

# 12 ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ



*Больцман Людвіг (1844 – 1906) – австрійський фізик-теоретик, один із основоположників класичної статистичної фізики. Народився у Відні. Закінчив Віденський університет.*

*Працював в різних галузях фізики, особливо плідно – в галузі кінетичної теорії газів, термодинаміки і теорії випромінювання. В 1868 р. вивів закон розподілу газових молекул за швидкостями (статистика Больцмана), а в 1872 р. – основне кінетичне рівняння газів. Довів статистичний характер другого принципу термодинаміки. Больцман вперше застосував до випромінювання принцип термодинаміки. В 1884 р. теоретично відкрив закон теплового випромінювання, який у 1879 р. експериментально був встановлений австрійським фізиком Й. Стефаном (закон Стефана – Больцмана). У 1884 р. Больцман із термодинамічних міркувань довів існування тиску світла.*

## § 12.1. Основні поняття і визначення

Молекулярно-кінетична теорія, як показано вище, є одним із методів вивчення широкого спектра фізичних властивостей речовини в різних її станах. Іншим методом вивчення цих же властивостей є термодинамічний метод, який є суто макроскопічним методом. Перелік наукових проблем, які вирішуються термодинамічним методом, є дуже великим: це вивчення речовин в різних агрегатних станах, явища магнетизму, питання, пов'язані з випромінюванням, теорія розчинів, діаграми станів, фазові переходи, процеси в середині зірок тощо. В основі термодинамічного методу лежить зв'язок теплової енергії, яка проявляється в різних явищах природи, з іншими видами енергії. Отже, термодинаміка є частина фізики, яка вивчає взаємний зв'язок між різними видами енергії і закони її перетворень, а також процеси і стани рівноваги в тих системах, в яких мають місце теплові ефекти.

Термодинаміка, будучи феноменологічною теорією, виходить із понять даних досвідом і базується на трьох експериментально встановлених законах. Ці закони виконуються незалежно від природи тіл, що утворюють систему, і приймаються без доведення, як аксіоми.

**Перший закон термодинаміки** – закон збереження і перетворення енергії стосовно явищ, які вивчаються термодинамікою.

**Другий закон термодинаміки** характеризує напрямок протікання термодинамічного процесу.

**Третій закон термодинаміки** стверджує, що абсолютний нуль температури недосяжний.

Вихідними уявленнями і поняттями термодинаміки є:

**Система** – тіло (або сукупність тіл будь-якої фізико-хімічної природи), яке характеризується деяким числом незалежних макроскопічних параметрів. Система може бути однорідною і неоднорідною.

Якщо для даної системи можливий **теплообмін** і **дифузія** між тілами, що її складають, то така система називається **термодинамічною**.

Термодинамічну систему, яка не обмінюється з оточуючими тілами ні енергією, ні речовиною, називають **ізолюваною**.

**Термодинамічні параметри** – фізичні величини, які характеризують макроскопічний стан системи. Для газів такими величинами (параметрами) є **температура, об'єм, тиск і концентрація**. Параметри, які визначаються положенням зовнішніх тіл, називають **зовнішніми параметрами**; параметри, які залежать від стану внутрішніх частинок, називають **внутрішніми параметрами**. Прикладом зовнішнього параметру є **об'єм** системи, прикладом внутрішнього – **тиск**.

Якщо параметри стану термодинамічної системи з часом не змінюються, то система перебуває в стані термодинамічної рівноваги. Будь-яка зміна в термодинамічній системі, пов'язана зі зміною хоча би одного із термодинамічних параметрів, називається **термодинамічним процесом**.

**Рівноважні процеси** – це процеси, які проходять ряд рівноважних станів. **Нерівноважні процеси** – це процеси, при яких за короткий проміжок часу відбувається значуща зміна параметрів системи і, значить, рівновага системи порушується.

**Оборотний процес** – це процес, який відбувається в обох напрямках (наприклад,  $ABC - CBA$ , рис. 12.1), і система повертається у вихідне положення без будь-яких змін в навколишньому середовищі.

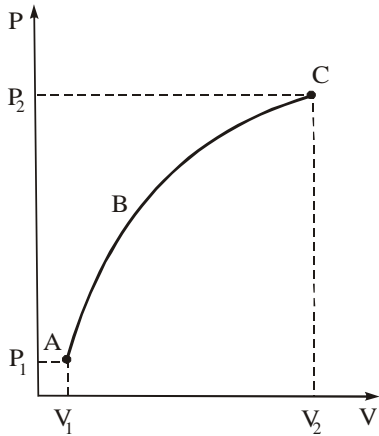


Рис. 12.1

## § 12.2. Теплота і робота

Встановлено, що теплота є однією із форм існування матерії, тому існує кількісне співвідношення між теплотою і роботою. Звідси випливає висновок, що обмін енергією між будь-якими матеріальними об'єктами може відбуватися через роботу або через нагрівання, тобто в формі роботи або в формі теплоти.

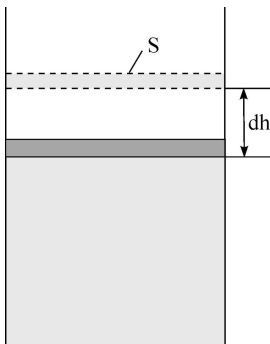


Рис. 12.2

Розрахуємо роботу, яка виконується в найпростішому термодинамічному процесі при розширенні газу. Уявимо собі газ, який міститься в циліндрі під легко рухомим поршнем, рухом якого змінюється об'єм газу (рис. 12.2). Якщо підвищити дещо температуру газу, він ізобарично розшириться і поршень переміститься на відстань  $dh$  внаслідок дії на нього сили  $F = PS$ , де  $P$  – тиск газу,  $S$  – площа поршня. Робота, яку виконує газ при переміщенні поршня на нескінченно малу відстань  $dh$ , дорівнює:

$$dA = Fdh = PSdh = PdV, \quad (12.1)$$

де  $dV = S dh$  – зміна об'єму.

Прийнято, що **робота, яка виконується над газом зовнішніми силами (при цьому об'єм газу зменшується  $dV < 0$ ), має від'ємний знак, а робота, яка виконується газом при збільшенні його об'єму ( $dV > 0$ ), має додатний знак.**

При кінцевій зміні об'єму від  $V_1$  до  $V_2$  робота, виконувана газом, запишеться у вигляді

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1). \quad (12.2)$$

Якщо скористатися рівнянням стану ідеального газу (10.21) і записати його для станів до розширення

$$PV_1 = \nu RT_1$$

і після розширення

$$PV_2 = \nu RT_2,$$

та відняти почленно перше рівняння від другого, то отримаємо:

$$A = P(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1), \quad (12.3)$$

де  $\nu$  – число молів газу,  $R$  – універсальна газова стала,  $T_2$  і  $T_1$  – відповідно кінцева і початкова температура газу.

Отже, **робота ізобаричного розширення ідеального газу дорівнює добутку різниці температур кінцевого і початкового станів на число молів газу та на універсальну газову сталу.**

Далі припустимо, що розширення газу відбувається ізотермічно ( $T = \text{const}$ ). Робота, яку виконує ідеальний газ при ізотермічному розширенні, визначається також формулою (12.1)

$$dA = P dV.$$

Згідно рівняння Менделєєва-Клапейрона (10.20)

$$P = \nu \frac{RT}{V},$$

тоді

$$dA = \nu RT \frac{dV}{V} \quad \text{або} \quad A = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}. \quad (12.4)$$

Після інтегрування (12.4) маємо

$$A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (12.5)$$

де  $\nu$  – число молів газу,  $V_1$  і  $V_2$  – відповідно початковий і кінцевий об'єм газу. Формула (12.5) виражає **роботу газу при його ізотермічному розширенні.**

Робота газу при ізобаричному розширенні графічно зображається в координатах  $P - V$  площею фігури  $ABV_2V_1$  (рис. 12.3, а), при ізотермічному розширенні – площею фігури  $ABV_2V_1$  (рис. 12.3, б).

**Приклад 12.1.** Яку роботу виконують  $\nu = 8,0$  моль газу  $O_2$ , який знаходиться при температурі  $t = 0^\circ C$  і тиску  $P = 102325$  Па, якщо об'єм його подвоюється: а) ізотермічно ( $T = \text{const}$ ); б) ізобарично ( $P = \text{const}$ ).

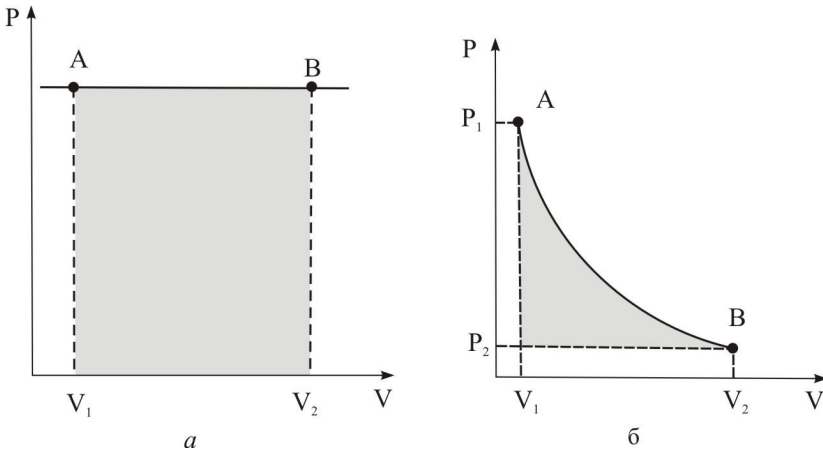


Рис. 12.3

**Розв'язок.** а) Роботу газу при ізотермічному розширенні знайдемо за формулою (12.5):

$$A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = (8 \text{ моль})(8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}))(273 \text{ К})(\ln 2) = 12,6 \text{ кДж}.$$

б) При ізобаричному розширенні роботу газу знайдемо за формулою (12.3):

$$A = \nu R(T_2 - T_1).$$

Невідому температуру  $T_2$  знайдемо, скориставшись законом Гей-Люссака:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \rightarrow T_2 = T_1 \frac{V_2}{V_1} = 2T_1,$$

тоді

$$A = \nu RT_1 = (8 \text{ моль})(8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}))(273 \text{ К}) = 18,2 \text{ кДж}.$$

### § 12.3. Внутрішня енергія

Будь-яку термодинамічну систему можна характеризувати внутрішньою енергією  $U$ , яка залежить від стану цієї системи. **Внутрішньою енергією називають повну суму всіх видів енергії всіх молекул, які належать до термодинамічної системи.** Внутрішня енергія має мікроскопічну природу. В першому наближенні вона визначається: кінетичною енергією поступального і обертального рухів молекул, потенціальною енергією взаємодії молекул, кінетичною та потенціальною енергією коливального руху атомів в молекулах, внутрішньоатомною та внутрішньоядерною енергією:

$$U = \sum W_k + \sum W_n. \quad (12.6)$$

Внутрішня енергія може змінюватися за рахунок роботи, виконуваної даною системою, або роботи, виконуваної зовнішніми силами над системою, а також в результаті теплообміну системи з більше або менше нагрітим тілом (нагрівником або холодильником).

Внутрішня енергія є функцією стану системи і для даного стану має цілком певне значення. Різниця двох значень внутрішньої енергії  $\Delta U$  відповідає різниці внутрішніх енергій кінцевого і початкового станів:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (12.7)$$

Кількість теплоти, яка є кількісною мірою теплообміну, як і робота, є функцією процесу,

а не стану. І кількість теплоти, і роботу неможливо виразити у вигляді різниці двох значень якогось параметра в кінцевому і початковому станах.

Не слід ототожнювати внутрішню енергію з теплотою і температурою. Відмінність між цими трьома поняттями можна зрозуміти за допомогою молекулярно-кінетичної теорії. Температура є мірою середньої кінетичної енергії окремих молекул системи. Внутрішня енергія (іноді її називають **тепловою енергією**) системи характеризує повну енергію всіх молекул системи. Теплота характеризує передачу енергії від однієї системи (тіла) до іншої із-за відмінності (різниці) температур.

### § 12.4. Внутрішня енергія ідеального газу

В § 12.3 показано, що повна внутрішня енергія системи визначається сумою кінетичної та потенціальної енергії (12.6)

$$U = \sum W_k + \sum W_n.$$

Обчислимо внутрішню енергію  $\nu$  молів ідеального одноатомного газу. Оскільки для ідеального газу ми нехтуємо будь-якою взаємодією молекул, крім пружної, то це означає, що його потенціальна енергія дорівнює нулю ( $W_n = 0$ ). Отже, внутрішня енергія  $U$  є сумою кінетичних енергій поступального руху всіх молекул (або атомів). Тобто

$$U = \sum W_k,$$

або

$$U = \sum W_k = N \frac{mv^2}{2},$$

де  $N$  – повне число молекул системи. Далі, використовуючи формулу (11.12), отримаємо, що

$$U = \frac{3}{2} NkT. \quad (12.8)$$

Якщо праву частину формули (12.8) помножимо і поділимо на  $N_A$ , то отримаємо:

$$U = \frac{3}{2} \nu RT, \quad (12.9)$$

де  $R = N_A k$  – універсальна газова стала,  $\nu = N / N_A$  – число молів ідеального газу. Таким чином, внутрішня енергія ідеального газу є лише функцією від температури. Ще раз зауважимо, що оскільки внутрішня енергія системи (в даному випадку ідеального газу) є лише функцією стану, то зміна її внутрішньої енергії під час переходу системи з одного стану в інший повністю визначається величинами енергії у початковому та кінцевому станах. Ця зміна не залежить від значень енергії в проміжних станах системи.

**Приклад 12.2.** Розрахувати внутрішню енергію  $V = 1$  л гелію при тиску  $P = 9,8 \cdot 10^4$  Па і температурі  $t = 0^\circ \text{C}$ .

**Розв'язок.** Внутрішню енергію 1 л гелію знайдемо, скориставшись формулою (12.8)

$$U = \frac{3}{2} NkT.$$

В об'ємі  $V = 1$  л газу є

$$N = \frac{VP}{kT}$$

атомів (див. ф-лу (10.22)). Тоді внутрішня енергія 1 л ( $1\text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3$ ) гелію

$$U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} kT \frac{VP}{kT} = \frac{3}{2} VP = (3/2) (10^{-3} \text{ м}^3)(9,8 \cdot 10^4 \text{ Н / м}^2) = 147 \text{ Дж.}$$

### § 12.5. Перший закон термодинаміки

Із вище сказаного слід допустити, що внутрішня енергія системи повинна збільшуватися або за рахунок виконання над системою роботи, або шляхом надання їй деякої кількості теплоти ззовні. Внутрішня енергія системи повинна зменшуватися, якщо від системи забирається теплота або системою виконується робота над деякими зовнішніми силами (тілами).

В результаті численних дослідів був сформульований **закон збереження і перетворення енергії в механічних і теплових процесах**. Згідно цього закону підведена до системи теплота  $\delta Q$  йде на виконання системою роботи  $\delta A$  і на зміну внутрішньої енергії системи  $dU$ . Тобто

$$\delta Q = \delta A + dU \quad \text{або} \quad dU = \delta Q - \delta A. \quad (12.10)^*$$

Зауважимо, що якщо робота виконується над системою, то вона буде від'ємною і внутрішня енергія буде збільшуватися. Тобто

$$\delta Q = -\delta A + dU \quad \text{або} \quad dU = \delta Q + \delta A. \quad (12.10, \text{ а})$$

Рівняння (12.10) є кількісним виразом першого закону термодинаміки, згідно якого теплота  $\delta Q$ , яку система отримала внаслідок нагрівання, частково перетворюється у внутрішню енергію  $dU$  системи, а частково повертається середовищу через роботу, виконану системою. Оскільки теплота і робота виражають способи передачі енергії в систему або із неї, внутрішня енергія змінюється у відповідності з ними. Отже, перший закон термодинаміки є просто формулюванням **закону збереження енергії в теплових процесах**. Його принциповою відмінністю від закону збереження енергії в механіці є наявність величини  $\delta Q$ , яка називається нескінченно малою кількістю теплоти.

Зауважимо, що сформульований вище закон збереження енергії (перший закон термодинаміки (12.10)), не може передбачати напрямків розвитку процесу. Він дозволяє лише вказувати, як змінюється величина енергії при розвитку процесу.

Насамкінець, наведемо деякі із формулювань першого закону термодинаміки відомі в літературі:

1. Неможливість виникнення або зникнення енергії.
2. Вічний двигун першого роду неможливий, тобто неможлива машина, що діє періодично, яка виконувала б роботу без одержання енергії ззовні або виконувала б роботу більшу, ніж одержана ззовні енергія.
3. Зміна внутрішньої енергії довільної системи дорівнює сумі кількості теплоти і роботи.

Насамкінець, зауважимо, що перший закон термодинаміки є одним із великих законів фізики, справедливості якого підтверджується всіма без виключення дослідями.

### § 12.6. Розподіл енергії за ступенями вільності

В основі кінетичної теорії газу лежить одне із припущень, що молекули газу розглядаються як матеріальні точки, наприклад, у вигляді дрібних кульок. Середня енергія молекул ідеального газу визначається кінетичною енергією її поступального руху ( $W_k = m < v^2 > / 2$ ),

\* Різні позначення теплоти, роботи і внутрішньої енергії ( $\delta Q$ ,  $\delta A$ ,  $dU$ , відповідно) в формулі (12.10) введено для того, щоб підкреслити відмінність понять кількості теплоти і роботи від поняття внутрішньої енергії.

оскільки потенціальна енергія взаємодії молекул дорівнює нулю ( $W_n = 0$ ). Однак, внаслідок хаотичності руху молекул цю енергію можна представити як суму складових кінетичних енергій руху молекул в трьох взаємно перпендикулярних напрямках –  $X$ ,  $Y$  і  $Z$

$$\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} + \frac{m \langle v_y^2 \rangle}{2} + \frac{m \langle v_z^2 \rangle}{2},$$

де  $m$  – маса молекули.

Оскільки молекули ідеального газу перебувають в безперервному хаотичному русі, то це дозволяє вважати, що середні значення кінетичної енергії в трьох напрямках рівні одна одній

$$\frac{1}{3} \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{m \langle v_y^2 \rangle}{2} = \frac{m \langle v_z^2 \rangle}{2}. \quad (12.11)$$

Згідно рівняння кінетичної теорії (див. (11.12))

$$\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT, \quad (12.12)$$

тому на кожну із 3-ох складових рівності (12.11) припадає  $\frac{1}{2} kT$  енергії.

Таке розділення кінетичної енергії молекули на три незалежні складові пов'язано з тим, що молекула володіє **трьома ступенями вільності поступального руху**. Під **числом ступеней вільності механічної системи** розуміють **найменше число незалежних координат, які визначають положення системи в просторі**. Це число збігається з числом можливих переміщень. У випадку, розглянутого вище, малося на увазі, що ідеальний газ складається із одноатомних молекул. Така молекула вважається матеріальною точкою і число можливих переміщень для неї рівне трьом. Обертання молекули навколо осі тут не враховується, оскільки під час такого обертання атом відтворює сам себе.

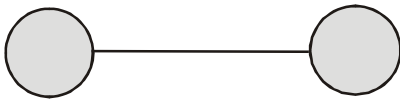


Рис. 12.4

Молекули двоатомного газу в першому наближенні це два жорстко зв'язаних атоми, які розміщені на певній відстані один від одного (рис. 12.4). Така молекула володіє п'ятьма ступенями вільності: три ступені вільності поступального руху і два ступені вільності обертального руху (рис. 12.5). Молекули три- та

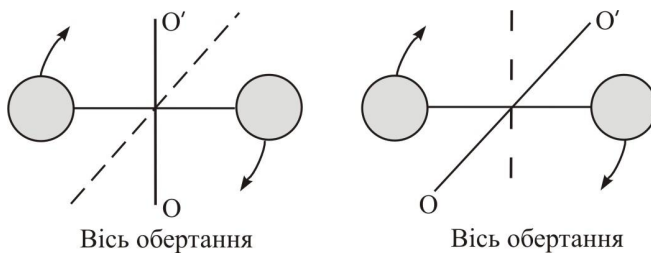


Рис. 12.5

багатоатомних газів мають шість ступенів вільності: три ступені вільності поступального і три ступені вільності руху обертального. Шість ступеней вільності має і тверде тіло. Крім поступальних і обертальних ступеней вільності часто необхідно враховувати й коливальні, оскільки атоми в молекулі можуть коливатися.

Було встановлено, що енергія за ступенями вільності розподіляється рівномірно, і при цьому не враховується, який це ступінь вільності: поступальний чи обертальний. Отже,

на один ступінь вільності припадає енергія, що дорівнює  $kT/2$ . Це означає, що коли молекула володіє  $p$ ’ятьма ступеннями вільності, то її енергія дорівнює

$$\langle W \rangle = 5 \frac{kT}{2}.$$

В загальному випадку формула для енергії молекули має такий вигляд:

$$\langle W \rangle = (i + r) \frac{kT}{2}, \quad (12.13)$$

де  $i$  – число ступенів вільності поступального руху,  $r$  – число ступенів вільності обертального руху.

У випадку, коли враховується і коливальний рух (в багатоатомних молекулах), розподіл енергії за ступенями вільності записується так:

$$\langle W \rangle = (i + r + 2s) \frac{kT}{2}, \quad (12.14)$$

де  $s$  – число ступенів вільності коливального руху.

### § 12.7. Теплоємність

Дослідним шляхом встановлено, що кількість теплоти  $dQ$ , необхідна для зміни температури тіла, пропорційна його масі  $m$  і зміні температури  $dT$ :

$$dQ = mc dT, \quad (12.15)$$

де  $c$  – величина, характерна для даної речовини, і називається **питомою теплоємністю**, яка дорівнює кількості теплоти, необхідної для нагрівання одиниці маси (1 кг) речовини на 1 K (або на 1 °C),

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}. \quad (12.16)$$

Таблиця 12.1	
Речовина	Питома теплоємність, Дж/(кг · К)
Алюміній	876
Залізо	448
Золото	132
Срібло	234
Деревина	1700
Ацетон	2118
Вода	4186
Етиловий спирт	2394
Метиловий спирт	2512
Тіло людини	3470
Білок	1700

Теплоємність одного моля речовини називають молярною теплоємністю і позначають через  $C$  ( $C = Mc$ , де  $M$  – молярна маса).

Теплоємність речовини залежить в якійсь мірі від температури, хоча при температурі, близької до кімнатної, теплоємність речовини можна вважати сталою, та від умов, за яких тілу надається теплота і змінюється температура.

Виходячи із визначення (12.16), в СІ питома теплоємність вимірюється в Дж/(кг·К)

В таблиці 12.1 наведені питомі теплоємності деяких речовин при температурі 20 °C і нормальному тиску ( $P_0 = 101325$  Па).

**Приклад 12.3.** Яка кількість теплоти, необхідна для збільшення температури метилового спирту об’ємом  $V = 3$  л від 20 до 45 °C ?

**Розв’язок.** Згідно (12.15)

$$Q = mc\Delta T,$$



де  $m$  – маса метилового спирту,  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Враховуючи, що  $m = \rho V$ , отримаємо:

$$Q = \rho V C \Delta T = (810 \text{ кг/м}^3)(3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3) \cdot (2512 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К})(25 \text{ К}) = 1,53 \cdot 10^5 \text{ Дж}.$$

### § 12.8. Теплоємність ідеальних газів

Нагрівати газ з метою підвищення його температури можна двома способами: ізохорично, тобто при сталому об'ємі, і ізобарично – при сталому тиску. Кількість теплоти  $dQ$ , необхідну для нагріву  $\nu$  моль газу на  $dT$  кельвінів, можна записати у вигляді

$$dQ_V = \nu C_V dT \quad (V = \text{const}), \quad (12.17)$$

$$dQ_P = \nu C_P dT \quad (P = \text{const}). \quad (12.18)$$

Із визначення молярної теплоємності (§ 12.7) маємо:

$$C_V = M c_V,$$

$$C_P = M c_P,$$

де  $M$  – молярна маса газу. Зауважимо, що питомі теплоємності позначають малими, а молярні – великими літерами.

При ізохоричному нагріванні надана газу теплота витрачається тільки на підвищення температури, оскільки робота при цьому не виконується. При ізобаричному нагріванні теплота, отримана газом, витрачається на підвищення його температури та на виконання роботи для розширення газу. Отже, у першому випадку буде затрачено меншу кількість теплоти, ніж у другому, щоб нагріти газ на одну і ту ж величину  $dT$  ( $dQ_V < dQ_P$ ). А це означає, що  $C_P > C_V$ . Наведені в таблиці 12.2 значення теплоємностей різних газів, знайдених експериментально, підтверджують зроблені вище висновки.

Таблиця 12.2

Газ	Питома теплоємність, Дж/(кг · К)		Молярна теплоємність, Дж/(моль · К)		$C_p - C_v$ , Дж/(моль · К)	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$
	$c_v$	$c_p$	$C_v$	$C_p$		
Одноатомний						
He	3140	4814	12,47	20,80	8,33	1,66
Ne	620	1030	12,47	20,80	8,33	1,66
Двоатомний						
N <sub>2</sub>	241	1038	20,76	29,09	8,33	1,40
O <sub>2</sub>	649	913	21,06	29,42	8,36	1,40
Триатомний						
CO <sub>2</sub>	640	833	28,46	36,96	8,50	1,30
H <sub>2</sub> O (100 °C)	1465	2018	25,95	34,33	8,38	1,32
Багатоатомний						
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1436	1726	43,12	51,70	8,58	1,20

Далі з'ясуємо кількісні характеристики теплоємностей газів для процесів, що протікають при сталому об'ємі та сталому тиску. Для цього скористаємось молекулярно-кінетичною теорією. Згідно першого закону термодинаміки при ізохоричному процесі ( $V = \text{const}$ )

теплота, надана системі, йде тільки на збільшення внутрішньої енергії газу:

$$dQ_V = dU, \quad (12.19)$$

а в процесі при сталому тиску – на збільшення внутрішньої енергії та виконання роботи:

$$dQ_p = dU + dA. \quad (12.20)$$

Якщо враховувати (12.1), то (12.20) перепишемо так:

$$dQ_p = dU + PdV. \quad (12.21)$$

Оскільки зміни внутрішньої енергії  $dU$  в обидвох процесах однакові (в обидвох випадках  $dT$  однакові), ми маємо:

$$dQ_p - dQ_V = PdV. \quad (12.22)$$

Для ідеального газу  $V = \nu RT / P$  (див. ф-лу (10.21)), тому для процесу, який протікає при сталому тиску,

$$dV = \frac{\nu R dT}{P}. \quad (12.23)$$

Підставляючи значення  $dV$  із (12.23) в (12.22), і, використовуючи формули (12.17) і (12.18), отримаємо:

$$\nu C_p dT - \nu C_V dT = P \left( \frac{\nu R dT}{P} \right),$$

звідки

$$\boxed{C_p - C_V = R.} \quad (12.24)$$

Отже, молярна теплоємність  $C_p$  більша молярної теплоємності  $C_V$  на величину  $R$ , тобто на 8,314 Дж/(моль · К). Це підтверджується експериментальними даними, наведеними в таблиці 12.2. Рівняння (12.24) називають рівнянням **Роберта Майєра**.\*

Обчислимо далі молярну теплоємність одноатомного ідеального газу для ізохоричного процесу ( $V = \text{const}$ ). Для цього скористаємось формулою (12.17) і перший закон термодинаміки для цього процесу (12.19) запишемо так:

$$dU = \nu C_V dT. \quad (12.25)$$

Внутрішня енергія  $U$  ідеального газу є сумою кінетичних енергій поступального руху всіх молекул (див. ф-лу (12.9))

$$U = N \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} \nu RT, \quad (12.26)$$

де  $N$  – кількість молекул ідеального газу,  $\nu$  – число молів газу. Із (12.26) маємо:

$$dU = \frac{3}{2} \nu R dT. \quad (12.27)$$

Прирівнюючи праві частини формул (12.25) і (12.27), отримаємо:

\* **Майєр Р. (1814 – 1878)** – німецький фізик. Один із перших відкрив фундаментальний закон природи – закон збереження енергії.

$$C_V = \frac{3}{2} R. \quad (12.28)$$

Підставляючи в (12.24) значення  $C_V$ , із (12.24) отримаємо, що

$$C_P = \frac{5}{2} R. \quad (12.29)$$

Оскільки  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ , то кінетична теорія для молярних теплоємностей ідеального одноатомного газу дає значення  $C_V = 12,47 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  і  $C_P = 20,85 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ , які достатньо добре співпадають з експериментальними значеннями для таких одноатомних газів, як гелій і неон (таблиця 12.2).

Молярні теплоємності газів, які складаються із дво-, три- і багатоатомних молекул, збільшуються з ростом числа атомів в молекулі (таблиця 12.2). Це пов'язано з тим, що внутрішня енергія включає в себе не тільки кінетичну енергію поступального руху молекул, але і інші форми енергії (енергію обертального і коливального рухів).

**Приклад 12.4.** В еластичній посудині міститься  $\nu = 800$  моль азоту при тиску  $P = 101325 \text{ Па}$ . Газ нагрівається від  $t_1 = 40^\circ \text{C}$  до  $t_2 = 180^\circ \text{C}$ . Вирахувати: а) кількість теплоти, наданої газу; б) роботу, виконану газом; в) зміну внутрішньої енергії газу.

**Розв'язок.** а) Кількість теплоти, наданої газу

$$Q = \nu C_P \Delta T = (800 \text{ моль})(29,09 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}))(140 \text{ К}) = 32,58 \cdot 10^5 \text{ Дж},$$

де  $C_P$  – молярна теплоємність азоту при сталому тиску,  $\Delta T$  – зміна температури. Значення  $C_P$  взято із таблиці 12.2.

б) Робота, виконана газом,

$$dA = PdV = \nu RT = (800 \text{ моль})(8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}))(140 \text{ К}) = 931 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

в) Згідно першого закону термодинаміки теплота витрачається на зміну внутрішньої енергії газу  $dU$  і на роботу  $dA$ , виконувану газом:

$$Q = dU + dA,$$

звідки

$$dU = Q - dA = (32,58 \cdot 10^5 - 931 \cdot 10^3) \text{ Дж} = 23,27 \cdot 10^5 \text{ Дж}.$$

## § 12.9. Адіабатне розширення газів

**Адіабатний процес** – це процес, при якому відсутній теплообмін з оточуючим середовищем. При адіабатному процесі система не отримує і не віддає тепла ( $\delta Q = 0$ ) і обмінюється енергією з середовищем тільки в результаті виконання роботи. Тому перший закон термодинаміки для цього процесу записується у вигляді

$$dU + dA = 0. \quad (12.30)$$

Враховуючи, що  $dA = PdV$  (ф-ла (12.1)), та формулу зміни внутрішньої енергії  $dU = \nu C_V dT$  (ф-ла (12.25)), яка є справедливою для будь-якого процесу, в якому бере участь ідеальний газ (внутрішня енергія ідеального газу є функція тільки температури), формулу (12.30) запишемо так:

$$\nu C_V dT + PdV = 0. \quad (12.31)$$

Очевидно, що коли газ адіабатно розширяється ( $dV > 0$ ), то  $dT < 0$ . Це означає, що робота виконується за рахунок його внутрішньої енергії. Якщо газ адіабатно стискається

( $dV < 0$ ) то  $dT > 0$ , і робота, яка виконується над газом, призводить до збільшення його внутрішньої енергії і підвищення його температури.

Далі скористаємось рівнянням стану ідеального газу  $PV = \nu RT$ , припускаючи, що  $P$ ,  $V$ , і  $T$  можуть змінюватися:

$$PdV + VdP = \nu RdT. \quad (12.32)$$

Виразивши із (12.31)  $dT$  і підставивши його в (12.32), отримаємо:

$$VdP + \frac{C_P}{C_V} PdV = 0. \quad (12.33)$$

Тут було використано також формулу (12.24).

Останнє рівняння можна переписати у вигляді

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0, \quad (12.34)$$

де  $\gamma = C_P / C_V$  – показник адіабати. Після інтегрування (12.34) маємо:

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{const},$$

або

$$PV^\gamma = \text{const}. \quad (12.35)$$

Рівняння (12.35) називають **рівнянням Пуассона**, яке встановлює зв'язок між тиском  $P$  і об'ємом  $V$  для адіабатного розширення або стиску газу.

Отже, при адіабатному розширенні ідеального газу добуток  $PV^\gamma$  повинен залишатися сталим, тобто

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma. \quad (12.36)$$

На рис. 12.6 наведено графіки залежності тиску від об'єму певної кількості газу для випадків ізотермічного і адіабатного розширення, коли об'єм змінився від  $V_1$  до  $V_2$ . Для адіаба-

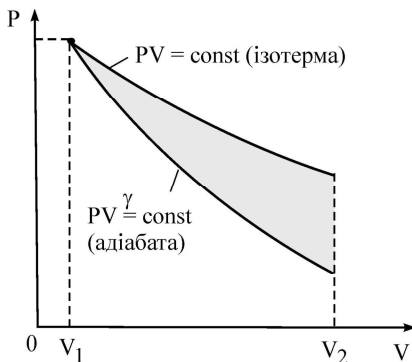


Рис. 12.6

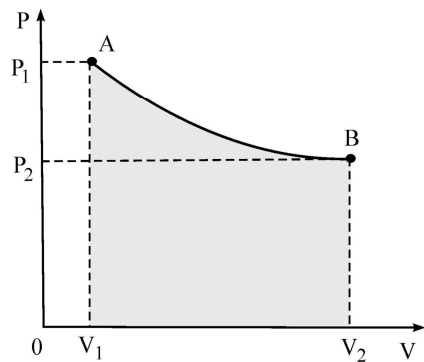


Рис. 12.7

ти  $P \sim 1/V^\gamma$ , а  $\gamma$  завжди більше одиниці, тому  $P$  зменшується швидше, ніж  $1/V$ , і адіабата проходить нижче ізотерми.

При ізотермічному розширенні тепло перетворюється в роботу, величина якої при збільшенні об'єму 1 моля ідеального газу від  $V_1$  до  $V_2$ , задається формулою (12.5):

$$Q = A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (12.37)$$

При адіабатному розширенні частина внутрішньої енергії перетворюється в механічну роботу, яку знайдемо за загальною формулою (12.1) для роботи

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (12.38)$$

На рис. 12.7 вона відповідає площі фігури  $AV_1V_2B$ . Оскільки  $PV^\gamma = P_1V_1^\gamma$ , то

$$P = \frac{P_1V_1^\gamma}{V^\gamma}.$$

Тоді

$$A = P_1V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_1V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}) = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (12.39)$$

Здійснити адіабатний процес надзвичайно важко, оскільки систему потрібно відділити від середовища ідеальною теплоізоляційною оболонкою. Виготовити таку ізолюючу оболонку практично неможливо. Проте, процеси, які протікають у великих об'ємах, наприклад, в атмосфері, є наближеними до адіабатних.

**Приклад 12.5.** Ідеальний одноатомний газ повільно розширюється до тих пір, поки його тиск не зменшиться рівно в два рази в порівнянні з початковим значенням ( $P_2 = P_1/2$ ). У скільки разів зміниться об'єм газу, якщо процес: а) адіабатний; б) ізотермічний?

**Розв'язок.** а) При адіабатному процесі має місце рівність

$$P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma,$$

звідки

$$\frac{V_2}{V_1} = \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{1/\gamma} = (2)^{3/5} = 1,52.$$

Тут  $\gamma = 5/3 = 1,67$  взято із таблиці 12.2.

б) При ізотермічному розширенні газу

$$P_1V_1 = P_2V_2,$$

звідки

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} = 2,0.$$