

3.2. Работа и количество тепла.

3.2.1. Работа внешних сил и работа тела.

Запишем работу dA' , совершаемую внешней силой $-F_x$ (“минус” означает, что внешняя сила направлена против внутренних сил давления газа) над телом, через давление тела $p = -(\partial E / \partial V)_S$. Из предыдущего параграфа имеем:

$$F_x = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dydz = p dydz \quad (3.2.1)$$

Тогда элементарная работа внешних сил определяется:

$$dA' = (-F_x) dx = -p dx dy dz = -p dV \quad (3.2.2)$$

Если работа, совершаемая внешними силами над телом dA' , больше нуля:

$$dA' = -p dV > 0,$$

тогда объем уменьшается $dV < 0$.

Если работа внешних сил меньше нуля:

$$dA' = -p dV < 0,$$

то газ расширяется $dV > 0$.

Элементарная работа газа (тела) определяется:

$$dA = p dV, \quad (3.2.3)$$

а конечная работа при расширении газа от объема V_1 до объема V_2 :

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \quad (3.2.3a)$$

Чтобы вычислить работу газа, надо знать зависимость $p = p(V)$. Для любого тела (неидеального газа) в равновесном состоянии имеем в принципе некоторую связь между параметрами системы $p = p(V, T)$, и это уравнение описывает *равновесное состояние*. Для идеального газа уравнение состояния записывается в достаточно простой форме, однако, для сложных систем, таких как реальный газ, это уравнение не всегда удается записать в явном виде.

3.2.2. Идеальный газ.

Для идеального газа, для которого можно пренебречь взаимодействием частиц газа, было получено следующее уравнение состояния

$$pV = NT = NkT_k, \quad (3.2.4)$$

где T – температура в энергетической шкале, T_k – температура в Кельвинах, N – полное число молекул. Для одного моля газа имеем:

$$Nk = N_A k = R,$$

где k – постоянная Больцмана ($k = 1.3807 \cdot 10^{-16}$ Эрг/К = $1.3807 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), а R – газовая постоянная. Тогда уравнение (3.2.4) принимает вид:

$$pV = RT_k. \quad (3.2.5)$$

Для нескольких молей – ν молей газа – получаем:

$$pV = \nu RT_k. \quad (3.2.6)$$

Уравнение состояния идеального газа (3.2.4)–(3.2.6) было установлено экспериментально на основании ряда работ по газовым законам: Бойля и Мариотта в XVII веке, Гей-Люссака и Шарля в XIX веке. В современном виде уравнение состояния идеального газа было получено Клапейроном в 1834 г. и обобщено Менделеевым в 1874 г. Поэтому уравнение (3.2.6) иногда называют *уравнением Менделеева – Клапейрона*.

Рассмотрим простейшие процессы, происходящие в газах, и считаем в них работу идеального газа.

Изотермический процесс: процесс, при котором температура остается неизменной $T = const$. Графики изотермического процесса изображены на рис. 2.1. Работа ν молей газа по расширению от объема V_1 до объема V_2 определяется уравнением (3.2.3a):

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT_k \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT_k \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.2.7)$$

Здесь мы воспользовались уравнением состояния идеального газа (3.2.6), из которого выразили давление. Работа газа равна площади под кривой изотермы на графике $p(V)$ рис. 2.1 от точки 1 до точки 2.

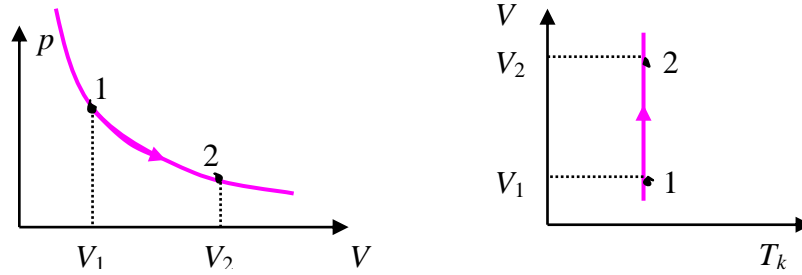


Рис. 2.1.

Изобарический процесс: процесс, при котором давление в газе остается неизменным $p = const$.

Графики изобарического процесса при расширении изображены на рисунке 2.2. Работа ν молей газа по расширению от объема V_1 до объема V_2 определяется очевидным соотношением (как площадь под графиком $p(V)$ между объемами):

$$A_{12} = p(V_2 - V_1) \quad (3.2.7)$$

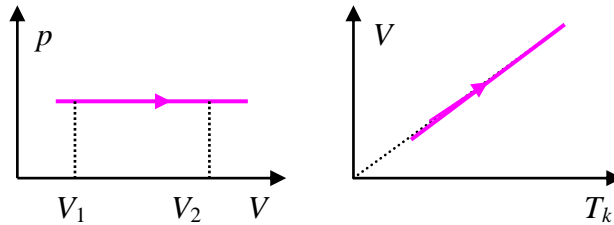


Рис. 2.2.

Изохорический процесс (или изохорный процесс): процесс, при котором объем газа остается неизменным $V = const$. Графически этот процесс изображен в шкале температуры и давления на рис. 2.3. Поскольку изменение объема равно нулю $dV = 0$, то и работа газа в этом процессе равна 0:

$$A = 0$$

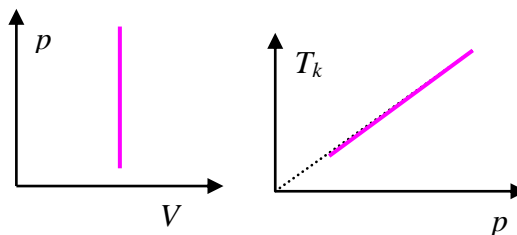


Рис. 2.3.

Политропический процесс определяется уравнением

$$pV^n = const, \quad (3.2.8)$$

где n – постоянная, называемая *показателем политропы*. Когда процесс происходит без теплообмена с окружающей средой – такой процесс называется *адиабатическим* – тогда он является частным случаем политропического процесса, при котором $n = \gamma$, где γ – показатель адиабаты (подробнее о политропическом и адиабатическом процессах см далее в §3.3)

Пусть для определенности постоянная в правой части уравнения (3.2.8) равна B , тогда работа при увеличении объема от V_1 до объема V_2 записывается:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = B \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = B \frac{V^{-n+1}}{-n+1} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{BV_2^{-n+1} - BV_1^{-n+1}}{1-n} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-n} \quad (3.2.9)$$

Как видно из (3.2.9) в зависимости от величины показателя политропы n работа газа при расширении может быть положительной и отрицательной.

3.2.3. Количество теплоты. Первое начало термодинамики.

Если тело испытывает теплообмен и механическое взаимодействие с окружающей средой, то изменение внутренней энергии dE определяется двумя причинами:

- 1) работой внешних сил dA' ,
- 2) теплообменом, т.е. обменом той частью энергии, которая исторически называется *количеством теплоты* dQ .

Запишем этот факт и воспользуемся термодинамическим тождеством (3.1.11). Тогда из сравнения получаем, что количество теплоты выражается через изменение энтропии:

$$\left. \begin{aligned} dE &= dQ + dA' \\ dE &= TdS - pdV \end{aligned} \right\} \Rightarrow dQ = TdS \quad (3.2.10)$$

Существенно, что количество тепла dQ зависит от того, каким способом это тепло подводится к телу (например, при постоянном давлении p или при постоянном объеме V). Т.е. количество тепла, как и работа, *не является функцией состояния* тела и зависит от способа перехода тела из одного состояния в другое. Так, совершая круговой процесс (рис. 2.4), получаем, что изменение внутренней энергии равно $\Delta E = 0$, поскольку внутренняя энергия есть функция состояния. Однако, вследствие соотношения

$$dE = dQ + dA'$$

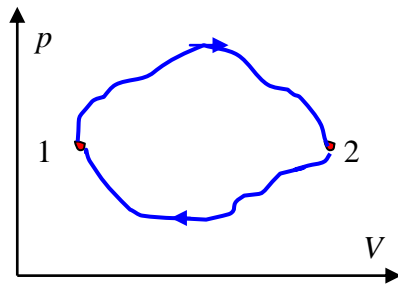


Рис. 2.4.

можно получить работу и количество тепла, отличное от нуля. Т.е. возможно превращение работы в тепло (что очевидно) и тепла в работу при совершении кругового процесса. Но количество тепла и работа зависят от способа перехода.

Единицы теплоты – те же, что для энергии и работы, а именно: система СГС – *Эрг*, система СИ – *Дж*. Существует внесистемная единица теплоты – *калория*, определяемая как количество тепла необходимое для нагревания 1г воды на один градус шкалы Кельвина 1К:

$$1 \text{ кал} = 4.184 \text{ Дж}.$$

В главе “Классическая механика” получали, что при работе диссипативных сил (неконсервативных) механическая энергия убывает и при этом всегда выделяется тепло:

$$E_{\text{мех}1} - E_{\text{мех}2} = A_{\text{дисс}} \quad (3.2.11)$$

Таким образом, в равенстве

$$dE = dQ + dA' \quad (3.2.12)$$

выражается *закон сохранения энергии*, который носит название *первого начала термодинамики*. Для системы невзаимодействующей с окружающей средой имеем: $dQ = 0$, $dA' = 0$ и $dE = 0$, т.е. $E = \text{const}$.

I начало термодинамики – *закон сохранения энергии в термодинамике* – был открыт в работах Майера, Гельмгольца, Джоуля. Они использовали идею об эквивалентности тепла и механической работы и определили механический эквивалент теплоты.

Опыт Джоуля. В теплоизолированном сосуде находилась жидкость, над которой проводилась механическая работа при постоянном давлении (рис. 2.5). Работа совершалась вертушкой, которая могла вращаться с различными скоростями. Измерялась температура жидкости, чтобы определить изменение внутренней энергии:

$$dQ = 0, \quad dE = dA'$$

Опыты Джоуля показали, что механическая работа, которую нужно совершить, чтобы нагреть систему от T_1 до T_2 , не зависит от

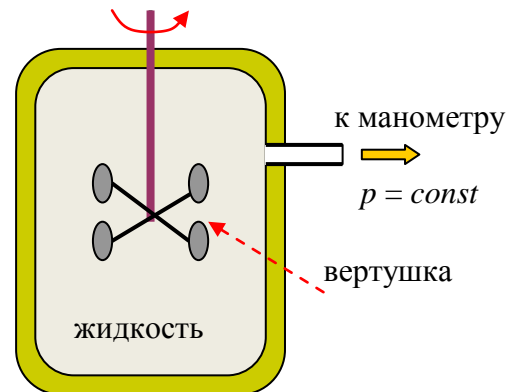


Рис. 2.5.

способа, которым система переводится из одного состояния в другое. Различные условия проведения опыта влияют лишь на скорость процесса и его ход. Было установлено, что для сообщения тепла в 1 кал необходимо совершить работу, равную 4.184 Дж. Таким образом, Джоуль установил *механический эквивалент тепла*.

Из первого начала следует, что если теплоизолированное тело ($dQ = 0$) участвует в круговом процессе ($dE = 0$), то в этом процессе и $dA = 0$. Или иначе: *в отсутствие взаимодействия с окружающими телами нельзя провести процесс, единственным результатом которого было бы получение работы. Невозможно построить вечный двигатель первого рода.*

Итак, первое начало термодинамики можно записать

$$dQ = TdS = dE + pdV \quad (3.2.13)$$

Это уравнение является одним из основных соотношений равновесной термодинамики.

3.2.4. Термодинамический смысл энтропии. Неравенство Клаузиуса.

Перепишем выражение (3.2.10) и поясним его смысл:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (3.2.14)$$

Увеличение температуры от 1К до 2-х К сильно активизирует тепловое беспорядочное движение молекул газа и увеличивает энтропию. Такое же увеличение температуры от 100К до 101К практически не влияет на тепловое движение молекул. Таким образом, *энтропия* показывает “ценность” полученного количества тепла с учетом температуры тела: $\frac{dQ}{T}$.

Существуют такие процессы, в которых изменение энтропии не связано с получением тепла – это *неравновесные необратимые процессы*. Например, химическая реакция или расширение газа в пустоту. При этом получаем:

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad \text{или} \quad dQ < TdS \quad (3.2.15)$$

Это важное неравенство поясним на примерах. Так, рассмотрим адиабатическое расширение газа в пустоту: в теплоизолированном сосуде в части сосуда находится газ, а в другой – пустота (см рис. 2.6). Начальное и конечное состояния равновесны, но процесс распространения газа на весь сосуд является необратимым процессом. При этом имеем $dQ = 0$ (адиабатический процесс) и $dA = 0$ (при расширении газа в вакуум не совершается работа) и, как следствие, $dE = 0$, т.е.



Рис. 2.6.

$$E_1 = E_2 \quad (3.2.16)$$

Из этого равенства для идеального газа следует, что температуры тоже равны:

$$T_1 = T_2.$$

Однако при этом энтропия изменилась:

$$S_1 < S_2. \quad (3.2.17)$$

Так как энтропия функция состояния, то ее изменение зависит только от начального и конечного состояний и не зависит от способа перехода из начального состояния в конечное. Чтобы найти насколько изменилась энтропия при расширении газа в пустоту, нужно взять любой обратимый процесс, связывающий эти же начальное и конечное состояния и вычислить изменение в этом обратимом процессе. Так, в этом случае можно взять изотермическое расширение газа от V_1 до V_2 . Для такого процесса необходимо, чтобы окружающая среда поставляла в газ нужное количество тепла dQ для сохранения постоянной температуры T . Тогда получаем следующее изменение энтропии:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (3.2.18)$$

Для изотермического процесса в идеальном газе имеем $dE = 0$, $dQ = pdV$. Кроме того, воспользовавшись уравнением состояния идеального газа $\frac{p}{T_k} = \frac{\nu R}{V}$, получаем изменение энтропии:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{pdV}{T_k} = \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (3.2.19)$$

Сравним с адиабатическим процессом расширения газа от V_1 до V_2 . При этом $dQ=0$ и $dS = \frac{dQ}{T} = 0$. Энтропия растёт с увеличением объема, но падает с уменьшением температуры, т.к. газ совершает работу.

Итак, получаем следующее важное соотношение:

$$dQ \leq TdS \quad (3.2.20)$$

Равенство в этом уравнении относится к равновесным процессам, неравенство справедливо для любого необратимого процесса, в ходе которого тело не находится в равновесии.

Если мы совершаем круговой процесс и возвращаемся в то же самое состояние, то полное изменение энтропии равно 0 (поскольку энтропия – функция состояния). Тогда, исходя из (3.2.18), получаем для кругового процесса:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (3.2.21)$$

Это неравенство носит название *неравенства Клаузиуса*.

Примечание 1. Роберт Бойль, английский химик и физик, 1627–1691;

Эдм Мариотт, французский физик, 1620–1684;

Жозеф Луи Гей-Люссак, французский физик и химик, 1778–1850;

Жак Александр Цезар Шарль, французский физик, 1746–1823;

Бенуа Поль Эмиль Клапейрон, французский физик, 1799–1864;

Дмитрий Иванович Менделеев, русский ученый, 1834–1907

Юлиус Роберт Майер, немецкий врач, 1814–1878;

Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольц, немецкий физик-естествоиспытатель, 1821–1894;

Джеймс Прескотт Джоуль, английский физик, 1818–1889
