

измеряется площадью, ограниченной на рис. 10.2 осью абсцисс, линией C_1C_2 и двумя пунктирными вертикальными прямыми $V = V_1$ и $V = V_2$.

Таким образом, понятно, что работа A_{1-2} зависит не только от начального и конечного состояний системы (C_1 и C_2), но и от того, как осуществляется процесс перехода и, соответственно, какова кривая C_1C_2 , изображающая этот процесс в диаграмме ($p - V$).

Работа системы в процессах, изображенных на рис. 10.3 кривыми $C_1L_2C_2$, $C_1L_1C_2$ и $C_1L_3C_2$ измеряется разными по величине площадями, так что

$$A_{L_2} > A_{L_1} > A_{L_3}$$

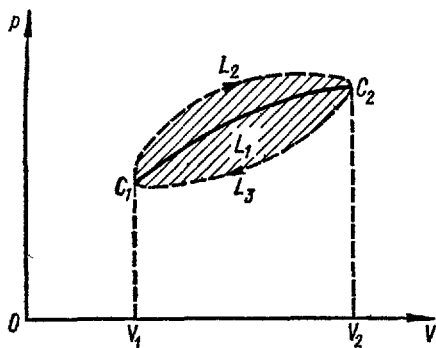


Рис. 10.3.

Если процесс совершался по замкнутой кривой $C_1L_2C_2L_3C_1$ так, что после его завершения система возвратилась в первоначальное состояние, то полная работа системы в этом процессе не равна нулю. В результате сложения положительной работы, совершаемой системой в процессе расширения $C_1L_2C_2$ и отрицательной работы, совершаемой системой в процессе сжатия $C_2L_3C_1$, получается результирующая положительная работа, измеряемая за-

штрихованной на рис. 10.3 площадью.

4. Из уравнения (10.3) видно, что Q_{1-2} так же, как и работа A_{1-2} , является функцией не только начального и конечного состояний системы, но и вида процесса. Для перевода системы из одного состояния в другое ей нужно сообщить разное количество теплоты в зависимости от вида термодинамического процесса. Это подтверждает сказанное в § 10.2.

§ 10.5. Теплоемкость вещества. Изопроцессы идеального газа

1. Для характеристики тепловых свойств тел в термодинамике широко пользуются понятием теплоемкости. **Теплоемкостью тела** называют отношение количества сообщаемой ему теплоты δQ к соответствующему изменению dT температуры тела. Эксперименты и теоретические расчеты показывают, что теплоемкость тела зависит от его химического состава, массы и термодинамического состояния (например, от температуры), а также, что особенно важно подчеркнуть, — от вида процесса изменения состояния тела при сообщении ему теплоты δQ . В этом мы убедимся дальше на примере идеальных газов.

2. Для однородных тел удобно пользоваться удельной и молярной теплоемкостями. **Удельной теплоемкостью** называют физическую величину c , численно равную количеству теплоты, которое нужно сообщить единице массы вещества для изменения его температуры на 1 К в рассматриваемом термодинамическом процессе. Теплоемкость **о д н о р о д н о г о** тела равна произведению массы M тела на удельную теплоемкость его вещества:

$$Mc = \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{или} \quad c = \frac{1}{M} \frac{\delta Q}{dT}. \quad (10.6)$$

Таким образом, связь между δQ и dT для однородного тела имеет вид

$$\delta Q = McdT. \quad (10.7)$$

Очевидно, что удельная теплоемкость c не должна зависеть от массы M вещества, содержащегося в теле.

Молярной (или мольной) теплоемкостью называют физическую величину C , численно равную количеству теплоты, которое нужно сообщить одному молю вещества для изменения его температуры на 1 К в рассматриваемом термодинамическом процессе. Очевидно, что

$$C = \mu c = \frac{\mu}{M} \frac{\delta Q}{dT}, \quad (10.6')$$

где μ — молярная масса вещества, а c — его удельная теплоемкость в том же процессе. Поэтому выражение (10.7) для δQ можно также записать в форме

$$\delta Q = \frac{M}{\mu} CaT. \quad (10.7')$$

3. Среди многочисленных практических применений термодинамики (расчеты тепловых двигателей, холодильных машин и т. п.), пожалуй, наиболее часто приходится иметь дело с **изопроцессами** в газах. Так называют процессы в газах, при которых один из трех основных параметров состояния (p , V или T) не изменяется, а масса газа $M = \text{const}$. На основании соотношений (10.5') и (10.7') уравнение (10.4) первого закона термодинамики для равновесных процессов изменения состояния газа можно записать в виде

$$\frac{M}{\mu} CdT = dU + pdV. \quad (10.8)$$

4. Начнем с рассмотрения процесса, протекающего при неизменном объеме газа ($V = \text{const}$) и называемого **изохорическим (изохорным) процессом**. В диаграмме $p - V$ этот процесс изображается прямой, параллельной оси ординат. На рис. 10.4 показаны процессы изохорического нагревания (1—2) и охлаждения (1—3).

Изохорический процесс практически осуществляется при нагревании или охлаждении газа в толстостенном сосуде постоянного объема.

В этом процессе $dV = 0$, и газ не совершает работы: $\delta A = pdV = 0$. Поэтому из первого закона термодинамики (10.8) следует, что в изохорическом процессе вся теплота, сообщаемая газу, идет на изменение его внутренней энергии: $\delta U = \delta Q$. Если C_V — молярная теплоемкость газа в изохорическом процессе, или, как обычно говорят, «при постоянном объеме», то

$$dU = \frac{M}{\mu} C_V dT. \quad (10.9)$$

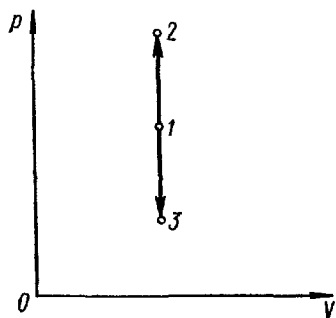


Рис. 10.4.

Опыты показывают, что величина C_V зависит от химического состава газа и его температуры. Однако в не очень широком интервале изменения температуры можно считать, что $C_V \approx \text{const}$ (более подробно этот вопрос мы рассмотрим в § 11.6). Поэтому приращение внутренней энергии газа при изменении его температуры от T_1 до T_2 в изохорическом процессе:

$$\Delta U_{1-2} = U_2 - U_1 = \frac{M}{\mu} C_V (T_2 - T_1). \quad (10.9')$$

Соответственно, теплота, сообщаемая газу в этом процессе,

$$Q_{1-2} = \frac{M}{\mu} C_V (T_2 - T_1). \quad (10.9'')$$

Если $T_2 > T_1$, то теплота подводится к газу ($Q_{1-2} > 0$), если $T_2 < T_1$, то теплота отводится от газа ($Q_{1-2} < 0$).

5. Во всех других процессах, кроме изохорического, объем газа изменяется. Если газ не идеальный, то в состав его внутренней энергии входит не только энергия теплового движения молекул, но также потенциальная энергия их взаимодействия, которая зависит от среднего расстояния между молекулами и, следовательно, должна изменяться при сжатии или расширении газа. Поэтому для реальных газов формулы (10.9) и (10.9') выражают изменение внутренней энергии только в изохорическом процессе, т. е. характеризуют зависимость энергии теплового движения молекул газа от его температуры.

Иначе обстоит дело для и д е а л ь н о г о г а з а, так как в нем нет сил межмолекулярного взаимодействия. Внутренняя энергия идеального газа представляет собой только энергию теплового движения молекул и непосредственно не зависит от размера объема, занимаемого данной массой рассматриваемого газа. Она может изменяться при сжатии или расширении газа только вследствие того, что при этом происходит изменение температуры. Таким образом, соотношения (10.9) и (10.9') должны быть справедливы для л ю б о г о процесса изменения состояния и д е а л ь н о г о г а з а, а в н у т р е н н я я э н е р г и я

идеального газа должна зависеть только от его массы, химического состава и температуры.

Справедливость этого важного положения, которым мы будем широко пользоваться в дальнейшем, была подтверждена опытами Ж. Гей-Люссака и Д. Джоуля. Схема опытов Д. Джоуля приведена на рис. 10.5. В сосуде *A* находится разреженный газ, близкий по своим свойствам к идеальному. Температура газа равна T_1 . Из сосуда *B* газ выкачан. Оба сосуда и соединяющая их трубка теплоизолированы от внешней среды ($\delta Q = 0$). Если открыть кран *C*, то газ расширится и займет объем всей установки. Опыты показали, что температура

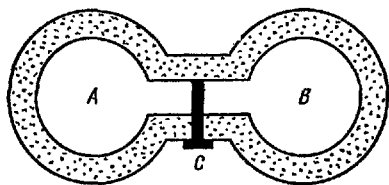


Рис. 10.5.

газа при этом не изменяется, оставаясь равной T_1 . Не изменяется также и внутренняя энергия газа. В самом деле, газ не совершает работы против внешних сил: $\delta A = 0$. Поскольку, кроме того, и $\delta Q = 0$, то из выражения (10.4) следует, что $dU = 0$ и $U = \text{const}$. Таким образом, внутренняя энергия идеального газа не зависит от его объема. В гл. XIII мы увидим, что для реального газа внутренняя энергия зависит как от температуры, так и от его объема.

Таким образом, для любого равновесного процесса изменения состояния идеального газа уравнение (10.8) первого закона термодинамики можно записать в форме

$$\frac{M}{\mu} C dT = \frac{M}{\mu} C_V dT + p dV, \quad (10.8')$$

где C — молярная теплоемкость идеального газа в рассматриваемом процессе.

6. Изобарическим (изобарным) процессом называют термодинамический процесс, протекающий при постоянном давлении в системе ($p = \text{const}$). Такой процесс осуществляется, например, при нагревании или охлаждении газа, находящегося в цилиндре с подвижным поршнем, на который действует постоянное внешнее давление. На рис. 10.6 показаны процессы изобарического расширения газа при его нагревании (процесс 1—2) и изобарического сжатия газа при его охлаждении (процесс 1—3).

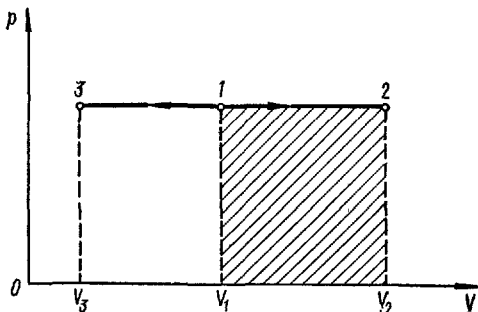


Рис. 10.6.

Элементарное количество теплоты, сообщаемое газу в изобарическом процессе,

$$\delta Q = \frac{M}{\mu} C_p dT, \quad (10.10)$$

где C_p — молярная теплоемкость газа в изобарическом процессе, или, как обычно говорят, «при постоянном давлении».

Из уравнения Менделеева—Клапейрона (9.9) следует, что для идеального газа при $p = \text{const}$

$$dV = \frac{M}{\mu} \frac{R}{p} dT.$$

Поэтому элементарная работа, совершаемая идеальным газом в изобарическом процессе,

$$\delta A = p dV = \frac{M}{\mu} R dT \quad (10.11)$$

и

$$R = \frac{\delta A}{\frac{M}{\mu} dT}. \quad (10.11')$$

Таким образом, универсальная газовая постоянная R численно равна работе, совершаемой одним молем идеального газа при его изобарическом нагревании на один градус.

Для нахождения связи между молярными теплоемкостями C_p и C_v идеального газа подставим выражения (10.10) и (10.11) в уравнение (10.8')

$$\frac{M}{\mu} C_p dT = \frac{M}{\mu} C_v dT + \frac{M}{\mu} R dT.$$

Таким образом,

$$C_p = C_v + R. \quad (10.12)$$

Это соотношение называют **уравнением Р. Майера**. Оно показывает, что молярная теплоемкость идеального газа при постоянном давлении больше его молярной теплоемкости при постоянном объеме на величину, равную универсальной газовой постоянной. Этот результат легко понять, так как в изобарическом процессе, в отличие от изохорического, теплота, сообщаемая газу, расходуется не только на изменение внутренней энергии газа, но также еще и на совершение им работы.

Работа, совершаемая газом в изобарическом процессе 1—2,

$$A_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 (V_2 - V_1). \quad (10.13)$$

Работа A_{1-2} измеряется площадью, заштрихованной на рис. 10.6. Для идеального газа выражение (10.13) можно также представить в виде

$$A_{1-2} = \frac{M}{\mu} R (T_2 - T_1). \quad (10.13')$$

Если в интервале температур от T_1 до T_2 молярную теплоемкость C_p можно считать постоянной, то теплота, сообщаемая газу в изобарическом процессе 1—2,

$$Q_{1-2} = \frac{M}{\mu} C_p (T_2 - T_1). \quad (10.13'')$$

4. **Изотермическим процессом** называют термодинамический процесс, протекающий при постоянной температуре ($T = \text{const}$). Процесс расширения или сжатия газа можно считать изотермическим, если он осуществляется сравнительно медленно, а теплоемкость внешней среды столь велика, что теплообмен между газом и внешней средой не вызывает изменения ее температуры. Примерами изотермических процессов являются также процессы кипения, конденсации, плавления и кристаллизации химически чистых веществ, происходящие при постоянном внешнем давлении.

Для идеального газа в процессе $T = \text{const}$ выполняется закон Бойля—Мариотта: $pV = \text{const}$. Поэтому в диаграмме ($p - V$) линия, изображающая изотермический процесс и называемая **изотермой**, имеет вид равнобочной гиперболы (рис. 10.7). В изотермическом процессе внутренняя энергия идеального газа не изменяется:

$$dU = \frac{M}{\mu} C_v dT = 0.$$

Следовательно, вся теплота, сообщаемая газу, расходуется на совершение газом работы против внешних сил:

$$Q_{1-2} = A_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{M}{\mu} RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (10.14)$$

При расширении газа $V_2 > V_1$ и совершаемая им работа $A_{1-2} > 0$. Эта работа измеряется площадью, заштрихованной на рис. 10.7. В процессе изотермического расширения к газу нужно подводить теплоту ($Q_{1-2} > 0$). При сжатии газа (процесс 1—3 на рис. 10.7) работа

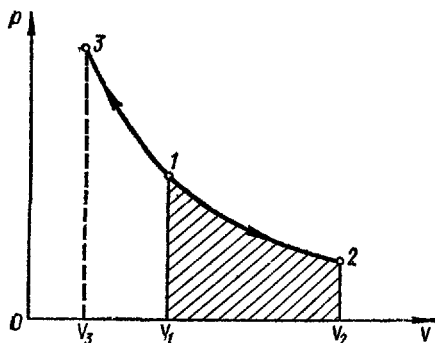


Рис. 10.7.

A_{1-3} , совершаемая газом, отрицательна, т. е. сжатие осуществляется за счет положительной работы внешних сил $A'_{1-3} = -A_{1-3} > 0$. В процессе изотермического сжатия теплоту нужно отводить от газа ($Q_{1-3} < 0$).

Теплоемкость газа в изотермическом процессе C_T бесконечно велика, так как $\delta Q \neq 0$, а $dT = 0$.

8. Помимо рассмотренных процессов в газах, большой практический интерес представляет адиабатический (адиабатный) процесс. Его широко применяют в циклах двигателей внутреннего сгорания, холодильных установках и т. д. Процесс, совершаемый системой, называют адиабатическим, если в нем отсутствует обмен энергией в форме теплоты (теплообмен) между системой и внешней средой. Адиабатический процесс подчиняется условию $\delta Q \equiv 0$. Следует подчеркнуть, что отсутствие теплообмена нельзя формулировать в виде условия $Q = 0$. В самом деле, из равенства $Q = 0$ вовсе не следует, что на отдельных участках рассматриваемого процесса нет теплообмена между системой и окружающей средой. Оно означает лишь, что в целом за весь процесс алгебраическая сумма количеств теплоты, подведенной к системе и отведенной от нее, равна нулю.

Практически адиабатический процесс осуществляется при достаточно быстром расширении или сжатии газа. Условие адиабатичности будет выполнено, если процесс протекает так быстро, что теплообмен между газом и внешней средой не успевает произойти.

Из первого закона термодинамики (10.4) следует, что в адиабатическом процессе

$$\delta A = -dU,$$

т. е. работа совершается системой за счет убыли ее внутренней энергии. Для идеального газа

$$\delta A = -\frac{M}{\mu} C_V dT. \quad (10.15)$$

При адиабатическом расширении газ охлаждается: $\delta A = pdV > 0$, а $dT < 0$. При адиабатическом сжатии газ нагревается: $\delta A < 0$, а $dT > 0$. Теплоемкость газа в адиабатическом процессе $C_{ад} = 0$, так как $\delta Q = 0$, а $dT \neq 0$.

Найдем связь между параметрами состояния идеального газа (например, p и V) в адиабатическом процессе. Для этого перепишем уравнение (10.15) в форме

$$pdV = -\frac{M}{\mu} C_V dT,$$

а величину $\frac{M}{\mu} dT$ найдем из уравнения Менделеева—Клапейрона:

$$\frac{M}{\mu} R dT = d(pV) = pdV + Vdp.$$

Таким образом,

$$pdV = -\frac{C_V}{R} (pdV + Vdp),$$

или, учитывая, что для идеального газа $C_V + R = C_p$,

$$C_p pdV + C_V Vdp = 0.$$

Разделим обе части этого уравнения на $C_V pV$:

$$\kappa \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0,$$

где

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} \quad (10.16)$$

— безразмерная величина, называемая **показателем адиабаты**. Пренебрегая зависимостью C_V от температуры, можно считать, что для данного газа $\kappa = \text{const}$. Так как

$$\kappa \frac{dV}{V} = \kappa d \ln V = d \ln V^\kappa \quad \text{и} \quad \frac{dp}{p} = d \ln p,$$

то написанное выше уравнение можно представить в таком виде

$$d \ln V^\kappa + d \ln p = 0 \quad \text{или} \quad d \ln(pV^\kappa) = 0.$$

Следовательно, в равновесном адиабатическом процессе изменения состояния идеального газа

$$pV^\kappa = \text{const}. \quad (10.17)$$

Это уравнение называют **уравнением Пуассона**. Соотношения между давлением и температурой, а также между объемом и температурой идеального газа в адиабатическом процессе имеют вид

$$p \cdot T^{\frac{\kappa}{1-\kappa}} = \text{const} \quad \text{и} \quad V \cdot T^{\frac{1}{\kappa-1}} = \text{const}. \quad (10.18)$$

Эти соотношения легко получить из (10.17), пользуясь уравнением Менделеева—Клапейрона.

Линию, изображающую адиабатический процесс в диаграмме состояния, называют **адиабатой**. На рис. 10.8 сплошной линией показан вид адиабаты в $(p - V)$ диаграмме. Для сравнения на том же рисунке пунктирной линией изображена изотерма, соответствующая температуре газа в начальном состоянии 1 . Так как для любого идеального газа показатель адиабаты $\kappa > 1$, то в $(p - V)$ диаграмме адиабата всегда идет круче, чем изотерма. Объясняется это тем, что при адиабатическом сжатии увеличение давления обусловлено не только уменьшением объема газа, как при изотермическом сжатии, но также еще и увеличением температуры. При адиабатическом расширении темпе-

ратура газа уменьшается, поэтому давление газа падает быстрее, чем при изотермическом расширении.

Работу, совершаемую газом в адиабатическом процессе 1—2 и измеряемую заштрихованной на рис. 10.8 площадью, найдем, интегрируя выражение (10.15) для δA :

$$A_{1-2} = \frac{M}{\mu} C_V (T_1 - T_2). \quad (10.19)$$

Из уравнения Майера (10.12) и выражения (10.16) для показателя адиабаты κ следует, что

$$C_V = \frac{R}{\kappa - 1}. \quad (10.20)$$

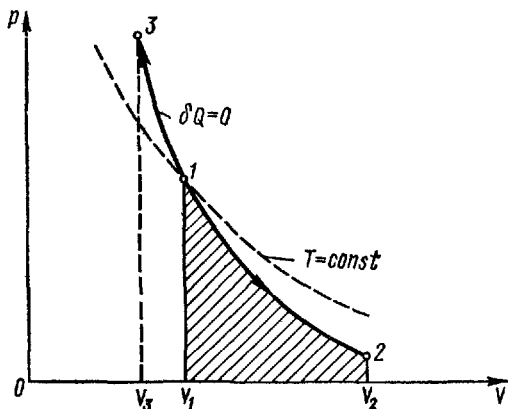


Рис. 10.8.

Поэтому

$$A_{1-2} = \frac{M}{\mu} \cdot \frac{R}{\kappa - 1} (T_1 - T_2) = \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \frac{T_2}{T_1} \right]. \quad (10.19')$$

В соответствии с соотношениями (10.18)

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}.$$

Следовательно, выражение (10.19') для работы A_{1-2} можно также представить в виде

$$A_{1-2} = \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} \right], \quad (10.21)$$

или

$$A_{1-2} = \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]. \quad (10.22)$$

9. Обобщением рассмотренных нами четырех процессов изменения состояния идеального газа является политропический процесс. Политропическим (политропным) процессом называют термодинамический процесс в идеальном газе, описываемый уравнением

$$pV^n = \text{const}, \quad (10.23)$$

где n — безразмерная постоянная величина, называемая показателем политропы. Различным значениям постоянной n соответствуют всевозможные разновидности политропического процесса. Например,

$n = 0$ соответствует изобарическому процессу ($p = \text{const}$), $n = 1$ — изотермическому процессу ($pV = \text{const}$), $n = \kappa$ — адиабатическому процессу ($pV^\kappa = \text{const}$), наконец, $n = \pm \infty$ — изохорическому процессу ($V = \text{const}$).

Найдем выражение для молярной теплоемкости C идеального газа в политропическом процессе. Из уравнения (10.8') первого закона термодинамики

$$C = C_V + \frac{\mu p}{M} \cdot \frac{dV}{dT}. \quad (10.24)$$

Связь между объемом газа и его температурой в политропическом процессе легко найти из (10.23) и уравнения Менделеева — Клапейрона:

$$V^{n-1} \cdot T = \text{const}.$$

Поэтому

$$(n-1)V^{n-2} \cdot T dV + V^{n-1} dT = 0$$

и

$$\frac{dV}{dT} = -\frac{V}{(n-1)T}.$$

Подставим это выражение для dV/dT в уравнение (10.24):

$$C = C_V - \frac{pV}{(n-1)\frac{M}{\mu}T} = C_V - \frac{R}{n-1}.$$

Наконец, воспользовавшись соотношением (10.20), окончательно получим

$$C = \frac{n-\kappa}{(\kappa-1)(n-1)} R. \quad (10.25)$$

В частности, при $n = 0$ (изобарический процесс)

$$C = \frac{\kappa R}{\kappa-1} = \kappa C_V = C_p;$$

при $n = 1$ (изотермический процесс) $|C| = \infty$,

при $n = \kappa$ (адиабатический процесс) $C = 0$ и

при $n = \pm \infty$ (изохорический процесс) $C = \frac{R}{\kappa-1} = C_V$.

Работа, совершаемая идеальным газом в политропическом процессе 1-2,

$$\begin{aligned} A_{1-2} &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^n dV}{V^n} = \frac{p_1 V_1^n}{n-1} [V_1^{1-n} - V_2^{1-n}] = \\ &= \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]. \end{aligned} \quad (10.26)$$