

Лекция 1-12. Первый закон термодинамики

Введение.

Первый закон термодинамики – это закон сохранения энергии в тепловых процессах, известен из школьного курса физики в виде $Q = \Delta W_{\text{вн}} + A$, где Q – количество теплоты, переданное газу, $\Delta W_{\text{вн}}$ – изменение внутренней энергии газа, A – работа газа. Каждая из этих величин может быть отрицательной.

§1. Основные физические величины

Количество теплоты это энергия, которая передается от одного тела к другому при их контакте или другими способами, например, излучением (но не конвекцией).

Количество теплоты *не является* термодинамической функцией, не является характеристикой газа, тела. В отличие от внутренней энергии, количество теплоты определяется *процессом*, происходящим с газом, с термодинамической системой, а не состоянием системы, и в этом смысле принципиально отличается от внутренней энергии и является аналогом работы. Чтобы обратить внимание на эту особенность теплоты, ее небольшую порцию принято обозначать δQ (не приращение, как мы сказали бы о внутренней энергии, а именно небольшую порцию теплоты!). Единицей измерения количества теплоты является 1 Джоуль. Внесистемная единица измерения 1 ккал = 4186,8 Дж это количество теплоты, которое необходимо передать 1 кг воды для его нагревания на 1 К, то есть численно 1 ккал равна удельной *теплоемкости воды*.

***Внутренняя энергия тела** есть суммарная энергия его молекул. Поскольку молекулы идеального газа не обладают потенциальной энергией взаимодействия между собой (по определению идеального газа), то внутренняя энергия идеального одноатомного газа, молекулы которого имеют три степени свободы, равна суммарной кинетической энергии поступательного движения молекул газа*

$$W_{\text{вн}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_0 v_i^2}{2} = \frac{N}{N} \sum_{i=1}^N \frac{m_0 v_i^2}{2} = N \frac{m_0}{2} \frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N} = N \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} =$$

$$= N \langle W_k \rangle = N \frac{3}{2} kT = \nu N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \frac{m}{M} RT, \text{ где } \nu = \frac{m}{M} - \text{количество вещества, } m - \text{масса газа, } M - \text{молярная масса, } N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} - \text{число Авогадро, } R = N_A k - \text{газовая постоянная.}$$

Число « i » степеней свободы молекулы равно числу независимых координат, которые необходимо задать, чтобы однозначно описать состояние молекулы. Для одноатомной молекулы (инертные газы) необходимо задать лишь три декартовы координаты, то есть $i = 3$. Именно эта «тройка» стоит в формуле внутренней энергии. Для двухатомной молекулы (водород H_2 , кислород O_2 , азот N_2), которую можно зрительно представить в виде «гантели», необходимо задать три поступательные (декартовы) координаты и две угловые координаты, характеризующие положение «гантели» по отношению к двум осям, относительно которых вращение «заметно» (нет вращения относительно оси, совпадающей с осью «гантели»), то есть $i = 5$. Для трех- (и более) - атомных молекул нужно учитывать три поступательные и три вращательные степени свободы, то есть $i = 6$. Для многоатомных молекул при высоких температурах могут возбуждаться так называемые колебательные (деформационные) степени свободы, так что число степеней свободы может быть и больше, чем 6. Более детально этот вопрос будет рассмотрен ниже.

Итак, в более общей форме формулу для расчета внутренней энергии можно записать в виде $W_{\text{вн}} = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT$.

Физические величины, характеризующие состояние термодинамической системы (газа) и являющиеся функциями термодинамических параметров, являются функциями состояния и называются термодинамическими функциями.

Внутренняя энергия это *термодинамическая функция* одного *термодинамического параметра* – температуры. Существуют и

другие термодинамические функции. Небольшое приращение внутренней энергии определяется только приращением температуры $dW_{\text{вн}} = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R dT$, являясь так называемым *полным дифференциалом термодинамической функции* – внутренней энергии.

Работа газа. Рассмотрим сосуд, закрытый подвижным поршнем. Найдем работу, которую совершит газ при перемещении поршня. Очевидно, что *газ будет совершать работу только при изменении объема* (из механики известно, что работа совершается только при перемещении точки приложения сил). По определению, элементарная работа равна $\delta A = \vec{F} d\vec{s} = F_x dx$, если ось Ox выбрать вдоль направления возможного движения поршня, а F_x – проекция на эту ось действующей на поршень со стороны газа силы. По определению, давление газа есть $p = \frac{F_{\perp}}{S}$, где S – площадь поверхности, на которую действует сила. Тогда можно записать $\delta A = F_x dx = p S dx = p dV$, где dV – изменение объема газа под поршнем при малом его перемещении. Обратите внимание, что для обозначения *элементарной работы* (малого количества работы) используется обозначение δA (такое же, как и для обозначения элементарного количества теплоты), а не dA , поскольку не существует изменения работы, приращения работы.

Итак, *элементарная работа газа совершается при изменении объема и равна произведению давления на приращение объема газа, то есть $\delta A = p dV$* . При значительном изменении объема газа *работа газа* может быть вычислена по формуле

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

Значение этого интеграла определяется видом

зависимости давления от объема $p(V)$, то есть зависит от процесса, в котором участвует газ при расширении. (Напомним, что наглядно работу газа можно увидеть как *площадь под графиком функции $p(V)$ в p – V координатах* в соответствии с геометрическим смыслом интеграла.)

§2. Работа газа в изопроцессах

Работа газа в изохорном процессе равна нулю. Действительно, поскольку в изохорном процессе объем газа остается неизменным, а газ совершает работу только тогда, когда расширяется, то в изохорном процессе работа не совершается.

Работа газа в изобарном процессе хорошо известна со школы. Разумеется, что ее можно получить из определения работы $\delta A = p dV$ и $A = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1)$, так как $p = \text{const}$.

Работа газа в изотермическом процессе численно равна площади под графиком изотермы (гиперболы), то есть $\delta A = p dV$, $A = \int_1^2 p dV = \frac{m}{M} RT \int_1^2 \frac{1}{V} dV = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$, так как из уравнения Менделеева–Клапейрона $p = \frac{m}{M} RT \frac{1}{V}$.

В заключение заметим, что *работа газа* может быть как положительной (если газ расширяется), так и отрицательной (если газ сжимается). Иногда говорят о *работе над газом* A' . Обратившись к определению работы в механике можно догадаться, что *работа над газом* внешних сил и *работа газа* связаны простым соотношением $A' = -A$.

§3. Первый закон термодинамики

Первое начало термодинамики, представляющий собой закон сохранения энергии, примененный к тепловым процессам, можно записать в очевидной форме $\delta Q = dW_{\text{вн}} + \delta A$, то есть количество теплоты, переданное системе, идет на увеличение ее (системы) внутренней энергии и на совершение системой работы. Заметим, что каждая из входящих в закон величин может быть отрицательной. Смысл отрицательных значений этих величин уже обсуждался выше.

Этот закон был установлен в середине 19 века и связан с именами Майера (1840 г.), Джоуля и Гельмгольца (1847 г.).

Первый закон термодинамики как закон сохранения энергии, не может определить направление протекания процессов (то же и в механике: закон сохранения энергии, например, не обязывает тело падать вниз в поле тяготения Земли). За направление протекания процессов в термодинамике отвечает другой закон – так называемый *второй закон* (или второе начало) *термодинамики*.

§4. Теплоемкость

Теплоемкостью тела (газа) называется количество теплоты, которое необходимо подвести к нему (или отнять от него) для его нагревания (охлаждения) на 1 К. Если теплоемкость не зависит от температуры, то $C = \frac{Q}{\Delta T}$; в более общем случае

$C = \frac{\delta Q}{dT}$. Очевидно, что определенная таким образом теплоем-

кость зависит от массы тела (газа): чем больше тело, тем больше требуется теплоты для его нагревания. Чтобы характеризовать тепловые свойства вещества, используют понятия *удельной теплоемкости* и *молярной теплоемкости*.

Удельной теплоемкостью c называется теплоемкость единицы массы вещества; удельная теплоемкость численно равна количеству теплоты Q , которое требуется для изменения температуры 1 кг вещества на 1 К, то есть $c = \frac{C}{m} = \frac{Q}{m \Delta T}$

(если теплоемкость не зависит от температуры). В общем случае удельная теплоемкость определяется формулой $c = \frac{C}{m} = \frac{\delta Q}{m dT}$.

Молярной теплоемкостью называется теплоемкость единицы количества вещества (одного моля); молярная теплоемкость численно равна количеству теплоты Q , которое требуется для изменения температуры 1 моля вещества на 1 К, то есть $c_v = \frac{C}{\nu} = \frac{Q}{\nu \Delta T}$ (если теплоемкость не зависит от температуры).

В общем случае удельная теплоемкость определяется формулой

$c_v = \frac{\delta Q}{\nu dT}$. С учетом хорошо известного выражения для количества

вещества $\nu = \frac{m}{M}$ получим связь молярной и удельной теплоемко-

стей $c_v = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{M}{m} \frac{\delta Q}{dT} = Mc$, то есть $c_v = Mc$.

Рассмотренные три вида теплоемкостей всегда можно различить по единицам измерения теплоемкости: $[C] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$; удельной

теплоемкости: $[c] = \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$; молярной теплоемкости: $[c_v] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

§5. Теплоемкость газов в изопроцессах

В отличие от твердых тел (теплоемкость твердых будет рассмотрена позже), расширением которых можно пренебречь, теплоемкость газов зависит от *процесса*, в котором газ получает теплоту. Поэтому для газов различают **теплоемкость при постоянном объеме** C_v и **теплоемкость при постоянном давлении** C_p . Эти понятия применимы для каждой из рассмотренных выше «разновидностей» теплоемкости (газа, удельной, молярной).

Вычислим теплоемкость идеального газа при *постоянном объеме* (постоянную величину здесь и ниже будем обозначать нижним индексом) $C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{dW_{\text{вн}} + \delta A}{dT} \right)_v = \frac{dW_{\text{вн}}}{dT} = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R$, так как при постоянном объеме газ не совершает работу $\delta A = (pdV)_v = 0$. Здесь также учтено выражение для внутренней энергии идеального газа, полученное в первом параграфе.

Теплоемкость газа при *постоянном давлении* равна $C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dW_{\text{вн}} + \delta A}{dT} \right)_p =$

$$= \frac{dW_{\text{вн}}}{dT} + \frac{\delta A}{dT} = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R + \left(\frac{pdV}{dT} \right)_p = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R + \frac{m}{M} R = \frac{i+2}{2} \frac{m}{M} R$$

с учетом уравнения Менделеева–Клапейрона. Тогда отношение теплоемкостей газа при постоянном объеме и постоянном давлении (ниже мы увидим, что эта величина является показателем

адиабаты) равно $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$. В таблице приведены значения

показателя адиабаты для инертных (одноатомных) газов, для двухатомных газов и для трех- и многоатомных газов. Из таблицы видно, что экспериментальные значения показателя адиабаты хорошо согласуются с теорией, учитывающей степени свободы молекулы газа.

газ	γ	газ	γ	газ	γ
<i>He</i>	1,66	<i>H₂</i>	1,410	<i>H₂O</i> (пар)	1,32
<i>Ne</i>	1,64	<i>HCl</i>	1,400	<i>CO₂</i>	1,30
<i>Ar</i>	1,67	<i>N₂</i>	1,404	<i>C₂H₄</i> (этилен)	1,25
<i>Kr</i>	1,68	<i>CO</i>	1,404	<i>CH₄</i> (метан)	1,31
<i>Xe</i>	1,67	<i>O₂</i>	1,401	<i>NH₃</i> (аммиак)	1,31

Для молярных теплоемкостей можно записать $c_{vV} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \frac{i}{2} R$ и $c_{vp} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \frac{i+2}{2} R$. Отсюда их разность, очевидно, будет равна $c_{vp} - c_{vV} = R$. Эта формула называется *уравнением Майера* и отражает физический смысл газовой постоянной: *газовая постоянная равна разности молярных теплоемкостей идеального газа при постоянном давлении и постоянном объеме.*

Литература.

1. Матвеев А. Н. Молекулярная физика, М., Высш. шк., 1987
2. Трофимова. Курс физики
3. Савельев. Курс физики, т. 1