

Теплоемкость идеального газа

Изопроцессы

Внутренняя энергия и теплоемкость идеального газа

Средняя энергия одной молекулы

$$U = \frac{i}{2} kT$$

Т.к. молекулы идеального газа на расстоянии не взаимодействуют, внутренняя энергия газа равна сумме внутренних энергий всех молекул

Для 1 моля, где $N=N_A$

$$U = N_A U = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT$$

Внутренняя энергия произвольной массы m

$$U = \frac{m}{\mu} U_m = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT$$

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры

Теплоемкость

Теплоёмкость тела величина, равная количеству теплоты, которую надо сообщить телу, чтобы повысить его температуру на 1 градус для нагревания этого тела на один градус:

$$dQ = cm dT$$

если $m=1\text{ кг}$

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad \left(\frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right)$$

Удельная теплоёмкость (c) – количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на один градус.
 $[c] = \left(\frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{кг}} \right)$

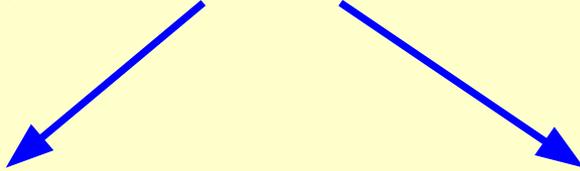
Для газов удобно пользоваться молярной теплоемкостью C_{μ} – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля газа на 1 градус:

$$C_{\mu} = c \cdot \mu \quad \left(\frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \right)$$

Молярные теплоемкости всех газов с одинаковым числом степеней свободы i равны, а удельные – различны (т.к. разные молярные массы μ)

Теплоёмкость термодинамической системы зависит от того, как изменяется состояние системы при нагревании.

Наибольший интерес представляет теплоемкость для случаев, когда нагревание происходит при условии


$$V = \text{Const} \quad (c_V)$$

$$p = \text{Const} \quad (c_p).$$

$$V = \text{Const} \quad (c_V)$$

Если газ нагревать при постоянном объёме, то всё подводимое тепло идёт на нагревание газа, то есть изменение его внутренней энергии. Работы над другими телами не совершается.

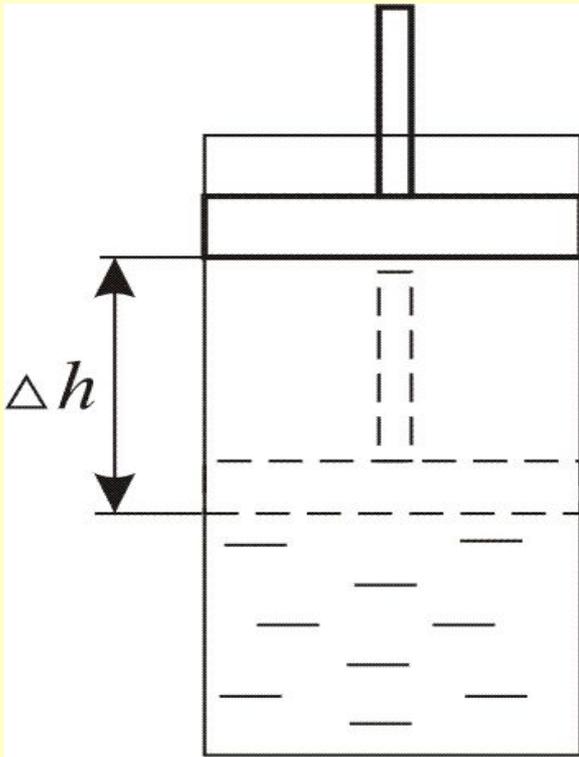
$$dQ_V = dU \quad (dA = 0) \quad C_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU_\mu}{dT}$$

Т.к. для 1 моля

$$U_\mu = \frac{i}{2} RT$$

$$C_V = \frac{i}{2} R$$

Т.о. C_V не зависит от температуры, а зависит только от числа степеней свободы i равны, т.е. от числа атомов в молекуле газа.



$$p = \text{Const} \quad (c_p)$$

Если нагревать газ при постоянном давлении (C_p) в сосуде с поршнем, то подводимое тепло затрачивается и на нагревание газа, и на совершение работы.

Поэтому, для повышения T на 1 К понадобится больше тепла, чем в случае $V = \text{Const}$

Следовательно, $C_p > C_v$

Запишем I начало ТД для 1 моля газа

$$dQ_p = dU_\mu + p dV_\mu$$

разделим на dT

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{dU_\mu}{dT} + p \left(\frac{dV_\mu}{dT} \right)_p = C_V + R$$

Из основного уравнения МКТ имеем:

$$pV_\mu = RT \quad \longrightarrow \quad V_\mu = RT/p$$

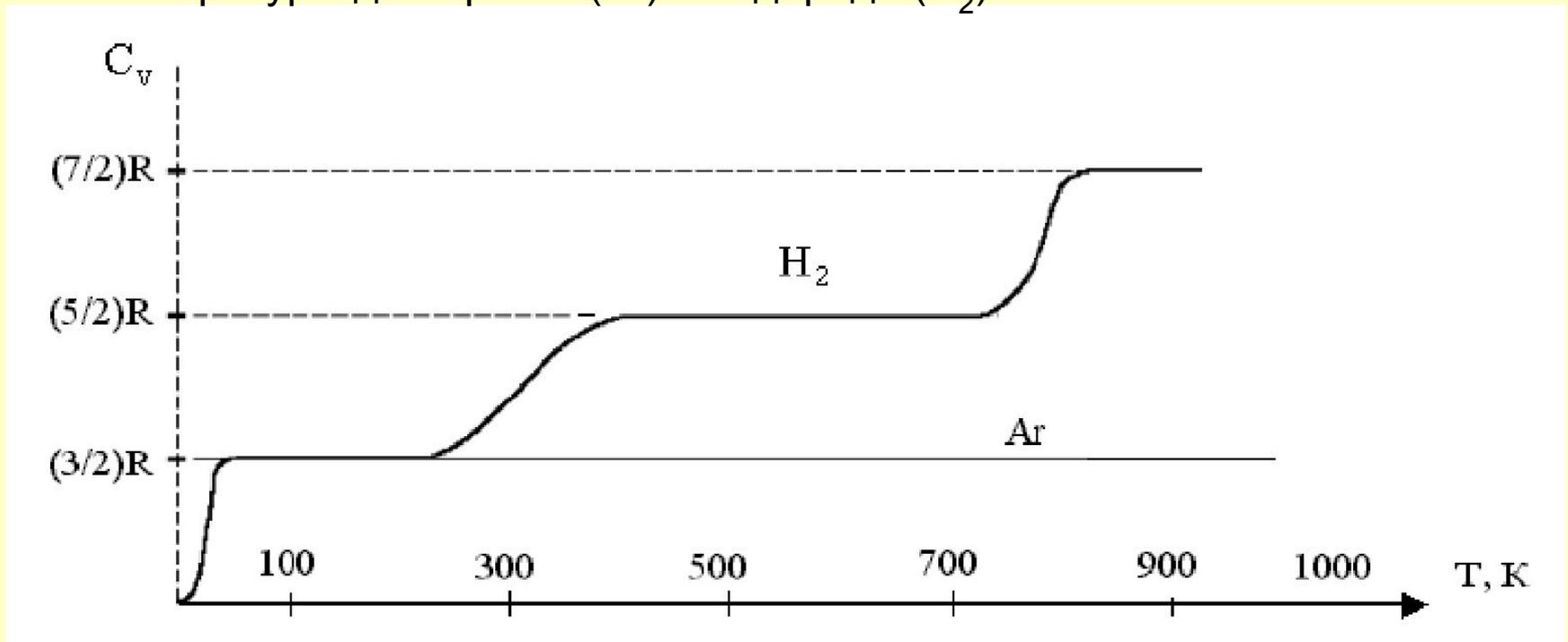
Т.о. работа, которую совершает 1 моль идеального газа при повышении температуры на 1К равна газовой постоянной **R**.

отношение C_p/C_v есть постоянная для каждого газа величина

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{i}{2}R + R}{\frac{i}{2}R} = 1 + \frac{2}{i} = \frac{i+2}{i} = \gamma$$

Число степеней свободы, проявляющееся в теплоемкости зависит от температуры.

Рис. качественная зависимость молярной теплоемкости C_V от температуры для аргона (Ar) и водорода (H_2)



Результаты МКТ верны для определенных температурных интервалов, причем каждому интервалу соответствует свое число степеней свободы.

Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

Изопроцесс – процесс, проходящий при постоянном значении одного из основных термодинамических параметров – P , V или T .

- 1) **изохорический процесс**, при котором объем системы остается постоянным ($V = \text{const}$).
- 2) **изобарический процесс**, при котором давление, оказываемое со стороны системы на окружающие тела, остается постоянным ($p = \text{const}$).
$$A = p(V_2 - V_1)$$
- 3) **изотермический процесс**, при котором температура системы остается постоянной ($T = \text{const}$).
- 4) **адиабатический процесс**, при котором на протяжении всего процесса теплообмен с окружающей средой отсутствует ($dQ = 0$; $Q = 0$)

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A$$

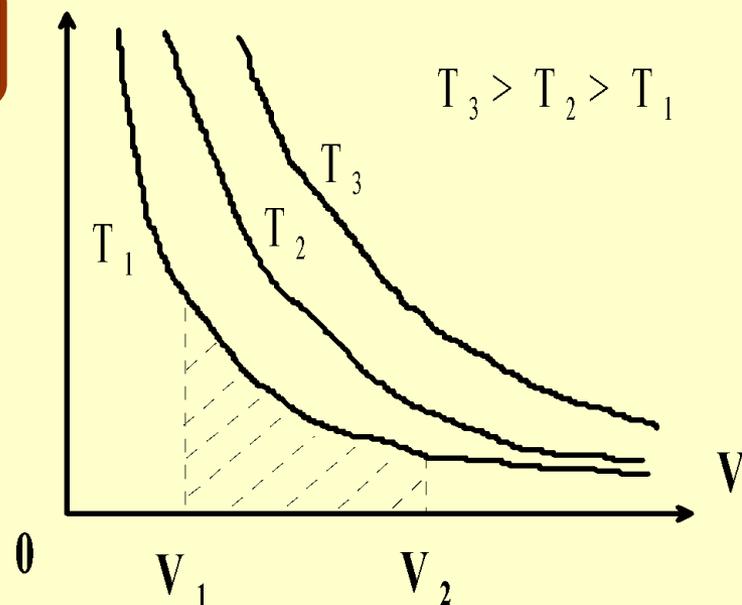
► Изотермический процесс – процесс, происходящий в физической системе при постоянной температуре ($T = \text{const}$).

В идеальном газе при изотермическом процессе произведение давления на объем постоянно – закон Бойля – Мариотта: И з о т е р м а

$$PV = \text{const при } T = \text{const.}$$

Найдем работу газа при изотермическом процессе :

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \nu \frac{RT}{V} dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$



Используя формулу $U = \nu c_V T$, получаем

$$dU = \nu c_V dT = 0$$

Следовательно, *внутренняя энергия газа при изотермическом процессе не меняется* .

Поэтому

$$\Delta Q = \Delta A$$

Значит, *при изотермическом процессе вся теплота, сообщаемая газу, идет на совершение им работы над внешними телами* .

$$Q = A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Поэтому

Чтобы при расширении газа его температура не понижалась, к газу необходимо подводить количество теплоты, равное его работе над внешними телами .

► Изохорический процесс – процесс, происходящий в физической системе при постоянном объеме ($V = \text{const}$).

$$\frac{P}{T} = \text{const} \text{ при } V = \text{const} \quad \text{- закон Шарля}$$

При изохорическом процессе механическая работа газом не совершается.

$$\Delta Q = \Delta U$$

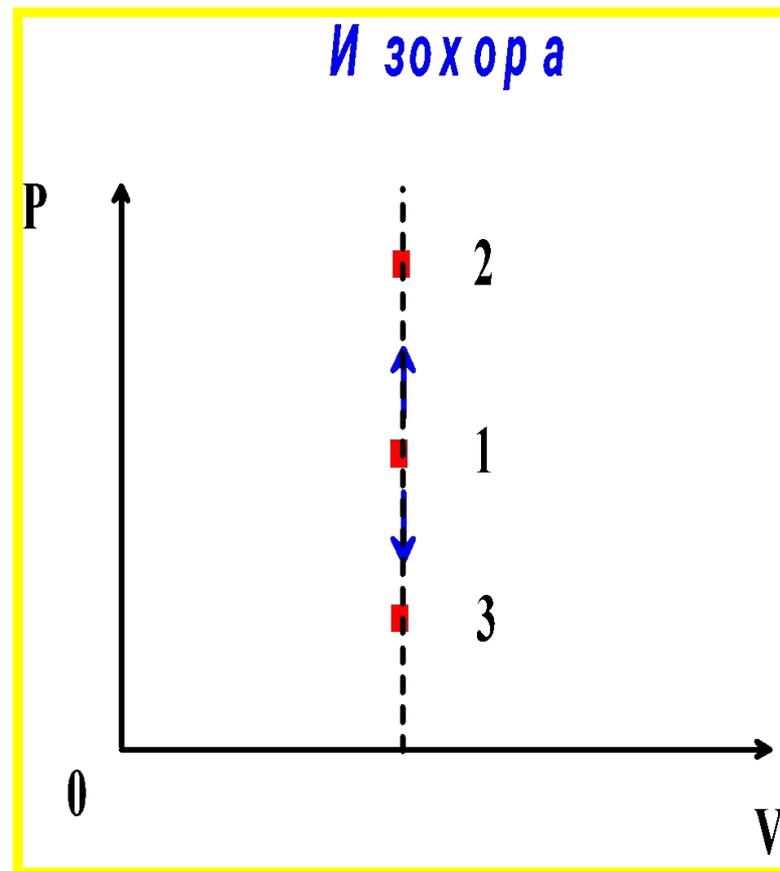
Изохорический процесс: $V = \text{const}$

Из уравнения состояния идеального газа для двух температур T_1 и T_2 следует

$$p_1 V = \frac{m}{M} R T_1 \quad p_2 V = \frac{m}{M} R T_2$$

откуда

$$p_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1}$$



В процессе $1 \rightarrow 2$ происходит нагревание газа

В процессе $1 \rightarrow 3$ происходит охлаждение газа

Пусть начальное состояние газа отвечает состоянию при нормальных условиях $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$, $p_0 = 1 \text{ атм}$, тогда для произвольной температуры T давление в изохорическом процессе находится из уравнения

$$p = p_0 \frac{T}{T_0}$$

Давление газа пропорционально его температуре - Закон Шарля

Поскольку $dA = pdV = 0$, то *при изохорическом процессе газ не совершает работу над внешними телами.*

При этом переданная газу теплота равна $dQ = dA + dU = dU$

То есть *при изохорическом процессе вся теплота, передаваемая газу, идет на увеличение его внутренней энергии.*

$$d'Q = dU = \frac{m}{M} c_V dT$$

► Изобарический процесс – процесс, происходящий в физической системе при постоянном давлении ($P = \text{const}$).

$$V/T = \text{const} \text{ при } P = \text{const}$$

- закон Гей-Люссака

$$\Delta Q = \Delta U + A$$

2) Изобарический процесс: $p = \text{const}$

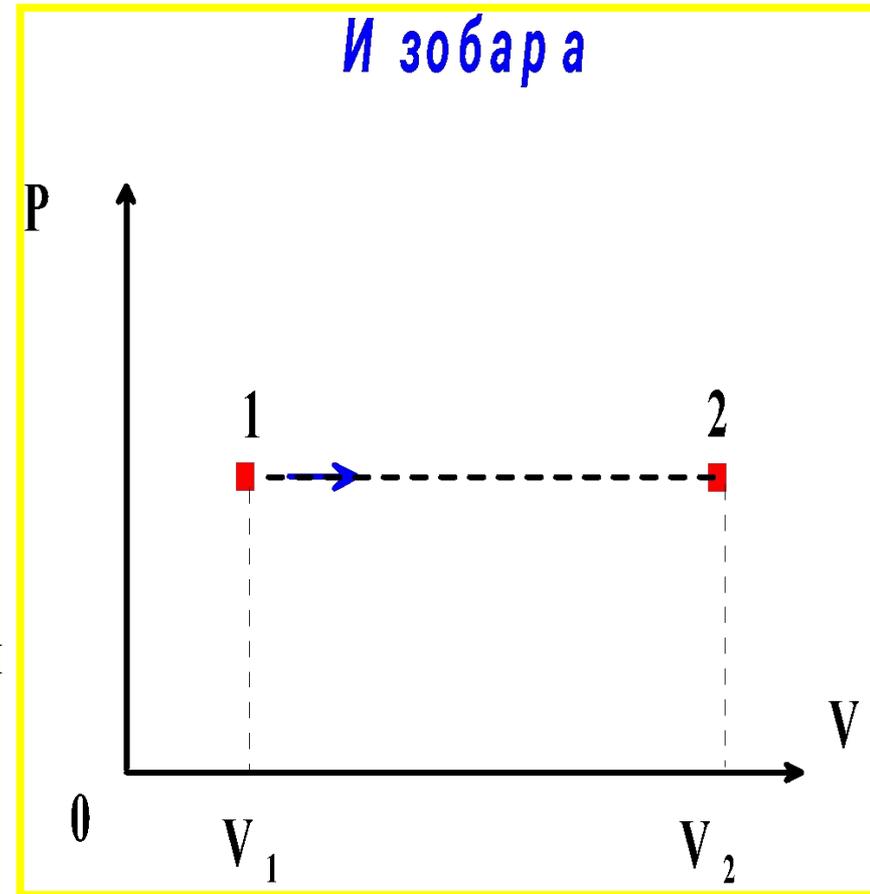
В изобарическом процессе газ совершает работу

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1)$$

Работа равна площади под прямой изобары. Из уравнения состояния идеального газа получаем

$$pV_1 = \frac{m}{M} RT_1 \quad pV_2 = \frac{m}{M} RT_2$$

$$A = p(V_2 - V_1) = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$



Перепишем последнее соотношение в виде

$$R = \frac{A}{\nu(T_2 - T_1)}$$

Это равенство раскрывает **физический смысл газовой постоянной R** - она равна работе 1 моля идеального газа, совершаемой им при нагревании на 1°K в условиях изобарного расширения.

Возьмем в качестве начального состояния - состояние идеального газа при нормальных условиях (T_0, V_0), тогда объем газа V при произвольной температуре T в изобарическом процессе равен

$$V = V_0 \frac{T}{T_0}$$

Объем газа при постоянном давлении пропорционален его температуре - закон Гей-Люссака.

► Адиабатный процесс – процесс, происходящий в физической системе без теплообмена с окружающей средой ($Q = 0$).

$$PV^\gamma = \text{const}$$

уравнение Пуассона.

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}$$

γ – показатель адиабаты.

$$A = -\Delta U$$

4) Адиабатический процесс : $dQ = 0$

При адиабатическом процессе теплообмен между газом и окружающей средой отсутствует. Из первого начала термодинамики получаем

$$dA = - dU$$

Поэтому в адиабатическом процессе работа газа над внешними телами совершается за счет убыли его внутренней энергии.

Используя

$$dU = \nu c_V dT \quad ; \quad dA = p dV$$

находим

$$p dV = -\nu c_V dT$$

С другой стороны, из уравнения состояния идеального газа следует

$$d(pV) = p dV + V dp = \nu R dT$$

Исключая dT , получаем

$$pdV = -c_V(pdV + vdp)/R$$

Откуда

$$\frac{dp}{p} \mp \left(1 + \frac{R}{c_V}\right) \frac{dV}{V} = - \frac{dV}{V}$$

Интегрируя, находим

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} \mp \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Последнюю формулу можно переписать в виде

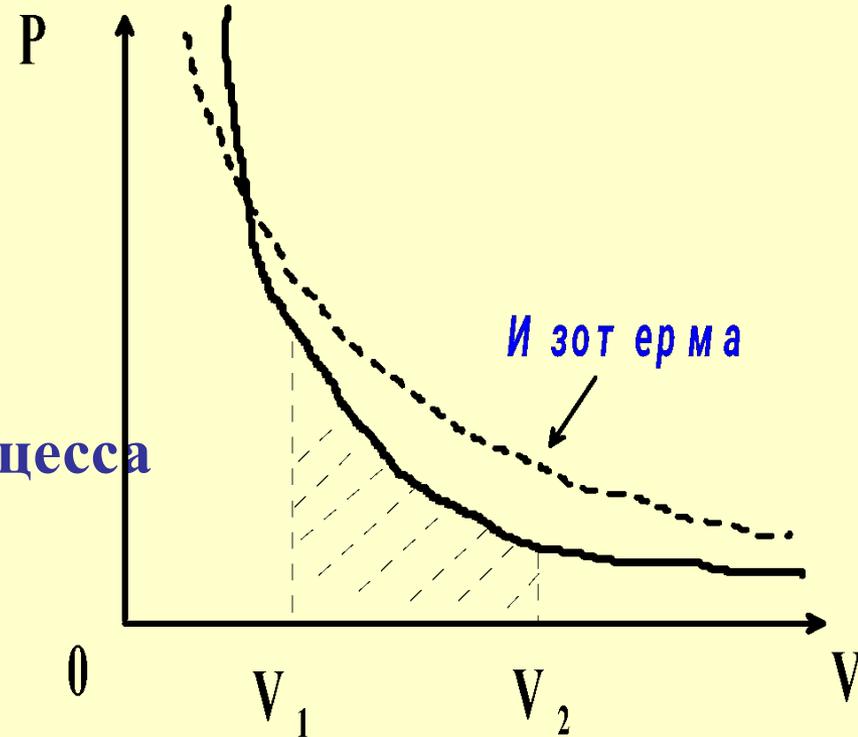
$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \quad \rightarrow \quad p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

Адиабата

Следовательно

$$pV^\gamma = \text{const}$$

это уравнение адиабатического процесса
- уравнение Пуассона



Так как $\gamma > 1$, то у адиабаты давление
меняется от объема быстрее, чем у изотермы.

Используя уравнение состояния идеального газа, преобразуем уравнение Пуассона к виду

$$pRT = \nu RTV^{\gamma-1} = \text{const}$$

Значит

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

или

$$p^{\frac{1}{\gamma}} T = \text{const}$$

При адиабатическом расширении идеальный газ охлаждается, а при сжатии – нагревается.

Полиетропический процесс

Полиетропический процесс – процесс, протекающий при постоянной теплоёмкости, $c_m = const$.

где c_m – молярная теплоемкость.

$$pV^n = const, \quad n = \frac{c - c_p}{c - c_v},$$

где n - показатель политропы.

Найдем *уравнение политропы для идеального газа.*

Из первого начала термодинамики следует

$$dQ = dU + p dV = \nu c_m dT$$

$$dU = \nu c_V dT$$

откуда получаем

$$\nu(c_m - c_V) dT = p dV$$

С другой стороны, из уравнения состояния идеального газа

Поэтому можно записать $vRdT = d(pV) + Vdp = vRdT$

$$(c_m - c_V)(pdV + VdP) = pRdV$$

Поскольку $c_P = c_V + R$ то $(c_m - c_V - R)pdV + (c_m - c_V)Vdp = 0$

$$(c_m - c_P) \frac{dV}{V} + (c_m - c_V) \frac{dp}{p} = 0$$

Обозначим $n = \frac{c_m - c_p}{c_m - c_v}$, получим $n \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$

Интегрируем $n \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \rightarrow p_2 V_2^n = p_1 V_1^n$

Следовательно

$$pV^n = \text{const}$$

- уравнение политропы, n - показатель политропы.

Все **изопрцессы** являются частным случаем политропического процесса:

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad n = \gamma - \text{адиабата.}$$

$$pV = \text{const}, \quad n = 1 - \text{изотерма.}$$

$$p = \text{const}, \quad n = 0 - \text{изобара.}$$

$$pV^n = \text{const}, \quad p^{\frac{1}{n}}V = \text{const},$$

$$n = \pm\infty \Rightarrow V = \text{const} - \text{изохора.}$$

Энтропия

Адиабатические процессы в термодинамических системах могут быть равновесными и неравновесными. Для характеристики равновесного адиабатического процесса можно ввести некоторую физическую величину, которая оставалась бы *постоянной* в течение всего процесса; ее назвали энтропией **S**.

Энтропия есть такая функция состояния системы, элементарное изменение которой при равновесном переходе системы из одного состояния в другое равно полученному или отданному количеству теплоты, деленному на температуру, при которой произошел этот процесс

для бесконечно малого изменения состояния системы

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{cm dT}{T}$$

Изменение энтропии в изопроцессах

Если система совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2, то изменение энтропии:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + A}{T},$$

Найдем изменения энтропии в процессах идеального газа.

Так как

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT,$$

а

$$dA = pdV = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV,$$

то

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{m}{\mu} \frac{R}{V} dV$$

Или

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Изменение энтропии $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$ идеального газа при переходе его из состояния 1 в состояние 2 не зависит от пути перехода $1 \rightarrow 2$.

<i>изохорического процесса:</i>	$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_v \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad V_1 = V_2$
<i>изобарического процесса:</i>	$\Delta S = \frac{m}{\mu} \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT_2}{T_1} = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2 \rho_1 = \rho_2}{T_1},$
<i>изотермического процесса:</i>	$\Delta S = mR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad T_1 = T_2$
<i>адиабатного процесса:</i>	$dQ = 0, \quad \Delta S = 0,$

Следовательно, $S = \text{const}$, адиабатный процесс по другому называют – *изоэнтропийным процессом*.

Во всех случаях, когда система получает извне теплоту, то Q — положительно, следовательно, $S_2 > S_1$ и энтропия системы *увеличивается*.

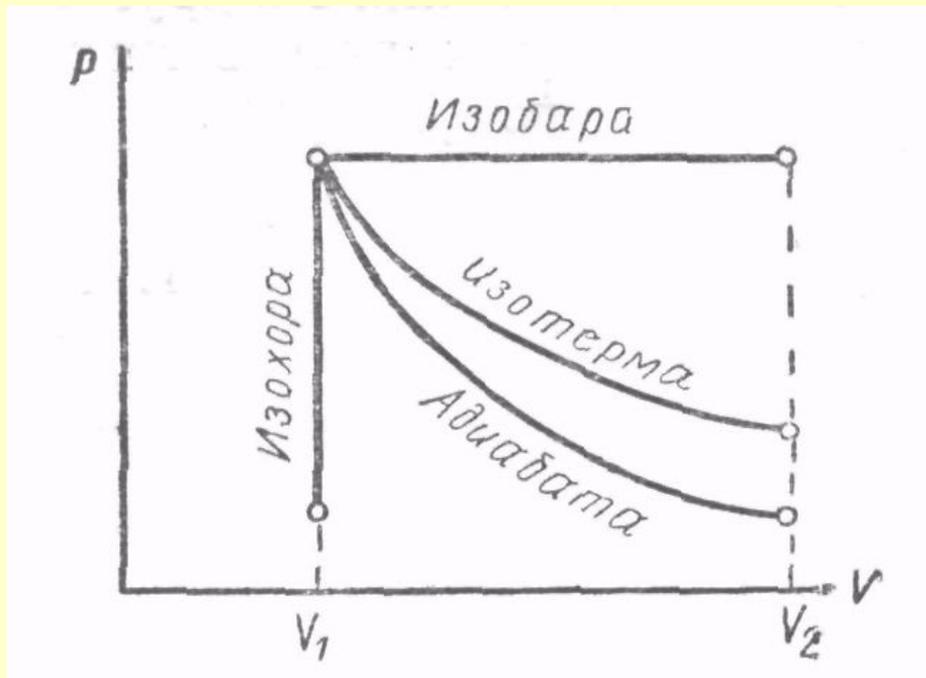
Если же система отдаст теплоту, то Q имеет отрицательный знак и, следовательно, $S_2 < S_1$; энтропия системы *уменьшается*.

Энтропия системы пропорциональна массе (или числу частиц) этой системы

$$Q = c m \Delta T$$

Масса системы представляется в виде суммы масс ее составных частей, поэтому *энтропия всей системы будет равна сумме энтропии ее составных частей*, т. е. энтропия есть аддитивная величина.

Изопроцессы могут быть изображены графически в координатных системах, по осям которых отложены параметры состояния.



давление **p** - объем **V**

температура **T** - объем **V**

температура **T** - давление **p**

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{const}$$

$$V_1 \longrightarrow V_2$$

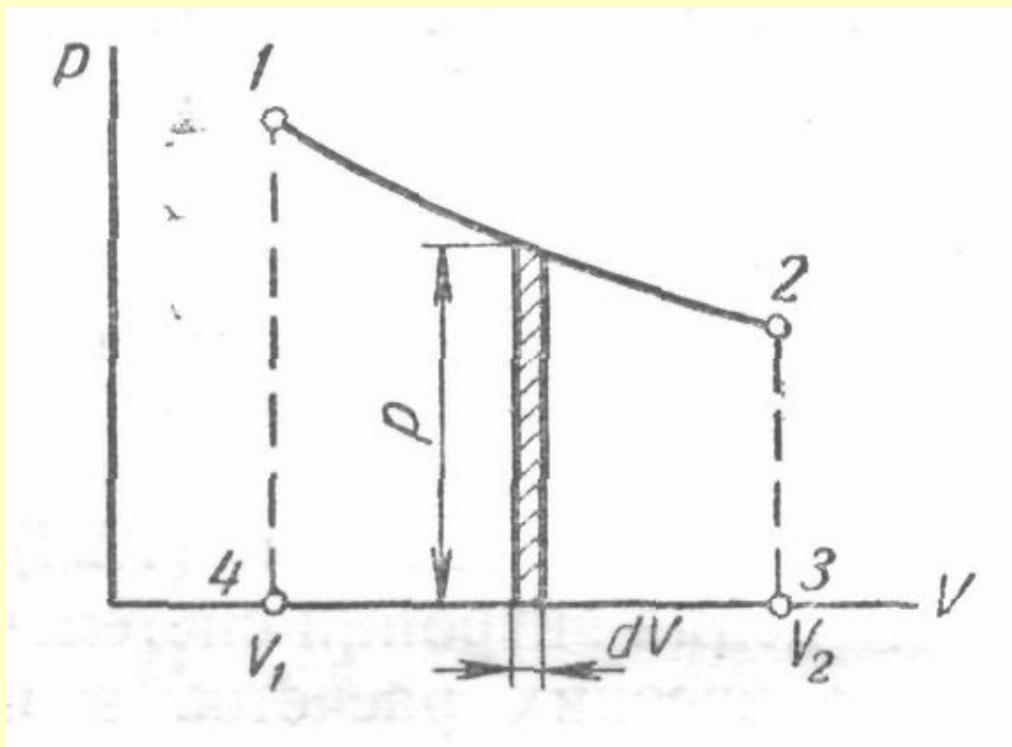
$$p_1 - p_2 = \text{const} \left(\frac{T_1}{V_1} - \frac{T_2}{V_2} \right)$$

При **адиабатическом** расширении внешняя работа совершается только за счет внутренней энергии газа, вследствие чего внутренняя энергия, а вместе с ней и температура газа уменьшаются ($T_2 < T_1$)

При **изотермическом** процессе $T_2 = T_1$

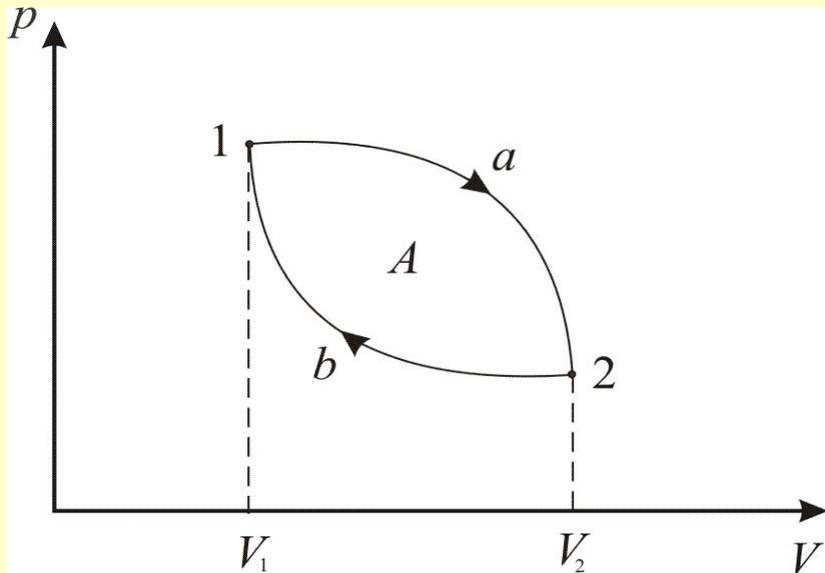
Удобство координатной системы p, V

В масштабе чертежа внешняя работа изображается площадью, ограниченной кривой процесса 1—2 и ординатами начального и конечного состояний



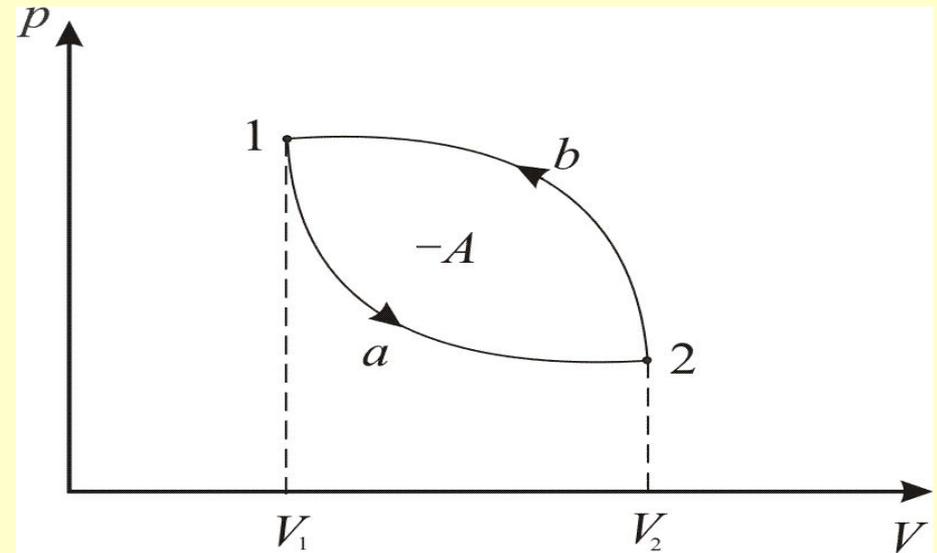
Круговые (замкнутые) процессы

Совокупность термодинамических процессов, в результате которых система возвращается в исходное состояние, называется круговым процессом (циклом).



Прямой цикл – работа за цикл

$$A = \oint pdV > 0$$

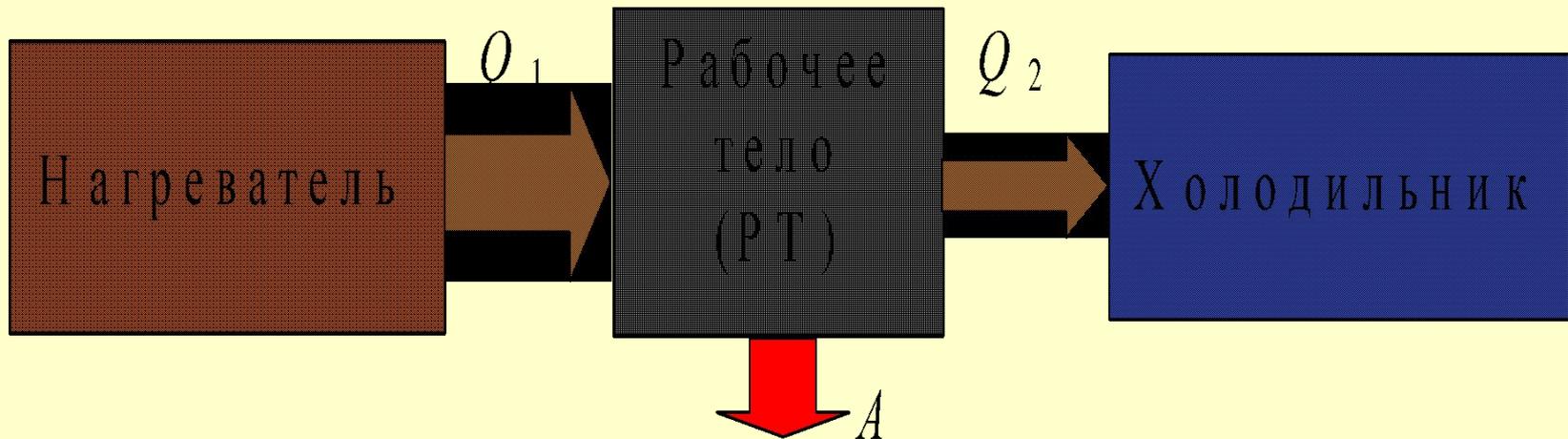


Обратный цикл – работа за цикл

$$A = \oint pdV < 0$$

Тепловая машина

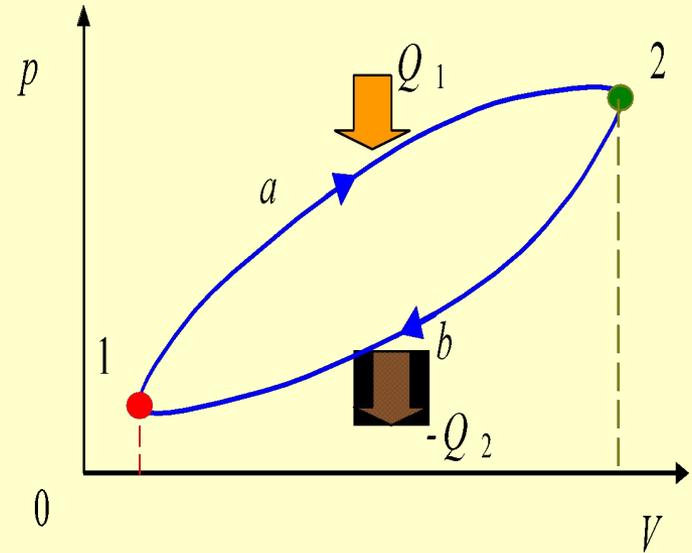
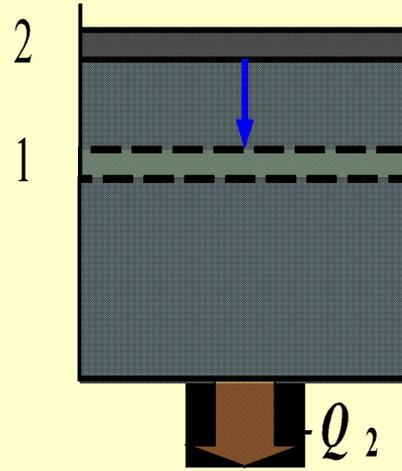
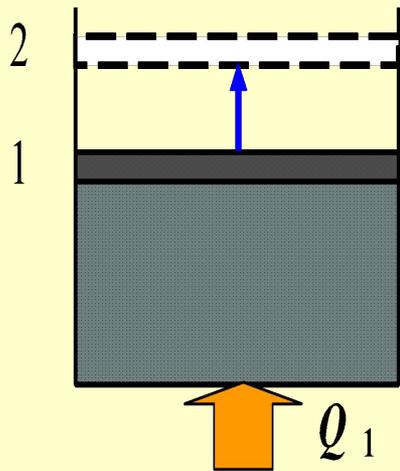
Циклически действующее устройство, превращающее теплоту в работу, называется *тепловой машиной* или *тепловым двигателем*.



Q_1 – тепло, получаемое РТ от нагревателя,

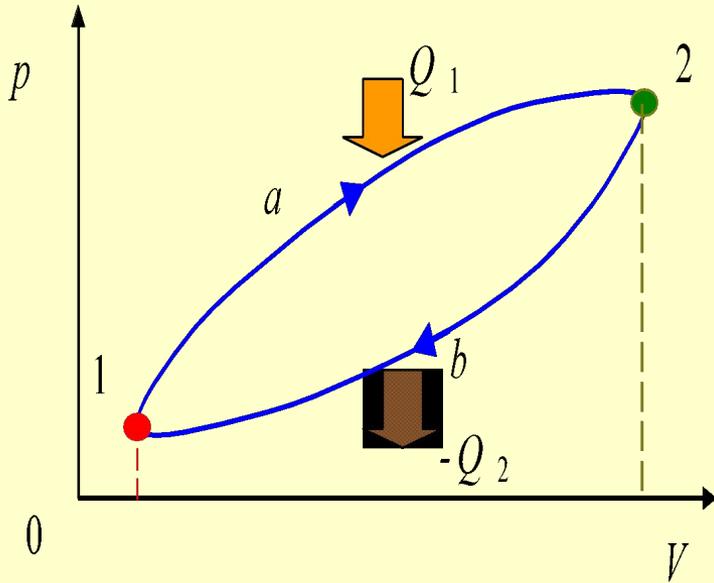
Q_2 – тепло, передаваемое РТ холодильнику,

A – полезная работа (работа, совершаемая РТ при передаче тепла).



В цилиндре находится газ – рабочее тело (РТ).
 Начальное состояние РТ на диаграмме $p(V)$ изображено точкой 1.
 Цилиндр подключают к нагревателю, РТ нагревается и расширяется. Следовательно совершается положительная работа A_1 , цилиндр переходит в положение 2 (состояние 2).

Процесс 1–2: –

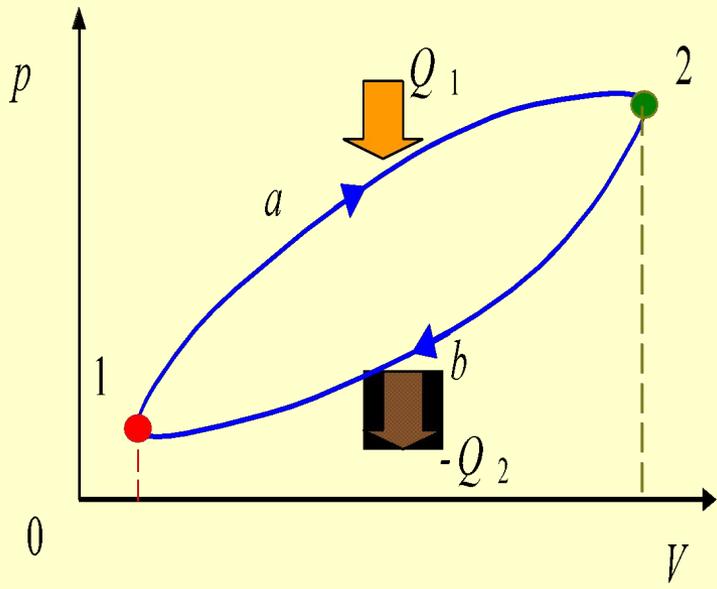


$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1$$

первое начало термодинамики.

Работа A_1 равна площади под кривой 1a2.

Чтобы поршень цилиндра вернуть в исходное состояние 1, необходимо сжать рабочее тело, затратив при этом работу $-A_2$.

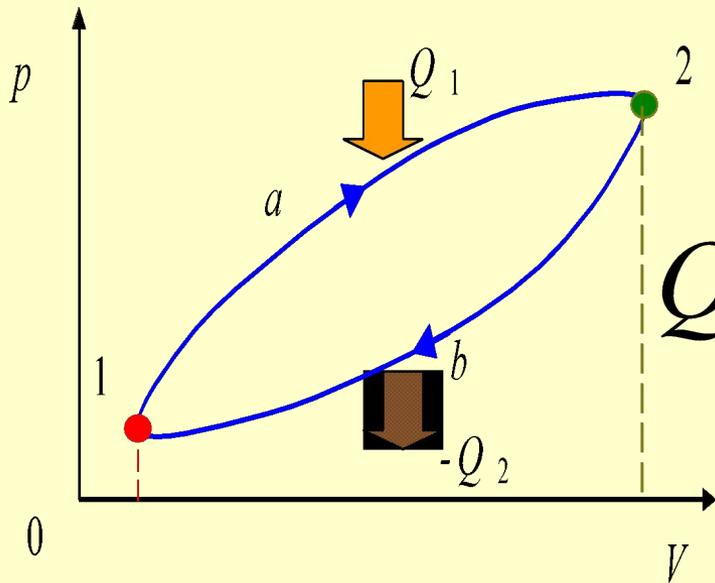


Для того чтобы поршень совершил полезную работу, необходимо выполнить условие: $A_2 < A_1$. С этой целью сжатие следует производить при охлаждении цилиндра, т.е. от цилиндра необходимо отводить к холодильнику тепло $-Q_2$.

Процесс 2–1:
$$-Q_2 = U_1 - U_2 - A_2$$

– первое начало термодинамики.

Работа A_2 равна площади под кривой 2b1.



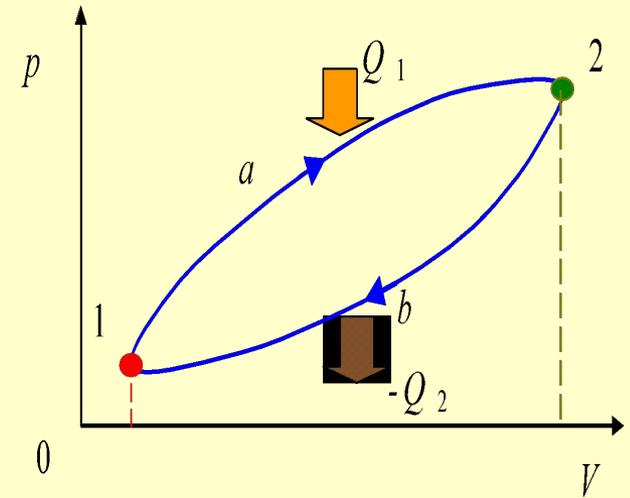
Сложим два уравнения и получим:

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2 = A_{\text{полезная}} \cdot$$

Рабочее тело совершает круговой процесс $1a2b1$ – цикл.

К.п.д. $\eta = \frac{A_{\text{полезная}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$

$$pV = \frac{m}{M}RT \Rightarrow T = pV \frac{M}{Rm};$$



при $V = const$, $p_{\text{нагревателя}} > p_{\text{холодильника}} \Rightarrow T_n > T_x$.

Процесс возвращения рабочего тела в исходное состояние происходит при более низкой температуре. Следовательно, для работы тепловой машины холодильник принципиально необходим.

Цикл Карно

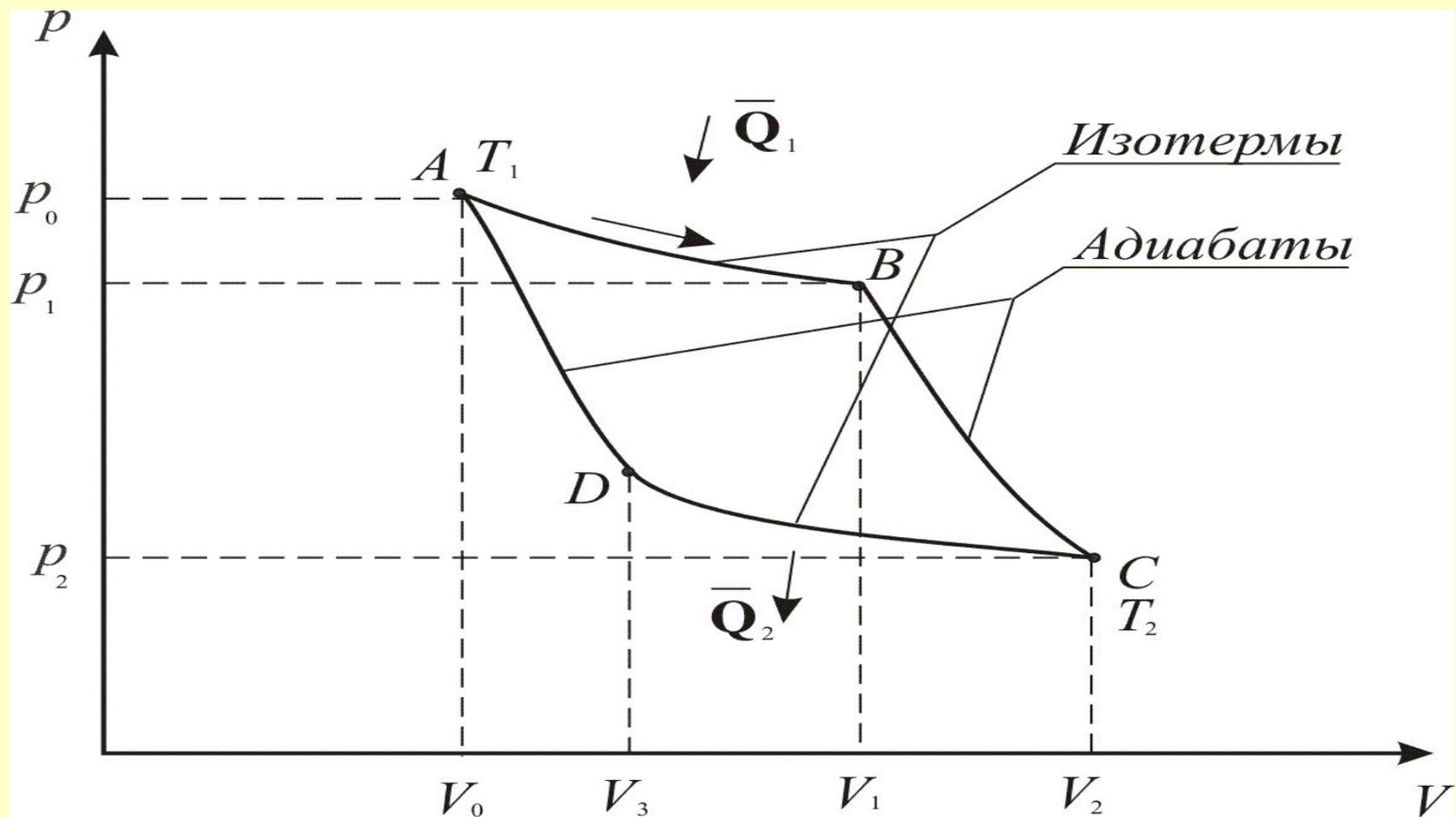
Никола Леонард Сади КАРНО – блестящий французский офицер инженерных войск, в 1824 г. опубликовал сочинение «Размышления о движущей силе огня и о машинах способных развить эту силу».

Ввел понятие кругового и обратимого процессов, идеального цикла тепловых машин, заложил тем самым основы их теории. Пришел к понятию механического эквивалента теплоты.

Карно вывел теорему, носящую теперь его

ИМЯ:

из всех периодически действующих тепловых машин, имеющих одинаковые температуры нагревателей и холодильников, наибольшим КПД обладают обратимые машины. Причем КПД обратимых машин, работающих при одинаковых температурах нагревателей и холодильников, равны друг другу и не зависят от конструкции машины. При этом КПД меньше единицы.



Процесс А-В – изотермическое расширение

$$A_1 = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_0} = Q_1,$$

Процесс В-С – адиабатическое расширение.

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}, \quad \gamma - \text{коэффициент Пуассона.}$$

$$A_2 = \frac{p_1 V_1 (T_1 - T_2)}{(\gamma - 1) T_1} = \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}$$

Процесс C-D – изотермическое сжатие

$$A_3 = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} = -Q_2$$

Процесс D-A – адиабатическое сжатие.

$$\left(\frac{V_3}{V_0} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2} \quad A_4 = -\frac{R}{\gamma-1} (T_1 - T_2)$$

$$\begin{aligned}
 A &= RT_1 \ln \frac{V_1}{V_0} + \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} - \\
 &\quad - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} - \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} \\
 \eta &= \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}
 \end{aligned}$$

Если $T_2 = 0$, то $\eta = 1$, что невозможно, т.к. абсолютный нуль температуры не существует.

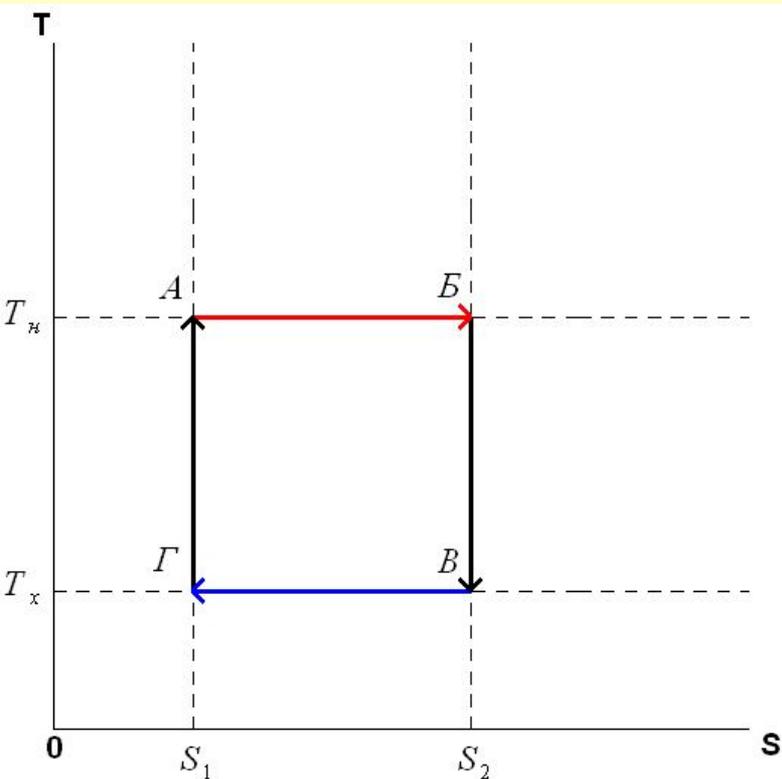
Если $T_1 = \infty$, то $\eta = 1$, что невозможно, т.к. бесконечная температура не достижима.

КПД цикла Карно $\eta < 1$ и зависит от разности температур между нагревателем и холодильником (и не зависит от конструкции машины и рода рабочего тела).

При изотермических процессах температура остаётся постоянной, при адиабатических отсутствует теплообмен, а значит, сохраняется энтропия:

$$\Delta S = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \delta Q = 0$$

Поэтому цикл Карно удобно представить в координатах T и S (температура и энтропия). Особенностью T - S координат является то, что площадь под линией процесса соответствует количеству энергии отданной или полученной рабочим телом



Цикл Карно состоит из четырех стадий:

- 1. Изотермическое расширение** (на рисунке — процесс $A \rightarrow B$). В начале процесса рабочее тело имеет температуру , то есть температуру нагревателя. Затем тело приводится в контакт с нагревателем, который изотермически (при постоянной температуре) передаёт ему **количество теплоты** . При этом объём рабочего тела увеличивается.
- 2. Адиабатическое (изоэнтропическое) расширение** (на рисунке — процесс $B \rightarrow B$). Рабочее тело отсоединяется от нагревателя и продолжает расширяться без теплообмена с окружающей средой. При этом его температура уменьшается до температуры холодильника.
- 3. Изотермическое сжатие** (на рисунке — процесс $B \rightarrow \Gamma$). Рабочее тело, имеющее к тому времени температуру , приводится в контакт с холодильником и начинает изотермически сжиматься, отдавая холодильнику количество теплоты .
- 4. Адиабатическое (изоэнтропическое) сжатие** (на рисунке — процесс $\Gamma \rightarrow A$). Рабочее тело отсоединяется от холодильника и сжимается без теплообмена с окружающей средой. При этом его температура увеличивается до температуры нагревателя.

Теоремы Карно.

1. К.п.д. η обратимой идеальной тепловой машины Карно не зависит от рабочего вещества.
2. К.п.д. необратимой машины Карно не может быть больше к.п.д. обратимой машины Карно.