идеального газа изобарически нагрели на ΔT, сообщив ему количество теплоты Q. Найти совершенную газом работу, приращение внутренней энергии и значение показателя адиабаты.

• Работа при изобарическом процессе: $A = p\Delta V$. С учетом уравнения Клапейрона-Менделеева $pV = RT$ ($\nu = 1$) для изобарического процесса получим

$A = p\Delta V = R\Delta T$.

Изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = c_V \Delta T = \frac{c_V}{R}(R\Delta T) = \frac{c_V}{R}(P\Delta V) = \frac{c_V}{c_P - c_V}(P\Delta V) = \frac{1}{\frac{c_P}{c_V} - 1}(P\Delta V) = \frac{p\Delta V}{\gamma - 1} = \frac{A}{\gamma - 1}.$$

Первое начало дает: $Q = \Delta U + A$, откуда $\Delta U = Q - A = Q - R\Delta T$, а также $Q = \frac{A}{\gamma - 1} + A = \frac{A\gamma}{\gamma - 1}$. Из этого уравнения $\gamma = \frac{Q}{Q - A} = \frac{Q}{Q - R\Delta T}$.

Ответ: $A = R\Delta T$, $\Delta U = Q - R\Delta T$, $\gamma = \frac{Q}{Q - R\Delta T}$.

7-3. Один киломоль идеального газа расширяется изотермически при температуре T. В течение процесса его объем увеличивается в n раз. Найти изменение внутренней и свободной энергии, работу и количество теплоты, полученной газом.

• При изотермическом процессе температура, а значит и внутренняя энергия, остаются постоянными, то есть $\Delta U = 0$. Согласно первому началу работа равна полученному количеству теплоты:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V}dV = RT\ln\frac{V_2}{V_1} = RT\ln n = \Delta Q.$$

Уменьшение свободной энергии при изотермическом процессе равно совершенной работе: $-\Delta F = A$.

Ответ: $A = \Delta Q = -\Delta F = RT\ln n$, $\Delta U = 0$.

7-4. Определить показатель адиабаты смеси идеальных газов, состоящей из ν_1 = 2,0 киломолей кислорода и ν_2 = 3,0 киломолей углекислого газа.

• Можно вычислить теплоемкости c_P и c_V, рассматривая изобарический и изохорический процессы в этой смеси, а затем определять показатель адиабаты как отношение этих теплоемкостей. Но это – долгий путь. Удобнее использовать две разные формы записи внутренней энергии: выразить полную внутреннюю энергию смеси через подлежащий определению показатель адиабаты $U = \dfrac{\nu}{\gamma - 1}RT$, а внутренние энергии кислорода и углекислого газа – через количество степеней свободы $U_1 = \dfrac{i_1\nu_1}{2}RT$, $U_2 = \dfrac{i_2\nu_2}{2}RT$. Учитывая, что $U = U_1 + U_2$ и $\nu = \nu_1 + \nu_2$, находим $\dfrac{\nu_1 + \nu_2}{\gamma - 1}RT = \dfrac{i_1\nu_1}{2}RT + \dfrac{i_2\nu_2}{2}RT$, откуда легко получить выражение $\gamma = 1 + \dfrac{2(\nu_1 + \nu_2)}{i_1\nu_1 + i_2\nu_2} = 1 + \dfrac{2(2+3)}{5\cdot 2 + 6\cdot 3} = 1{,}36$.

Ответ: $\gamma = 1{,}36$.

7-5. Один киломоль идеального газа изобарически нагрели на ΔT = 72 К, сообщив ему теплоту Q = 1,60 мДж. Найти приращение внутренней энергии и показатель адиабаты газа.

• Приращение внутренней энергии газа найдем из первого начала термодинамики
$\Delta U = Q - A = Q - R\Delta T = 1600\cdot 10^3 - 8{,}31\cdot 10^3 \cdot 72 = 1002\cdot 10^3$ Дж. Вместе с тем, для киломоля газа $Q = c_P\Delta T$, а $\Delta U = c_V\Delta T$. Отношение $\dfrac{Q}{\Delta U}$ равно искомому показателю адиабаты: $\dfrac{Q}{\Delta U} = \dfrac{c_P\Delta T}{c_V\Delta T} = \dfrac{c_P}{c_V} = \gamma$. Поэтому

$$\gamma = \frac{Q}{\Delta U} = \frac{1600\cdot 10^3}{1002\cdot 10^3} = 1{,}6.$$

Ответ: $\Delta U = Q - A = 1002$ кДж, $\gamma = \dfrac{Q}{\Delta U} = \dfrac{1600}{1002} = 1{,}6$.

7-6. При давлении p_1 идеальный газ занимал объем V_1. Его адиабатически расширили до объема V_2. Определить изменение внутренней энергии и совершенную газом работу.

• Запишем уравнение адиабатического процесса как

$$p_1V_1{}^{\gamma} = pV^{\gamma} \quad \text{и} \quad T_1V_1{}^{\gamma-1} = TV^{\gamma-1}.$$

Для вычисления работы воспользуемся первым уравнением процесса:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1V_1^{\gamma}dV}{V^{\gamma}} = -p_1V_1^{\gamma}\cdot\frac{1}{\gamma-1}\cdot\frac{1}{V^{\gamma-1}}\Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{p_1V_1^{\gamma}}{\gamma-1}\left(\frac{1}{V_1^{\gamma-1}}-\frac{1}{V_2^{\gamma-1}}\right) = \frac{p_1V_1}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right].$$

Для вычисления изменения внутренней энергии $\Delta U = \frac{m}{\mu}c_V(T_2 - T_1)$ воспользуемся вторым уравнением процесса $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$ и уравнением Клапейрона-Менделеева $p_1V_1 = \frac{m}{\mu}RT_1$. Учтем, что $c_V = \frac{c_V}{R}R = \frac{c_V}{c_P - c_V}R = \frac{R}{\gamma-1}$, откуда

$$\Delta U = \frac{m}{\mu}\cdot\frac{R}{\gamma-1}T_1\left(\frac{T_2}{T_1}-1\right) = \frac{p_1V_1}{\gamma-1}\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}-1\right].$$

A и ΔU совпадают с точностью до знака, что и должно быть согласно первому началу, так как при адиабатическом процессе $\Delta Q = 0$.

Ответ: $\Delta U = \frac{p_1V_1}{\gamma-1}\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}-1\right]$, $A = \frac{p_1V_1}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]$.

7-7. Из баллона, содержащего близкий к идеальному газ при давлении p_1 и температуре T_1, выпустили половину газа. Считая процесс адиабатическим, определить окончательные температуру и давление газа.

• Используем из предыдущей задачи две формы записи уравнения адиабатического процесса, чтобы получить новое уравнение: $pT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = const$. Отсюда $\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$ (1). Уравнения Клапейрона-Менделеева для начального и конечного состояний: $p_1V_1 = \frac{m}{\mu}RT_1$; $p_2V_2 = \frac{m}{2\mu}RT_2$. Поделив первое уравнение на второе, получим $\frac{p_1}{p_2} = 2\frac{T_1}{T_2}$

(2) . Выразим p_2 из (1) и подставим в (2): $\frac{p_1}{T_1}=2\frac{p_2}{T_2}=\frac{2p_1(\frac{T_1}{T_2})^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}}{T_2}$, откуда $(\frac{T_1}{T_2})^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}\frac{T_1}{T_2}=(\frac{T_1}{T_2})^{\frac{1}{1-\gamma}}=\frac{1}{2}$, следовательно, $T_2=T_1\cdot 2^{1-\gamma}$. Далее из (2) можно найти $p_2=p_1\cdot 2^{-\gamma}$.

Ответ: $T_2=T_1\cdot 2^{1-\gamma}$, $p_2=p_1\cdot 2^{-\gamma}$.

7-8. Найти молярную теплоемкость газа c при политропическом процессе, описываемом уравнением $pV^n = const.$

• С учетом уравнения Клапейрона-Менделеева запишем уравнение политропического процесса для одного киломоля газа в виде $TV^{n-1}=const$. Перепишем его как $T=\frac{const}{V^{n-1}}$ и вычислим производную от температуры по давлению:

$$\frac{dT}{dV}=\frac{d(\frac{const}{V^{n-1}})}{dV}=const\cdot\frac{d(V^{1-n})}{dV}=const\cdot(1-n)V^{-n}=(1-n)\frac{const/V}{V^n/V}=(1-n)\frac{T}{V}.$$

Если рассматривать полученную производную, как отношение дифференциалов dT и dV, то производную $\frac{dV}{dT}$ легко найти, перевернув отношение: $\frac{dV}{dT}=-\frac{V}{T(n-1)}$.

Запишем первое начало $\delta Q=c_V dT+pdV$ и подставим δQ в определение теплоемкости $(c=\frac{\delta Q}{dT})$:

$$c=\frac{\delta Q}{dT}=c_V+p\frac{dV}{dT}=c_V+p[-\frac{V}{T(n-1)}]=c_V-\frac{1}{n-1}\cdot\frac{pV}{T}=c_V-\frac{1}{n-1}R=$$

$$=c_V-\frac{1}{n-1}(c_P-c_V)=c_V-\frac{c_V}{n-1}(\frac{c_P}{c_V}-1)=c_V-c_V\frac{\gamma-1}{n-1}=c_V\frac{n-\gamma}{n-1}.$$

Ответ: $c=c_V\frac{n-\gamma}{n-1}$.

7-9. Показать, что процесс, при котором работа идеального газа пропорциональна изменению его внутренней энергии, описывается уравнением $P\cdot V^n=\alpha$, где n и α – постоянные.

• Рассмотрим два возможных варианта решения.
Способ первый. Из уравнения процесса находим зависимость давления от объема $P = \alpha \cdot V^{-n}$. Работа газа при изменении объема от V_1 до V_2 составляет $A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \frac{\alpha}{1-n}\left(V_2^{1-n} - V_1^{1-n}\right)$. Внутренняя энергия газа $U = \frac{1}{\gamma - 1}PV$ после подстановки зависимости давления от объема принимает вид $U = \frac{\alpha}{\gamma - 1}V^{1-n}$, а ее изменение равно $\Delta U = \frac{\alpha}{\gamma - 1}\left(V_2^{1-n} - V_1^{1-n}\right)$. Видно, что $\Delta U = \frac{1-n}{\gamma - 1}A$, то есть, работа в этом процессе действительно пропорциональна приращению внутренней энергии.
Способ второй. Запишем условие пропорциональности работы приращению внутренней энергии в виде $\delta A = \lambda \cdot dU$, или $PdV = \lambda d(\frac{1}{\gamma - 1}PV)$, где λ - коэффициент пропорциональности. Домножим обе части этого равенства на (γ - 1) и раскроем дифференциал произведения PV в правой части по правилу вычисления дифференциала от произведения двух функций, чтобы получить уравнение $(\gamma - 1)PdV = \lambda(PdV + VdP)$, которое после приведения подобных членов принимает вид $\lambda VdP = (\gamma - \lambda - 1)PdV$. Это - обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка. Метод решения таких уравнений хорошо известен - надо разделить переменные так, чтобы давление осталось только в левой части уравнения, а объем – только в правой: $\frac{dP}{P} = \frac{\gamma - \lambda - 1}{\lambda}\frac{dV}{V}$. Далее обе части этого уравнения можно проинтегрировать и получить $\ln P = \frac{\gamma - \lambda - 1}{\lambda}\ln V + \ln\alpha$, где α –постоянная интегрирования. Обозначив $n = -\frac{\gamma - \lambda - 1}{\lambda}$, находим уравнение процесса $P = \alpha V^{-n}$, что и требовалось показать.
Ответ: $P = \alpha V^{-n}$.

Задачи для самостоятельного решения

7-10. Найти внутреннюю энергию воздуха в помещении объемом V = 100 м^3 при нормальном атмосферном давлении (p_0 = 1,01·10^5 Па). Показатель адиабаты воздуха γ = 1,44.

Ответ: $U = \dfrac{p_0 V}{\gamma - 1}$ = 2,3·10^7 Дж.

7-11. Водород, находившийся при нормальных условиях в закрытом сосуде объемом V, охладили на ΔT. Найти изменение внутренней энергии и отданное количество теплоты.

Ответ: $\Delta U = \Delta Q = p_0 V\Delta T/T_0(\gamma - 1)$.

7-12. Расширяясь, водород совершил работу A. Определить количество теплоты, подведенное газу, если процесс протекал: 1) изобарически, 2) изотермически.

Ответ: 1) $A\gamma/(\gamma - 1)$, 2) A.

7-13. При изотермическом (температура T) расширении одного киломоля кислорода ему было передано количество теплоты ΔQ. Во сколько раз увеличился объем газа?

Ответ: $V_2/V_1 = \exp(\Delta Q/RT)$.

7-14. Два теплоизолированных баллона, наполненных воздухом, соединены короткой трубкой с краном. Известны объемы баллонов, давления и температуры воздуха в них V_1, V_2, P_1, P_2, T_1, T_2. Найти температуру и давление воздуха, которые установятся после открытия крана.

Ответ: $T = \dfrac{P_1V_1 + P_2V_2}{\dfrac{P_1V_1}{T_1} + \dfrac{P_2V_2}{T_2}}$, $\quad P = \dfrac{P_1V_1 + P_2V_2}{V_1 + V_2}$.

7-15. Вычислить удельные теплоемкости c_P и c_V смеси идеальных газов, состоящей из m_1 = 7,0 г азота и m_1 = 20,0 г аргона.

Ответ: c_P = 0,65 кДж/(кг·К), c_V = 0,42 кДж/(кг·К).

7-16. Найти количество степеней свободы молекул идеального газа, молярная теплоемкость которого: а) при постоянном давлении c_P = 29 кДж/(кгмоль·К), б) в процессе $PT = const$ равна c = 29 кДж/(кгмоль·К).

Ответ: а) $i = 2\left(c_P/R - 1\right) = 5$, б) $i = 2\left(c/R - 2\right) = 3$.

7-17. При адиабатическом сжатии газа его объем уменьшился в n раз, а давление возросло в k раз. Найти показатель адиабаты газа.

Ответ: $\gamma = \ln k/\ln n$.

7-18. При адиабатическом сжатии кислорода массой m (начальное давление p_1) его внутренняя энергия увеличилась на ΔU, а температура

стала T_2 . Определить изменение температуры и конечное давление газа.
Ответ: $\Delta T = \mu(\gamma - 1)\Delta U/mR$.
7-19. Объем одного киломоля идеального газа с показателем адиабаты γ меняли по закону $V = a/T$, где a – константа. Температура газа изменилась на ΔT. Найти количество теплоты, полученное газом.
Ответ: $\Delta Q = (2 - \gamma)R\Delta T/(\gamma - 1)$.
7-20. Идеальный газ с показателем адиабаты γ расширяется по закону $P = \alpha V$, где α - постоянная. Первоначальный объем газа V_0. В результате расширения его объем увеличился в k раз. Рассчитать приращение внутренней энергии газа и работу, совершенную газом.
Ответ: $\Delta U = \dfrac{\alpha(k^2-1)V_0^2}{\gamma - 1}, A = \dfrac{\alpha}{2}(k^2-1)V_0^2$.
7-21. Один киломоль идеального газа с показателем адиабаты γ совершает процесс, при котором его давление P пропорционально T^{α}. Найти молярную теплоемкость газа в этом процессе.
Ответ: $C = C_V + (1-\alpha)R$.

Контрольные задачи

7-22. Доказать, что внутренняя энергия U воздуха в комнате не зависит от температуры, если наружное давление P постоянно. Вычислить U при нормальном атмосферном давлении для комнаты объемом 40 м^3.
7-23. Два киломоля идеального газа при температуре T_0 охладили изохорически, в результате давление газа уменьшилось в n раз. Затем газ изобарически расширили так, что его температура стала равна первоначальной. Найти количество теплоты, полученное газом.
7-24. Какое количество теплоты выделится, если азот массой m при температуре T и давлении p_1, изотермически сжать до давления p_2?
7-25. Азот сжали в η раз, один раз адиабатически, другой - изотермически. Начальные состояния газа в обоих случаях одинаковы. Найти соотношение работ, затраченных на сжатие.
7-26. Вычислить показатель адиабаты γ для смеси, состоящей из ν_1 киломолей одноатомного газа и ν_2 киломолей двухатомного газа из жестких молекул.
7-27. Показать, что процесс, при котором работа идеального газа прямо пропорциональна приращению внутренней энергии, происходит при постоянной теплоемкости.

7-28. Один киломоль идеального газа с показателем адиабаты γ совершил процесс, при котором его давление зависело от температуры по закону $p = AT^{\alpha}$, где A и α - постоянные. В результате процесса температура газа изменилась на ΔT. Определить работу, которую совершил газ.

7-29. Один киломоль аргона расширяется по закону $PV^{n} = const, n = 1{,}50$. Его температура понижается на $\Delta T = 26$ К. Найти количество теплоты, полученное газом, и работу, совершенную газом.

7-30. Объем киломоля идеального газа с показателем адиабаты γ изменяют по закону $V = a/T$, где a – постоянная. Найти количество теплоты, полученное газом в этом процессе, если его температура повысилась на ΔT.

7-31. Для идеального газа с известной молярной теплоемкостью c_V найти зависимость молярной теплоемкости от объема в процессе $P = P_0 e^{\alpha V}$, где P_0 и α - постоянные.