

Лекция 17

*Тема: Работа газа при его
расширении. Внутренняя энергия и
теплоемкость идеального газа.*

Для рассмотрения конкретных процессов найдем в общем виде внешнюю работу, совершаемую газом при изменении его объема. Рассмотрим, например, газ, находящийся под поршнем в цилиндрическом сосуде (рис. 1). Если газ, расширяясь, передвигает поршень на бесконечно малое расстояние dl , то производит над ним работу

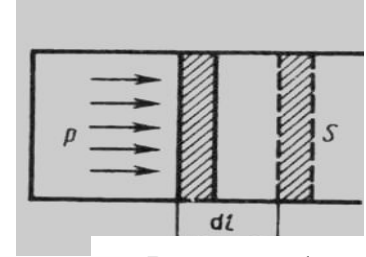


Рисунок 1

$$\delta A = Fdl = pSdl = pdV$$

где S - площадь поршня, $Sdl = dV$ - изменение объема системы. Таким образом,

$$\delta A = pdV \quad (1)$$

Полную работу A , совершаемую газом при изменении его объема от V_1 до V_2 , найдем интегрированием формулы (2):

$$\int_{V_1}^{V_2} pdV = A \quad (2)$$

Результат интегрирования определяется характером зависимости между давлением и объемом газа. Найденное для работы выражение (2) справедливо при любых изменениях объема твердых, жидких и газообразных тел.

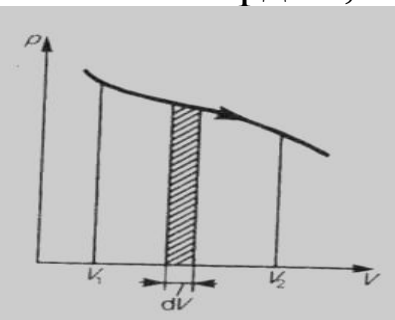


Рисунок 2

Произведенную при том или ином процессе работу можно изобразить графически с помощью кривой в координатах p, V . Пусть изменение давления газа при его расширении изображается кривой на рис. 3. При увеличении объема на dV совершаемая газом работа равна pdV , т. е. определяется площадью полоски с основанием dV , заштрихованной на рисунке.2.

Произведенную при том или ином процессе работу можно изобразить графически с помощью кривой в координатах p , V . Пусть изменение давления газа при его расширении изображается кривой на рис. 2. При увеличении объема на dV совершаемая газом работа равна $p dV$, т. е. определяется площадью полоски с основанием dV , заштрихованной на рисунке. Поэтому полная работа, совершаемая газом при расширении от объема V_1 до объема V_2 , определяется площадью, ограниченной осью абсцисс, кривой $p=f(V)$ и прямыми V_1 и V_2 .

Графически можно изображать только равновесные процессы — процессы, состоящие из последовательности равновесных состояний. Они протекают так, что изменение термодинамических параметров за конечный промежуток времени бесконечно мало. *Все реальные процессы неравновесны* (они протекают с конечной скоростью), но в ряде случаев неравновесностью реальных процессов можно пренебречь (чем медленнее процесс протекает, тем он ближе к равновесному). В дальнейшем рассматриваемые процессы будем считать равновесными.

Удельная теплоемкость вещества — величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 кг вещества на 1 К:

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}.$$

Единица удельной теплоемкости — джоуль на килограмм-кельвин (Дж/(кг · К)).

Молярная теплоемкость— величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 моль вещества на 1 К:

$$C_m = \frac{\delta Q}{\nu dT}, \quad (3)$$

где $\nu = m/M$ — количество вещества.

Единица молярной теплоемкости — джоуль на моль-кельвин (Дж/(моль · К)).

Удельная теплоемкость c связана с молярной C_m , соотношением

$$C_m = cM, \quad (4)$$

где M — молярная масса вещества.

Различают теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении, если в процессе нагревания вещества его объем или давление поддерживается постоянным.

Запишем выражение первого начала термодинамики ($\delta Q = dU + \delta A$) для 1 моль газа с учетом формул (1) и (3):

$$C_m dT = dU_m + p dV_m. \quad (5)$$

Если газ нагревается при постоянном объеме, то работа внешних сил равна нулю (1) и сообщаемая газу извне теплота идет только на увеличение его внутренней энергии:

$$(6) \quad C_V = \frac{dU_m}{dT}.$$

т. е. молярная теплоемкость газа при постоянном объеме C_V равна изменению внутренней энергии 1 моль газа при повышении его температуры на 1 К. Согласно формуле ($dU_m = \frac{i}{2} R dT$),

тогда

$$C_V = iR/2.$$

Если газ нагревается при постоянном давлении, то выражение (5) можно записать в виде

$$C_p = \frac{dU_m}{dT} + \frac{p dV_m}{dT}.$$

Учитывая, что $\frac{dU_m}{dT}$ не зависит от вида процесса (внутренняя энергия идеального газа не зависит ни от p , ни от V , а определяется лишь температурой T) и всегда равна C_V (3), и дифференцируя уравнение Клапейрона — Менделеева $pV_m = RT$ по T ($p = \text{const}$), получаем

$$(8) \quad C_p = C_V + R.$$

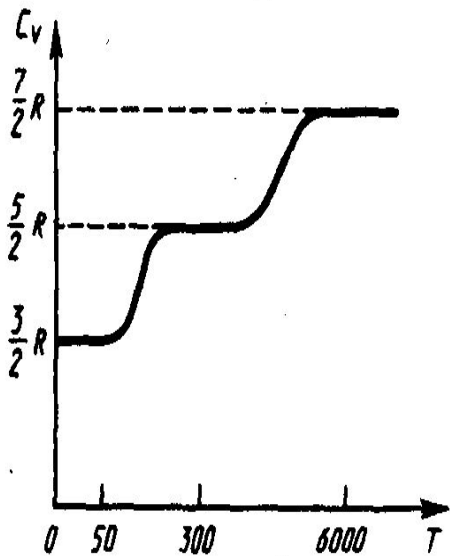
Выражение (8) называется **уравнением Майера**; оно показывает, что C_p всегда больше C_V на величину молярной газовой постоянной. Это объясняется тем, что при нагревании газа *при постоянном давлении* требуется еще дополнительное количество теплоты на совершение работы расширения газа, так как постоянство давления обеспечивается увеличением объема газа. Используя (7), выражение (8) можно записать в виде

$$(9) \quad C_p = \frac{i + 2}{2} R.$$

При рассмотрении термодинамических процессов важно знать характерное для каждого газа отношение C_p к C_V :

$$\gamma = C_p/C_V = (i + 2)/i.$$

Из формул (7) и (9) следует, что молярные теплоемкости определяются лишь числом степеней свободы и не зависят от температуры. Это утверждение молекулярно-кинетической теории справедливо в довольно широком интервале температур лишь для одноатомных газов. Уже у двухатомных газов число степеней свободы, проявляющееся в теплоемкости, зависит от температуры. Молекула двухатомного газа обладает тремя поступательными, двумя вращательными и одной колебательной степенями свободы.



равномерного распределения энергии по степеням свободы, для которого $C_V = 7/2 R$. Из качественной экспериментальной зависимости молярной теплоемкости C_V водорода (рис. 3) следует, что C_V зависит от температуры: при низкой температуре (≈ 50 К) $C_V = 3/2 R$, при комнатной температуре $C_V = 5/2 R$ (вместо расчетных $7/2 R$) и при очень высокой — $C_V = 7/2 R$. Это можно объяснить, предположив, что при низких температурах проявляется только поступательное движение молекул, при комнатных — поступательное и вращательное, а при высоких — к этим двум видам движения добавляется колебательное движение молекул.

Рисунок 3

Расхождение теории и эксперимента нетрудно объяснить. Дело в том, что при вычислении теплоемкости надо учитывать квантование энергии вращения и колебаний молекул (возможны не любые вращательные и колебательные энергии, а лишь определенный дискретный ряд значений энергий). Если энергия теплового движения недостаточна, например, для возбуждения колебаний, то эти колебания не вносят своего вклада в теплоемкость (соответствующая степень свободы «замораживается» — к ней неприменим закон равномерного распределения энергии). Этим объясняется, что теплоемкость моля двухатомного газа — водорода — при комнатной температуре равна $\frac{5}{2}R$ вместо $\frac{7}{2}R$. Аналогично можно объяснить уменьшение теплоемкости при низкой температуре («замораживаются» вращательные степени свободы) и увеличение при высокой («возбуждаются» колебательные степени свободы).