

ЗАСТОСУВАННЯ ПЕРШОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ ПРИ ВИВЧЕННІ ТЕРМОДИНАМІКИ

Розглядаються приклади застосування першого закону термодинаміки для довільної макроскопічної системи.

Ключові слова: перший закон термодинаміки, довільна система.

При вивченні термодинаміки в педагогічних університетах, у якості ілюстрації застосування першого закону термодинаміки, зазвичай обмежуються розглядом ізопроеесів в ідеальному газі (включно з адіабатичним та політропічним). В цьому випадку, завдяки детальним відомостям про його термічне й калоричне рівняння, дійсно можна одержати вичерпні аналітичні результати. Застосування першого закону термодинаміки лише для вивчення ідеального (чи навіть для реального, наприклад, вандерваальсівського газу) створює у студентів помилкове уявлення про обмеженість сфер застосування цього закону. Потрібно навпаки впевнити студентів, що перший закон термодинаміки дійсно є фундаментальним законом природи і тому на його основі можна розв'язувати будь-які задачі при вивченні довільних систем, у яких розглядаються кількісні співвідношення взаємного перетворення роботи, теплоти й внутрішньої енергії. Тому ми вважаємо, що при розгляді першого закону термодинаміки потрібно розглядати в першу чергу довільні системи, а задачі, пов'язані з ідеальним та реальними газами, потрібно винести на самостійне вивчення і на семінарських заняттях продемонструвати, що співвідношення, одержані для довільних систем, містять в собі всі властивості ідеальних та реальних газів.

Із практично необмеженого спектра задач, пов'язаних із описом властивостей і процесів довільних систем, розглянемо лише декілька, які мають достатньо важливе як теоретичне, так і практичне значення, і до того ж дозволяють підтвердити деякі, розглянуті раніше, результати.

Для ідеального газу зв'язок між теплоємкостями c_p й c_v виражається відомим із загального курсу фізики рівнянням Майєра. Розглянемо тепер цей зв'язок для довільної системи.

Внутрішня енергія довільної системи включає в себе енергію руху (кінетичну) й енергію взаємодії (потенціальну) усіх частинок системи. Кінетична енергія частинок залежить лише від температури, а потенціальна - визначається їх взаємним розташуванням. Тому внутрішня енергія простої (її стан описується єдиним зовнішнім параметром – об'ємом) довільної системи буде залежати від температури й об'єму, тобто $E = E(V, T)$. Нескінченно мала зміна внутрішньої енергії (це повний диференціал, так як внутрішня енергія є функцією стану) буде дорівнювати:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT. \quad (1)$$

Тому перший закон термодинаміки запишеться у вигляді:

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT. \quad (2)$$

Застосуємо цей вираз для одного моля довільної речовини і накладемо умову $p = const$. У такому випадку $dQ = c_p dT$ і $dE = c_v dT$. Підставляючи ці вирази в (2), одержимо:

$$c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3)$$

Із першого закону термодинаміки слідує, що при ізобаричному процесі (а ми наклали на систему умову: $p = const$) тепло, надане системі ($dQ > 0$), йде на

її нагрівання ($dT > 0$) і на виконання роботи ($dV > 0$), тому величина $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0$ є додатною (нагрівання завжди¹ призводить до збільшення об'єму). Вираз у квадратних дужках (3) теж є однозначно додатною величиною, оскільки чисельник і знаменник в похідній $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ мають завжди однаковий знак, тому для всіх речовин різниця $c_p - c_v > 0$.

Зауважимо, що всі величини, які визначають різницю $(c_p - c_v)$ довільної системи (3), крім частинної похідної $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$, легко знаходяться експериментально, і це відкриває шлях до експериментального визначення цієї частинної похідної, яка виражає, по суті, залежність внутрішньої енергії системи від об'єму. Для найбільш простої системи, якою є ідеальний газ, $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$. Тому вираз (3) приводить (з урахуванням рівняння стану $pV = RT$) до рівняння Майєра: $c_p - c_v = R$.

Знайдемо тепер рівняння адіабатичного процесу для довільної простої системи, рівняння першого закону термодинаміки для якої, з урахуванням залежності внутрішньої енергії від об'єму, визначається виразом (2). При адіабатичному процесі $dQ = 0$, тому із (2) маємо: $0 = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right]dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT$.

Виразимо величину, що стоїть у квадратних дужках, через різницю теплоємностей $(c_p - c_v)$ із формули (3): $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p = (c_p - c_v)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$.

Тоді попереднє рівняння набуде такого вигляду:

$$c_v dT + (c_p - c_v)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0.$$

Нарешті, поділивши останнє рівняння на c_v і позначивши відношення

¹ За виключенням деяких речовин, які мають аномальні властивості. Наприклад, вода в інтервалі температур ($0^\circ\text{C} \div 4^\circ\text{C}$) при нагріванні не розширюється, а зменшує свій об'єм.

теплоємкостей c_p/c_v , як завжди, через γ , матимемо остаточно:

$$dT + (\gamma - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0, \quad (4)$$

що і є шуканим рівнянням адіабати для довільної простої системи у змінних (T, V) . Звертаємо увагу на те, що це рівняння є диференціальним. Очевидно, воно може бути проінтегроване лише якщо задані конкретні властивості даної системи, тобто термічне рівняння стану, із якого можна виразити похідну $(\partial T/\partial V)_p$. Так, якщо повернутись до окремого випадку – ідеального

$$\text{газу, то для одного моля маємо: } \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{p}{R} = \frac{T}{V}.$$

Тому вираз (4) перетворюється на елементарне рівняння з розділеними змінними: $\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$, яке відразу інтегрується і дає рівняння

адіабатичного процесу $TV^{\gamma-1} = const$ в змінних (T, V) . Проте й загальна диференціальна форма рівняння адіабати для довільної системи (4) дає можливість отримати деякі важливі висновки. Зокрема, виходячи з неї, легко довести, що відношення коефіцієнта ізотермічного стиснення до коефіцієнта адіабатичного стиснення (при всебічному стисненні) дорівнює відношенню теплоємкостей $\frac{\chi_T}{\chi_Q} = \gamma = \frac{c_p}{c_v}$. Щоб це довести, перетворимо рівняння (4) до

змінних p і V . Із цією метою продиференціюємо рівняння стану простої системи у формі $T = T(p, V)$:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp. \quad (5)$$

Підстановка (5) в (4), після очевидних скорочень, дає:

$$\gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp = 0. \quad (6)$$

Це і є рівняння адіабати в змінних (p, V) . Із цього рівняння знаходимо:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{Q=0} = -\frac{1}{\gamma} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (7)$$

Звідси, на основі означення $\chi_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s$, змінивши в (7) індекс ($Q=0$) на

(S), дістаємо вираз для коефіцієнта адіабатичного стиснення:

$$\chi_s = \frac{1}{\gamma V} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (8)$$

Далі, поклавши в (5) $T=\text{const}$, $dT=0$, знаходимо:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (9)$$

Використовуючи цей вираз і означення $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$, виразимо

ізотермічний коефіцієнт стисливості довільної системи:

$$\chi_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (10)$$

Тепер, порівнюючи (10) і (8), маємо:

$$\frac{\chi_T}{\chi_s} = \gamma = \frac{c_p}{c_v}, \quad (11)$$

що й треба було довести.

Відзначимо також ще один важливий висновок, який можна зробити із співставлення ізотермічного та адіабатичного коефіцієнтів стисливості довільної системи. Згідно з їх означення, можна записати:

$$\frac{\chi_T}{\chi_s} = \frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}. \quad (12)$$

Беручи до уваги (11), останній вираз можна записати у вигляді:

$$\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = \gamma > 1. \quad (13)$$

Але в координатах (p, V) похідна $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)$ визначає тангенс кута нахилу

дотичної до лінії $p = f(V)$ у довільній її точці. Оскільки для довільної системи (у тому числі й для ідеального газу) справедливий вираз (11), то приходимо до висновку, що адіабата для будь-якої речовини йде більш круто, ніж її ізотерма, отже адіабата й ізотерма не можуть мати більш ніж одну спільну точку, тобто вони можуть перетинатись лише один раз.

Застосуємо загальне рівняння адіабати (4) для реального газу, який описується емпіричним рівнянням стану, одержаним Ван-дер-Ваальсом. Для одного моля газу його можна записати наступним чином:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

де a і b – поправки Ван-дер-Ваальса на сили взаємодії молекул.

Виконаємо диференціювання рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$dp = -\left(\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}\right)dV + \frac{RdT}{(V-b)}.$$

Розглянемо випадок: $p = \text{const}$. У такому випадку із останнього рівняння одержуємо похідну: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{V-b}{R} \left[-\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}\right]$, яку підставляємо в (4):

$$dT + (\gamma - 1) \frac{V-b}{R} \left[-\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}\right] dV = 0.$$

Враховуючи рівняння Ван-дер-Ваальса і нехтуючи малими величинами, наприклад, добутком констант (ab), останній вираз можна привести до вигляду: $\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V-b} = 0$. Після інтегрування одержуємо рівняння адіабатичного процесу реального газу в змінних (V, T) : $T(V-b)^{\gamma-1} = \text{const}$.

Якщо ж скористатись рівняннями Ван-дер-Ваальса і (4,5), то аналогічно можна одержати рівняння адіабатичного процесу реального газу в змінних (p, V) , або (p, T) .

На наш погляд, при розгляді даного питання, потрібно акцентувати увагу студентів на абсолютну необхідність при термодинамічних

дослідженнях нижнім індексом вказувати, при якому фіксованому параметру береться частинна похідна. Як видно із (13) одна й та ж частинна похідна $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)$ має різне значення, у залежності від фіксованого параметра. У зв'язку з цим дуже показовим є наступний приклад із історії фізики.

У теорії пружності доводиться, що при деформації пружного середовища в ньому виникають пружні (звукові) хвилі, і швидкість цих хвиль визначається похідною:

$$v = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}, \quad (14)$$

де p – тиск, ρ – густина.

Оскільки у газах (наприклад, атмосферні гази) теж виникають звукові хвилі, то гази можна розглядати як пружне середовище і до них можна застосовувати вираз (14). Але, як відомо, тиск у газах залежить не лише від густини, тому остання формула дає невизначений результат до тих пір, поки не буде вказано, при яких умовах потрібно розглядати похідну в цій формулі. Ньютон, наприклад, вважав, що оскільки при розповсюдженні пружної (тобто звукової) хвилі у газах температура не змінюється, то даний процес протікає ізотермічно. Із рівняння ізотермічного процесу ($pV = const$) для повітря (його при звичайних умовах можна розглядати як ідеальний газ) після диференціювання ($p dV + V dp = 0$) можна визначити похідну:

$$\frac{dp}{d\rho} = \left(\frac{dp}{d\rho}\right)_T = \frac{p}{\rho}, \quad (15)$$

від якої залежить швидкість звуку в повітрі. Густину повітря можна знайти з рівняння Менделєєва-Клапейрона $\rho = \frac{\mu p}{RT}$, тоді швидкість звуку в повітрі

($\mu \approx 29 \cdot 10^{-3} \text{ кг} / \text{ моль}$) при температурі $T=273 \text{ K}$ буде дорівнювати:

$$v = \sqrt{\frac{RT}{\mu}} \approx 280 \text{ м} / \text{ с}. \quad (16)$$

Але дослідне значення швидкості звукових хвиль у повітрі значно вище і

становить ~ 330 м/с. Таке значне розходження експериментальних значень і теорії Ньютона, без сумніву, говорить про те, що Ньютон припустив помилку – він не врахував, що повітря має дуже низьку теплопровідність, і що процеси зміни розрідження й згущення повітря, які є носіями звукової хвилі, відбуваються дуже швидко. Тому ці процеси потрібно розглядати не як ізотермічні, а як адіабатичні. На ці помилки Ньютона у 1800 році вказав Лаплас, і насправді похідну в (14) потрібно визначати наступним чином. Диференціюючи рівняння адіабати для ідеального газу $pV^\gamma = \text{const}$, яке легко одержати із (6), одержимо: $dp + \frac{p\gamma}{V}dV = 0 \Rightarrow \frac{dp}{dV} = -\frac{p\gamma}{V}$. В останньому виразі похідна $\frac{dp}{dV}$ визначалась із рівняння адіабатичного процесу. Тому:

$$\frac{dp}{dV} = \left(\frac{dp}{dV} \right)_s = -\frac{p\gamma}{V}. \quad (17)$$

Оскільки в процесі розповсюдження звукової хвилі як при ізотермічному, так і при адіабатичному процесах бере участь однакова маса газу, то можемо записати: $(M = \rho V)_T$ і $(M = \rho V)_s$. Звідси після диференціювання маємо:

$$\left(\frac{dV}{d\rho} \right)_T = \left(\frac{dV}{d\rho} \right)_s = -\frac{V}{\rho}. \text{ Виражаємо із цього виразу } dV \text{ і підставляємо в (17).}$$

Одержимо: $\left(\frac{dp}{dV} \right)_s = \gamma \frac{p}{V} = \gamma \frac{RT}{\mu V}$. Тому, з урахуванням останнього виразу,

швидкість звуку за теорією Лапласа повинна бути у $\sqrt{\gamma}$ раз більша, ніж за теорією Ньютона. Для повітря $\gamma = 1,4$, тому швидкість звука повинна дорівнювати $v = 280\sqrt{1,4} \approx 331$ м/с, що добре узгоджується з дослідними даними.

Розглянуті тут та інші приклади переконують студентів у тому, що перший закон термодинаміки є дуже дієвим інструментом аналізу процесів у термодинамічних системах. Але дієвість цього методу виростає незрівнянно при поєднанні математичних виразів першого і другого законів термодинаміки.

Використана література:

1. *И.П. Базаров.* Термодинамика.-М. :Высшая школа,1976.-447с.
2. *Л.А. Булавін, Д.А. Гаврюшенко, В.М. Сисоєв.* Молекулярна фізика. -К.: «Знання». 2006. -567 с.
3. *І.О. Мороз.* Основи термодинаміки. -Суми.: «МакДен», 2011. 352 с.

Аннотація

В статье рассмотрены некоторые примеры применения первого начала термодинамики для изучения свойств и процессов в произвольных макроскопических системах.

Ключевые слова: первое начало термодинамики, произвольная система.

Annotation:

In the article some case studies of application of the first beginning of thermodynamics are considered properties and processes in the arbitrary macroscopic systems.

Keywords: the first beginning of thermodynamics, arbitrary system.

