

Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Л. Г. Малышев, А. А. Повзнер

Избранные главы курса физики

Равновесная термодинамика

*Рекомендовано учебно-методическим советом института
фундаментального образования УрФУ в качестве учебного пособия
для студентов, обучающихся по программе бакалавриата и специалитета
технических направлений*

Екатеринбург
Издательство Уральского Университета

2014

УДК 536(075.8)

ББК 22.317я73

М20

Авторы: Л.Г. Малышев, А.А. Повзнер

Рецензенты: кафедра общей физики РГППУ, проф., д-р физ.-мат. наук
А.Д. Ивлиев; проф., д-р физ.-мат. наук, О.А. Чикова (УрГПУ)

Научный редактор – проф., д-р физ.-мат. наук, А.В. Мелких
Малышев, Л.Г.

М20 Избранные главы курса физики. Равновесная термодинамика: учебное пособие / Л. Г. Малышев, А. А. Повзнер. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2014. 115 с.

ISBN 978-5-7996-1205-4

Учебное пособие «Равновесная термодинамика» предназначено для студентов УрФУ, обучающихся на физических и инженерно-физических направлениях подготовки, изучающих курс общей физики в соответствии с рабочей программой курса «Общая физика» и образовательными стандартами. Учебное пособие содержит изложение материала лекций, обсуждение основных физических законов и соотношений. Изложение материала сопровождается подробным анализом и решением большого числа задач и примеров. Использование студентами данного учебного пособия позволит улучшить уровень их подготовки по данному разделу курса «Физика».

Табл. 2. Рис. 43.

Печатается при поддержке Физико-технологического института УрФУ

УДК 536(075.8)

ББК 22.317я73

ISBN 978-5-7996-1205-4

© Уральский федеральный
университет, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная физика и термодинамика изучают один и тот же круг явлений и процессов, а именно явления и процессы, протекающие в системах, характеризующихся колоссальным количеством содержащихся в них атомов и молекул. Такие системы называются *макроскопическими*. Каков критерий макроскопичности системы? Она должна содержать количество частиц, *сопоставимое* с числом Авогадро $N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, которое определяет число молекул в одном моле вещества. Кстати, все непосредственно наблюдаемые нами тела являются макроскопическими.

Однако эти разделы физики, взаимно дополняя друг друга, отличаются различным подходом к описанию изучаемых явлений. Термодинамика является наукой *аксиоматической*. Она не приводит никаких специальных гипотез и конкретных представлений о строении вещества и физической природе теплоты. Ее выводы основаны на общих принципах или *началах*, являющихся обобщением опытных фактов.

Молекулярная физика, напротив, исходит из представления об атомно-молекулярном строении вещества и связывает теплоту с беспорядочным движением атомов и молекул.

Макросистемы обладают свойствами, которые невозможно объяснить только на основе законов механики. Своим происхождением эти свойства обязаны атомному строению вещества и обусловлены движением его микрочастиц. Этот вид движения обладает качественно новым свойством – *беспорядочностью*, и закономерности такого движения описываются *статистическими* законами. Это беспорядочное движение (оно называется *тепловым*) приводит к тому, что точный вид законов движения для каждой частицы теряет всякое значение и свойства состояния макросистемы не зависят от деталей движения отдельных частиц, а определяются поведением всего их коллектива. Это поведение характеризуется небольшим числом величин, которые называются *макроскопическими параметрами состояния системы*

(объем V , давление p , температура T , масса m и т. д.). Они полностью определяют состояние макросистемы.

Состояние макросистемы может быть равновесным и неравновесным. *Равновесным* называется состояние, параметры которого одинаковы во всех частях системы и не меняются с течением времени. Равновесное состояние – это состояние, в которое система приходит самопроизвольно, будучи предоставлена самой себе. Классический пример – два тела, холодное и горячее, приведенные в тепловой контакт и изолированные от других тел. Опыт показывает, что с течением времени температуры этих тел выравниваются и система придет в состояние теплового равновесия. Система, находящаяся в состоянии теплового равновесия и предоставленная самой себе, будет находиться в этом состоянии сколь угодно долго.

ГЛАВА 1. ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

При всяком изменении внешних условий состояние макроскопической системы также изменяется. Всякое изменение параметров состояния системы называется *тепловым (или термодинамическим) процессом*. Законы тепловых процессов изучаются в *термодинамике*.

Термодинамика, в отличие от молекулярной физики, является наукой *аксиоматической*. Она не вводит никаких специальных гипотез и конкретных представлений о строении вещества и физической природе теплоты. Ее выводы основываются на общих принципах или *началах*, являющихся обобщением опытных фактов.

Все тепловые процессы делятся на *равновесные и неравновесные*.

Процесс называется *равновесным*, если состояние системы в каждый момент времени с требуемой точностью является равновесным. Таким образом, равновесный процесс представляет собой *непрерывную последовательность равновесных состояний*. Это означает, кстати, что равновесные процессы – процессы *медленные* (строго говоря – бесконечно медленные), что, конечно, представляет собой идеализацию реальных процессов.

Важнейшим свойством равновесных процессов является их *обратимость*. Обратимость означает, что мы можем вернуть систему из конечного состояния в начальное *через ту же последовательность промежуточных состояний*.

Равновесный процесс можно изобразить графически. Если ввести систему координат, по осям которой откладывать значения параметров состояния системы (p , V или T), то в этой системе координат равновесный процесс изобразится кривой, точки которой отвечают промежуточным состояниям системы. Такое изображение равновесного процесса называется *диаграммой состояний*.

Реальные процессы протекают с конечной скоростью и, как правило, представляют собой *последовательность неравновесных состояний*. Поэтому они являются *неравновесными*.

В дальнейшем мы будем рассматривать только равновесные процессы, простейшими из которых являются *изопрцессы*, т. е. процессы, в ходе которых *количество вещества, а также один из параметров состояния системы* (p , V или T) *остаются неизменными*. Коротко напомним о них.

Изотермический процесс ($T = \text{const}$) описывается законом Бойля – Мариотта: давление газа обратно пропорционально его объему $pV = \text{const}$ или $p \sim 1/V$.

Изохорический процесс ($V = \text{const}$) описывается законом Шарля: давление газа прямо пропорционально его температуре $p/T = \text{const}$ или $p \sim T$.

Изобарический процесс ($p = \text{const}$) описывается законом Гей-Люссака: объем газа прямо пропорционален его температуре $V/T = \text{const}$ или $V \sim T$.

Уравнением состояния идеального газа (ИГ) называется уравнение, связывающее между собой *параметры состояния* ИГ: давление p , объем V и абсолютную температуру T . Оно носит название *уравнения Менделеева–Клапейрона* и имеет вид

$$pV = \nu RT, \quad (1.1)$$

где $\nu = m/M$; m – масса газа; M – его молярная масса.

Задача 1.1. Газ с молярной массой M находится под давлением p между двумя одинаковыми горизонтальными пластинами. Температура газа растет линейно от T_1 у нижней пластины до T_2 у верхней. Объем газа между пластинами равен V . Найти его массу.

Прежде всего введем некоторые дополнительные обозначения. Пусть площадь пластин равна S , а расстояние между ними равно d (рис. 1.1). Ясно,

что $V = Sd$. Температура меняется линейно вдоль оси x , и эту зависимость можно записать в виде

$$T = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{h} x.$$

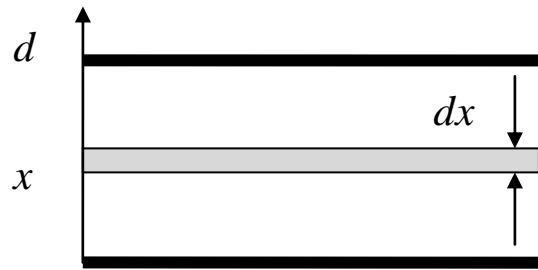


Рис. 1.1

Рассмотрим слой газа толщиной dx ,

находящийся на расстоянии x от нижней пластины. Он имеет объем $dV = Sdx$,

а его массу dm можно выразить, используя уравнение (1.1):

$$dm = \frac{Mp dV}{RT} = \frac{MpS}{RT} dx = \frac{MpS}{R} \frac{dx}{T_1 + \frac{T_2 - T_1}{h} x}.$$

Нам осталось проинтегрировать это выражение и получить ответ:

$$\begin{aligned} m &= \frac{MpS}{R} \int_0^h \frac{dx}{T_1 + \frac{T_2 - T_1}{h} x} = \frac{MpSh}{R(T_2 - T_1)} \ln \left(T_1 + \frac{T_2 - T_1}{h} x \right) \Big|_0^h = \\ &= \frac{MpV}{R(T_2 - T_1)} \ln \frac{T_2}{T_1}. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Задача 1.2. В баллоне объемом $V = 7,5$ л при температуре $T = 300$ К находится смесь идеальных газов: $\nu_1 = 0,10$ моля кислорода, $\nu_2 = 0,20$ моля азота и $\nu_3 = 0,30$ моля углекислого газа. Считая газы идеальными, найти:

а) давление смеси;

б) среднюю молярную массу M данной смеси, которая входит в уравнение ее состояния.

Запишем уравнения Менделеева – Клапейрона для каждого из этих газов:

$$p_1 V = \nu_1 RT,$$

$$p_2 V = \nu_2 RT,$$

$$p_3 V = \nu_3 RT$$

и сложим их:

$$(p_1 + p_2 + p_3)V = (v_1 + v_2 + v_3)RT.$$

Учтем, что $p_1 + p_2 + p_3 = p$, и получим первый ответ:

$$p = (v_1 + v_2 + v_3) \frac{RT}{V} = 0,2 \text{ МПа.}$$

Для ответа на второй вопрос задачи запишем уравнение Менделеева – Клапейрона для смеси газов:

$$pV = \frac{m_{\Sigma}}{M} RT,$$

где $m_{\Sigma} = m_1 + m_2 + m_3 = v_1 M_1 + v_2 M_2 + v_3 M_3$, и найдем из этого уравнения среднюю молярную массу M данной смеси:

$$M = \frac{m_{\Sigma} RT}{pV} = 36,7 \text{ г/моль.}$$

Задача 1.3. В вертикальном закрытом с обоих торцов цилиндре находится массивный поршень, по обе стороны которого – по одному молю воздуха. При $T = 300 \text{ К}$ отношение верхнего объема к нижнему $\eta = 4,0$. При какой температуре это отношение станет $\eta^* = 3,0$?

Разность давлений сверху и снизу не зависит от температуры и определяется массой поршня и его площадью:

$$p_2 - p_1 = \frac{mg}{S},$$

поэтому

$$p_2 - p_1 = p_2^* - p_1^*,$$
$$\frac{RT}{V_2} - \frac{RT}{V_1} = \frac{RT^*}{V_2^*} - \frac{RT^*}{V_1^*},$$
$$T^* = \frac{V_1^* V_2^* (V_1^* - V_2^*)}{V_1 V_2 (V_1^* - V_2^*)}.$$

Из условия задачи следует, что

$$V_1 = \eta V_2, \quad V_1^* = \eta^* V_2^*, \quad (1.3)$$

поэтому

$$T^* = T \frac{\eta^* V_2^* (\eta - 1)}{\eta V_2 (\eta^* - 1)}.$$

Общий объем газа остается неизменным:

$$V_1 + V_2 = V_1^* + V_2^*,$$

и с учетом соотношений (1.3) получаем

$$V_2 (\eta + 1) = V_2^* (\eta^* + 1)$$

или

$$\frac{V_2^*}{V_2} = \frac{\eta + 1}{\eta^* + 1}.$$

Нам осталось записать ответ:

$$T^* = T \frac{\eta^* V_2^* (\eta - 1)}{\eta V_2 (\eta^* - 1)} = T \frac{\eta^* (\eta^2 - 1)}{\eta (\eta^{*2} - 1)} = 420 \text{ К.}$$

Задача 1.4. Найти давление воздуха в откачиваемом сосуде как функцию времени откачки. Объем сосуда V_0 , начальное давление p_0 . Процесс считать изотермическим, а скорость откачки – не зависящей от давления и равной λ .

Скоростью откачки называют объем газа, откачиваемый в единицу времени, причем этот объем измеряется при давлении газа в данный момент времени. Пусть за время dt из сосуда откачали объем газа dV . При этом масса газа в сосуде уменьшилась на величину dm , которую мы найдем, используя уравнение Менделеева – Клапейрона:

$$pdV = \frac{dm}{M} RT,$$

$$dm = \frac{pM dV}{RT}.$$

Скорость откачки определим по формуле $\lambda = dV/dt$, и тогда

$$dm = \frac{pM dV}{RT} = \frac{pM \lambda dt}{RT}.$$

Объем сосуда не меняется – он равен V_0 , поэтому при уменьшении массы газа уменьшается и его давление:

$$dpV_0 = -\frac{dm}{M}RT = -p\lambda dt.$$

Преобразуем это уравнение к виду

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\lambda}{V_0} dt$$

и проинтегрируем его:

$$\ln p = -\frac{\lambda}{V_0} t + \ln c,$$

$$p = c \exp\left(-\frac{\lambda}{V_0} t\right).$$

Постоянную интегрирования c определим из условия: при $t = 0$ $p = p_0$.

Поэтому

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\lambda}{V_0} t\right).$$

ГЛАВА 2. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Внутренней энергией U любой термодинамической системы называется сумма кинетических энергий теплового движения входящих в нее молекул и потенциальной энергии их взаимодействия. Поскольку молекулы идеального газа не взаимодействуют друг с другом на расстоянии, то их потенциальная энергия взаимодействия равна нулю, а внутренняя энергия идеального газа

равна лишь сумме кинетических энергий его молекул. Если газ состоит из N молекул одного сорта, то

$$U = \sum_{i=1}^N \langle \varepsilon_k \rangle_i = N \langle \varepsilon_k \rangle, \quad (2.1)$$

где $\langle \varepsilon_k \rangle$ – средняя кинетическая энергия теплового движения, приходящаяся на одну молекулу. Чему же она равна? Чтобы ответить на этот вопрос, введем новое понятие – *число степеней свободы* системы.

Числом степеней свободы i физической системы называется минимальное число параметров, задание которых полностью определяет положение этой системы в пространстве.

Так, положение частицы однозначно определяется тремя ее координатами x , y , z , поэтому число ее степеней свободы равно *трем*. Частица может совершать только поступательное движение в пространстве, а любое поступательное движение можно представить как совокупность *независимых движений* частицы вдоль осей x , y , z , количество которых *также равно трем*. Поэтому часто говорят, что *число степеней свободы системы равно числу независимых движений, в которых может участвовать эта система*.

Рассмотрим число степеней свободы у молекул разного сорта.

Одноатомные молекулы (например, молекулы инертных газов He, Ar и т. д.) можно представить в виде частиц, которые могут участвовать только в поступательном движении. Они имеют *три поступательные степени свободы*:

$$i_{\text{пост}} = 3.$$

Двухатомные молекулы (H_2 , O_2 , N_2 и т. д.) можно представить в виде двух жестко связанных частиц (типа гантели). Такая система может как единое целое участвовать в поступательном движении и, следовательно, имеет *три поступательные степени свободы*. Но, помимо поступательного, эта система может участвовать и во *вращательном движении*. Произвольное вращение в пространстве можно представить как совокупность *независимых вращений вокруг трех взаимно перпендикулярных осей*. Очевидно, однако, что в

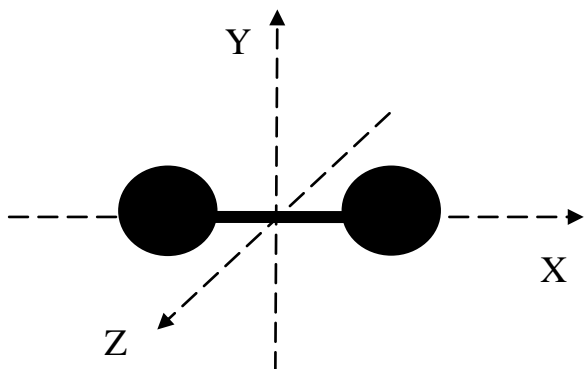


Рис. 2.1

данном случае вращение «гантельки» вокруг своей оси (обозначим ее OX) не меняет ее положения, и поэтому любое вращательное движение двухатомной молекулы можно представить как совокупность ее вращений вокруг осей OY и OZ (рис. 2.1). Это значит, что двухатомная молекула имеет *две вращательных и три поступательных*

степени свободы:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} = 5.$$

Любые *нелинейные многоатомные молекулы*, состоящие из атомов, не лежащих на одной прямой, могут участвовать как в поступательном, так и во вращательном движении, поэтому они имеют *шесть степеней свободы:*

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} = 3 + 3 = 6.$$

Воспользуемся законом равнораспределения энергии по степеням свободы, известным нам из молекулярной физики: в состоянии теплового равновесия на каждую степень свободы молекулы приходится энергия, в среднем равная $kT/2$, где k – постоянная Больцмана; T – температура системы. Поэтому среднюю кинетическую энергию теплового движения $\langle \varepsilon_k \rangle$, приходящуюся на одну молекулу, можно представить в виде

$$\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{i}{2} kT, \quad (2.2)$$

а внутреннюю энергию идеального газа в виде

$$U = \frac{i}{2} NkT. \quad (2.3)$$

Учитывая, что $N = \nu N_A$, где ν – число молей газа; N_A – постоянная Авогадро, а также что $kN_A = R = 8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная, получаем окончательно:

$$U = \frac{i}{2} \nu RT. \quad (2.4)$$

Из этой формулы следует важный вывод: внутренняя энергия данной массы идеального газа определяется только его температурой.

Отметим, что этот результат справедлив только тогда, когда можно пренебречь *взаимодействием молекул*. Если этого сделать нельзя, то внутренняя энергия начинает зависеть и от объема газа. Об этом мы поговорим позже.

В термодинамике часто используют параметр γ , который связан с числом степеней молекулы соотношением

$$\gamma = \frac{i + 2}{i}. \quad (2.5)$$

Из этого выражения следует, что

$$\frac{i}{2} = \frac{1}{\gamma - 1}, \quad (2.6)$$

поэтому формулу для внутренней энергии можно представить в виде

$$U = \frac{\nu RT}{\gamma - 1}. \quad (2.7)$$

В дальнейшем мы будем использовать именно эту формулу. Для одно-, двух- и многоатомных молекул параметр γ принимает значения $5/3$, $7/5$ и $8/6$ соответственно. Его физический смысл мы обсудим ниже.

И в заключение отметим следующее. Оказывается, что представление молекул в виде совокупности *жестко связанных* частиц (атомов) справедливо не всегда, а лишь в интервале температур приблизительно от 10 до 10^3 К. При более высоких температурах тепловое движение молекул становится настолько интенсивным, что при их столкновениях возникают колебания атомов, входящих в состав молекул, друг относительно друга (жесткая связь становится упругой связью). Это приводит к появлению *колебательных степеней свободы* молекулы, на каждую из которых приходится *удвоенная энергия* (например, две колеблющиеся частицы, связанные пружинкой, обладают не только

кинетической, но и потенциальной энергией, причем их средние значения равны). Поэтому полное число степеней свободы молекулы в этом случае записывают в виде

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}. \quad (2.8)$$

Расчет числа колебательных степеней свободы молекул представляет отдельную задачу. Отметим лишь, что для двухатомных молекул $i_{\text{колеб}} = 1$.

Интересно ведут себя молекулы и в области очень низких температур, ниже 10 К. Тепловое движение настолько «заторможено», что молекулы двигаются лишь поступательно, не участвуя во вращательном движении. В этом случае говорят, что у молекул «заморожены» вращательные степени свободы: $i = i_{\text{пост}}$. Впрочем, в этом интервале температур вещество находится в конденсированном состоянии.

Задача 2.1. Показать, что внутренняя энергия U воздуха в комнате не зависит от температуры, если наружное давление p постоянно. Вычислить U , если p равно нормальному атмосферному давлению и объем комнаты $V = 40 \text{ м}^3$.

Внутренняя энергия данной массы идеального газа, конечно, зависит от температуры. Но в данном случае масса газа будет изменяться. Она, в частности, будет уменьшаться при увеличении температуры, так как часть газа из комнаты уйдет. Пусть первоначально температура газа была T_1 , а затем она стала равна T_2 . Тогда начальное и конечное значения внутренней энергии можно записать в виде

$$U_1 = \frac{m_1 RT_1}{\gamma - 1}, \quad U_2 = \frac{m_2 RT_2}{\gamma - 1}.$$

Найдем их отношение:

$$\frac{U_2}{U_1} = \frac{m_2 T_2}{m_1 T_1}.$$

Вспомним уравнение Менделеева – Клапейрона

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

и перепишем его в виде

$$mT = \frac{MpV}{R}.$$

Правая часть этого выражения в соответствии с условиями задачи есть величина постоянная, поэтому $m_2T_2 = m_1T_1$ и, следовательно, $U = \text{const}$.

ГЛАВА 3. РАБОТА ГАЗА

Рассмотрим газ, находящийся в цилиндрическом сосуде сечением S , перекрытом подвижным поршнем (рис. 3.1). Под действием давления газа поршень *медленно* смещается вправо, при этом происходит *равновесное* расширение газа, в ходе которого газ совершает элементарную работу

$$\delta A = Fdx,$$

где $F = pS$, p – давление газа.

$$\delta A = pSdx = pdV, \quad (3.1)$$

где dV – *малое изменение* объема газа при *малом смещении* поршня на величину dx .

Если работа связана с *конечным* изменением объема, то она определяется по формуле

$$A = \int \delta A = \int_{V_1}^{V_2} pdV. \quad (3.2)$$

Отметим, что работа может быть как *положительной*, так и *отрицательной*: если $V_2 > V_1$, то $A > 0$, и наоборот. При *изохорическом процессе* объем газа остается неизменным, поэтому $dv = 0$ и газ при этом работы *не совершает*.

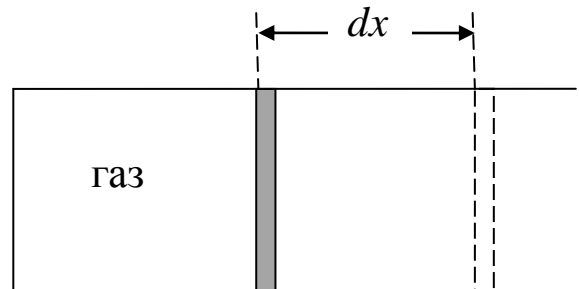


Рис. 3.1

Графически работа газа определяется площадью под графиком зависимости давления газа p от объема V в ходе процесса. Это значит, что величина интеграла в выражении (3.2) зависит не только от пределов интегрирования, но и от *формы кривой* на p - V -диаграмме. Поэтому говорят, что *работа газа есть функция процесса*. Для того чтобы подчеркнуть это обстоятельство, в обозначении элементарной работы обычно используется не значок d , а значок δ (см. формулу (3.1)).

В качестве примера найдем работу, совершаемую газом при *изотермическом процессе* ($T = \text{const}$). Для этого воспользуемся *уравнением Меделеева – Клапейрона*: $pV = \nu RT$ и выразим из него давление p : $p = \nu RT/V$. Тогда формула для работы (3.2) принимает вид

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \nu RT \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.3)$$

Задача 3.1. В вертикальном цилиндре под невесомым поршнем находится один моль идеального газа при температуре T . Пространство над поршнем сообщается с атмосферой. Какую работу необходимо совершить, чтобы, медленно поднимая поршень, изотермически увеличить объем газа в n раз? Трения нет.

Будем считать, что поршень имеет площадь S и первоначально находится на расстоянии x_0 от дна цилиндра. Таким образом, первоначальный объем газа $V_0 = Sx_0$. Начальное давление газа равно атмосферному p_0 , и согласно уравнению (3.1)

$$p_0 V_0 = RT_0. \quad (3.4)$$

В процессе расширения давление газа в цилиндре будет уменьшаться. Найдем его в момент, когда поршень будет находиться на расстоянии x от дна цилиндра.

Поскольку процесс изотермический, то

$$pV = p_0V_0, \quad pSx = p_0Sx_0, \quad p = \frac{p_0x_0}{x}. \quad (3.5)$$

Таким образом, появляется разность давлений, действующих на поршень сверху (p_0) и снизу (p), то есть возникает сила F , действующая на поршень и направленная вниз:

$$F = (p_0 - p)S = p_0S \left(1 - \frac{x_0}{x} \right). \quad (3.6)$$

Для того чтобы медленно поднимать поршень, нужно приложить такую же по величине силу, направленную вверх. Ее работу можно легко вычислить:

$$\begin{aligned} A &= \int_{x_0}^{nx_0} F dx = p_0S \int_{x_0}^{nx_0} \left(1 - \frac{x_0}{x} \right) dx = p_0S \left((n-1)x_0 - x_0 \ln n \right) = \\ &= p_0Sx_0 (n-1 - \ln n) = p_0V_0 (n-1 - \ln n) = RT_0 (n-1 - \ln n). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Задача 3.2. Внутри закрытого с обоих концов горизонтального цилиндра находится легкоподвижный поршень.

Первоначально поршень делит цилиндр на две равные части, каждая объемом V_0 , в которых находится газ одинаковой температуры и под одним и тем же давлением p_0 . Какую работу необходимо совершить, чтобы,

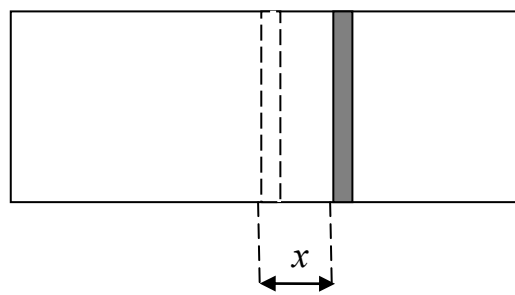


Рис. 3.2

медленно двигая поршень, изотермически увеличить объем одной части газа в η раз по сравнению с объемом другой части?

Рассмотрим газ в тот момент, когда поршень сместился на расстояние x относительно первоначального положения (рис. 3.2). Тогда для левой части мы можем записать равенство

$$p_1(V_0 + Sx) = p_0V_0,$$

а для правой

$$p_2(V_0 + Sx) = p_0V_0.$$

В этих выражениях p_1 и p_2 – давления газа слева и справа от поршня, а S – его площадь. Таким образом, разность давлений газа слева и справа от поршня будет $\Delta p = p_2 - p_1$, и на поршень будет действовать сила

$$F = \Delta p S = \frac{2p_0V_0S^2x}{V_0^2 - S^2x^2}.$$

Элементарная работа dA , которую необходимо совершить, чтобы увеличить смещение поршня на величину dx , определяется выражением $dA = Fdx$, а полную работу мы найдем, вычислив интеграл:

$$\begin{aligned} A &= \int_0^{x_k} Fdx = \int_0^{x_k} \frac{2p_0V_0S^2x}{V_0^2 - S^2x^2} dx = \\ &= p_0V_0 \int_0^{x_k} \frac{d(S^2x^2)}{V_0^2 - S^2x^2} = p_0V_0 \ln \left| \frac{V_0^2}{V_0^2 - S^2x_k^2} \right|. \end{aligned}$$

Верхний предел интегрирования x_k характеризует смещение поршня относительно первоначального положения, при котором выполняется условие $V_1 = \eta V_2$, то есть

$$V_0 + Sx_k = \eta(V_0 - Sx_k).$$

Отсюда следует, что

$$x_k = \frac{V_0(\eta - 1)}{S(\eta + 1)},$$

и мы получаем ответ

$$A = p_0V_0 \ln \frac{(\eta + 1)^2}{4\eta}.$$

ГЛАВА 4. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Изменить внутреннюю энергию тела можно двумя способами – *путем работы* и *путем теплопередачи*.

Работа – это процесс изменения внутренней энергии за счет энергии упорядоченного движения других тел. Так, при ударе молота по заготовке часть

его кинетической энергии переходит во внутреннюю энергию заготовки и она нагревается.

Теплопередача – это процесс изменения внутренней энергии тела за счет внутренней энергии других тел. Так, при тепловом контакте двух тел внутренняя энергия холодного тела увеличивается за счет внутренней энергии тела более нагретого. Физическая природа теплопередачи заключается в том, что в процессе столкновений молекулы этих тел обмениваются кинетической энергией.

Мерой процесса теплопередачи является *количество теплоты* Q . Это скалярная физическая величина, характеризующая процесс теплопередачи и равная энергии теплового движения молекул, получаемой или отдаваемой телом в процессе теплопередачи. В системе СИ количество теплоты измеряется в джоулях: $[Q] = \text{Дж}$.

Сказанное можно представить в виде равенства

$$\Delta U = A' + Q, \quad (4.1)$$

где A' – работа, совершенная над системой внешними телами.

Пусть A – работа, совершаемая системой в этом процессе над внешними телами. Тогда $A = -A'$ и выражение (4.1) можно записать в виде

$$Q = \Delta U + A. \quad (4.2)$$

Полученная формула является математической формулировкой очень важного физического закона – закона сохранения энергии применительно к тепловым процессам, который называется *первым началом термодинамики*: количество теплоты Q , подведенное к системе, идет на изменение ее внутренней энергии ΔU и на совершение системой работы A над внешними телами.

Как уже отмечалось, внутренняя энергия является функцией состояния и ее изменение не зависит от пути перехода из одного состояния в другое, тогда как работа есть функция процесса. Правая часть выражения (4.2) оказывается зависящей от типа процесса, посредством которого система переходит из

начального состояния в конечное, а это значит, что и левая часть этой формулы, т. е. количество теплоты Q , также будет функцией процесса.

Выражение (4.2) может быть записано в дифференциальной форме, что соответствует бесконечно малому участку процесса:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (4.3)$$

В этом выражении δQ и δA означают элементарное количество теплоты и элементарную работу в ходе процесса, при котором внутренняя энергия системы изменилась на бесконечно малую величину dU . Значок δ указывает на то, что количество теплоты Q и работа A являются функциями процесса.

С учетом формул (2.4), (2.7) и (3.1) выражение (4.3) можно представить в виде

$$\delta Q = \frac{i}{2} \nu R dT + p dV = \frac{\nu R dT}{\gamma - 1} + p dV, \quad (4.4)$$

который позволяет вычислить количество теплоты, полученное в ходе какого-либо процесса.

В качестве примеров рассмотрим изопроцессы.

1. *Изотермический процесс* ($T = \text{const}$): $dT = 0$, $dU = 0$, $\delta Q = p dV$. Из уравнения Менделеева – Клапейрона $pV = \nu RT$ следует, что $p = \nu RT/V$, поэтому

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.5)$$

2. *Изохорический процесс* ($V = \text{const}$): $dV = 0$, $\delta A = 0$, $\delta Q = dU$.

$$Q = \int dU = \int_{T_1}^{T_2} \frac{i}{2} \nu R dT = \frac{i}{2} \nu R (T_2 - T_1) = \frac{\nu R (T_2 - T_1)}{\gamma - 1}. \quad (4.6)$$

3. *Изобарический процесс* ($p = \text{const}$):

$$Q = \int (dU + \delta A) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{i}{2} \nu R dT + \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{i}{2} \nu R (T_2 - T_1) + p (V_2 - V_1). \quad (4.7)$$

Учитывая, что $pV = \nu RT$, это выражение можно представить в виде

$$Q = \left(\frac{i}{2} + 1\right) \nu R (T_2 - T_1) = \frac{\gamma \nu R (T_2 - T_1)}{\gamma - 1} = \frac{\gamma p (V_2 - V_1)}{\gamma - 1}. \quad (4.8)$$

В заключение рассмотрим еще один важный тип процессов, который называется *круговым процессом*. Это процесс, в ходе которого система, выйдя из начального состояния, в него же и возвращается. На диаграмме p - V круговой процесс можно представить в виде замкнутой кривой (рис. 4.1). Так как в ходе этого процесса система возвращается в свое исходное состояние, то $T_1 = T_2$ и $\Delta U = 0$, поэтому $Q = A$. Работа, совершенная

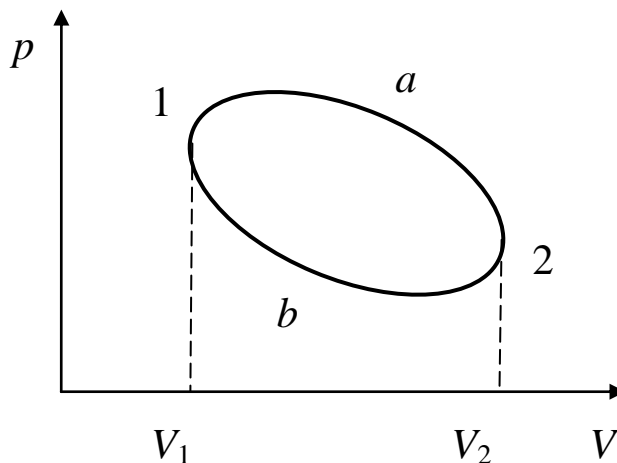


Рис. 4.1

системой, и сообщенное ей тепло определяются площадью фигуры, ограниченной кривой, описывающей этот процесс на диаграмме p - V (рис. 4.1). Причем знак работы (и, конечно, теплоты) определяется направлением процесса. Если он протекает по часовой стрелке, то работа будет положительной, а если против – то отрицательной. Действительно, в первом случае $A_{1a2} > 0$, $A_{2b1} < 0$, причем, как видно из графика, $A_{1a2} > |A_{2b1}|$, поэтому $A = A_{1a2} + A_{2b1} > 0$. Во втором случае $A_{1a2} < 0$, $A_{2b1} > 0$ и $A < 0$.

Задача 4.1. Три моля идеального газа, находившегося при температуре $T_0 = 273$ К, изотермически расширили в $n = 5$ раз и затем изохорически нагрели так, что его давление стало равным первоначальному. За весь процесс газу сообщили количество тепла $Q = 80$ кДж. Найти γ для этого газа.

Данный процесс состоит из двух стадий – изотермической и изохорической, поэтому и количество теплоты, сообщенное газу, нужно записать в виде суммы двух слагаемых:

$$Q = Q_1 + Q_2.$$

При изотермическом процессе $T = \text{const}$, то есть $\Delta U_1 = 0$, поэтому

$$Q_1 = A_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Для расчета работы вспомним формулу (1.1)

$$p = \frac{\nu RT_0}{V},$$

и тогда

$$Q_1 = \nu RT_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT_0 \ln n. \quad (4.9)$$

При изохорическом процессе объем газа не меняется и, значит, его работа равна нулю. Поэтому

$$Q_2 = \Delta U_2 = \frac{\nu R \Delta T}{\gamma - 1} = \frac{\nu R (n - 1) T_0}{\gamma - 1}. \quad (4.10)$$

Поясним полученный результат. На первой стадии, при изотермическом процессе, объем увеличился в n раз. При этом давление газа уменьшилось в n раз. На второй стадии, при изохорическом процессе, давление вернулось к первоначальному значению, то есть возросло в n раз, а это значит, что температура газа увеличилась тоже в n раз.

$$\text{Дальше все понятно: } \Delta T = nT_0 - T_0 = (n - 1)T_0.$$

Теперь подставим формулы (4.9) и (4.10) в исходное выражение и найдем γ :

$$Q = \nu RT_0 \left(\ln n + \frac{n - 1}{\gamma - 1} \right),$$

$$\frac{n - 1}{\gamma - 1} = \frac{Q}{\nu RT_0} - \ln n,$$

$$\gamma - 1 = \frac{n - 1}{\frac{Q}{\nu RT_0} - \ln n},$$

$$\gamma = 1 + \frac{n-1}{\frac{Q}{\nu RT_0} - \ln n} = 1.4. \quad (4.11)$$

Полученное значение соответствует значению показателя адиабаты для идеального газа, состоящему из двухатомных молекул (у них число степеней свободы равно пяти).

Задача 4.2. Найти молярную массу газа, если при нагревании $m=0,50$ кг этого газа на $\Delta T = 10$ К изобарически требуется на $\Delta Q = 1,48$ кДж тепла больше, чем при изохорическом нагревании.

Изобарическое нагревание требует большего количества теплоты, нежели нагревание изохорическое – в первом процессе тепло идет не только на увеличение внутренней энергии газа (как во втором случае), но и на совершение газом работы над внешними телами при его расширении.

Итак,

$$\Delta Q = Q_p - Q_V,$$

$$Q_V = \Delta U = \frac{m}{M} \frac{R\Delta T}{\gamma - 1}, \quad (4.12)$$

$$Q_p = \Delta U + A = \frac{m}{M} \frac{R\Delta T}{\gamma - 1} + p\Delta V.$$

Учитывая, что при изобарическом процессе

$$p\Delta V = \frac{m}{M} R\Delta T,$$

получим

$$Q_p = \frac{m}{M} \frac{\gamma R\Delta T}{\gamma - 1}, \quad (4.13)$$

и тогда

$$\Delta Q = \frac{m}{M} R\Delta T.$$

Далее – ответ:

$$M = \frac{mR\Delta T}{\Delta Q} = 28 \text{ г/моль.}$$

Это азот.

Задача 4.3. Один моль идеального газа изобарически нагрели на $\Delta T = 72 \text{ К}$, сообщив ему количество тепла $Q_p = 1,60 \text{ кДж}$. Найти приращение его внутренней энергии и величину $\gamma = c_p/c_v$.

По первому началу термодинамики $\Delta U = Q - A$. Для изобарического процесса

$$A = p\Delta V = R\Delta T,$$

поэтому

$$\Delta U = Q_p - R\Delta T = 1,00 \text{ кДж.}$$

Для ответа на второй вопрос воспользуемся формулой, полученной при решении предыдущей задачи (учтем, что $m/M = 1$):

$$Q_p = \frac{\gamma R\Delta T}{\gamma - 1} = \gamma \Delta U,$$

и найдем

$$\gamma = \frac{Q_p}{\Delta U} = 1,60.$$

Задача 4.4. Два моля идеального газа при температуре $T_0 = 300 \text{ К}$ охладили изохорически, вследствие чего его давление уменьшилось в $n = 2$ раза. Затем газ изобарически расширили так, что в конечном состоянии его температура стала равна первоначальной. Найти количество тепла, полученного газом при этом процессе.

За основу решения задачи возьмем первое начало термодинамики:

$$Q = Q_{12} + Q_{23} = \Delta U_{12} + A_{12} + \Delta U_{23} + U_{12}.$$

$$\Delta U_{12} + \Delta U_{23} = \Delta U_{13} = 0,$$

так как температуры начального и конечного состояний совпадают. $A_{12} = 0$, так как процесс изохорический. В итоге получаем $Q = A_{12}$. Нам осталось вычислить работу, совершенную газом в ходе изобарического расширения:

$$A_{23} = p_2(V_3 - V_2).$$

Учтем, что $V_2 = V_1$, $p_2 = p_1/n$, $p_2V_3 = \nu RT_0$, $p_2V_2 = p_1V_1/n = \nu RT_0/n$ и получим ответ:

$$Q = \nu RT_0 \frac{n-1}{n} = 2,5 \text{ кДж.}$$

ГЛАВА 5. АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС.

УРАВНЕНИЕ ПУАССОНА

Адиабатическим называется процесс, протекающий *без теплообмена с окружающей средой*: $\delta Q=0$. Согласно первому началу термодинамики в этом случае $dU+\delta A=0$ и поэтому

$$\delta A = -dU. \quad (5.1)$$

Это значит, что при адиабатическом процессе *система совершает работу за счет убыли своей внутренней энергии*. Поэтому при расширении газа его температура понижается, а при сжатии – увеличивается.

Найдем уравнение адиабатического процесса.

$$\delta A = pdV,$$

$$dU = d\left(\frac{\nu RT}{\gamma-1}\right) = d\left(\frac{pV}{\gamma-1}\right) = \frac{dpV + pdV}{\gamma-1},$$

поэтому

$$\frac{dpV + pdV + \gamma pdV - pdV}{\gamma-1} = 0,$$

$$dpV + \gamma pdV = 0,$$

или

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}.$$

Проинтегрируем это выражение:

$$\ln p = \ln V^{-\gamma} + \ln(\text{const}),$$

$$\ln(pV^\gamma) = \ln(\text{const}),$$

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (5.2)$$

Мы получили *уравнение адиабатического процесса*, которое называется *уравнением Пуассона*. Параметр γ в этом уравнении называется *показателем адиабаты* и определяется числом степеней свободы молекул газа. Для любых

молекул $\gamma > 1$ (см. формулу (2.5)), поэтому на диаграмме p - V график адиабаты 1-3 выглядит более круто, нежели график изотермы 1-2 (рис. 5.1).

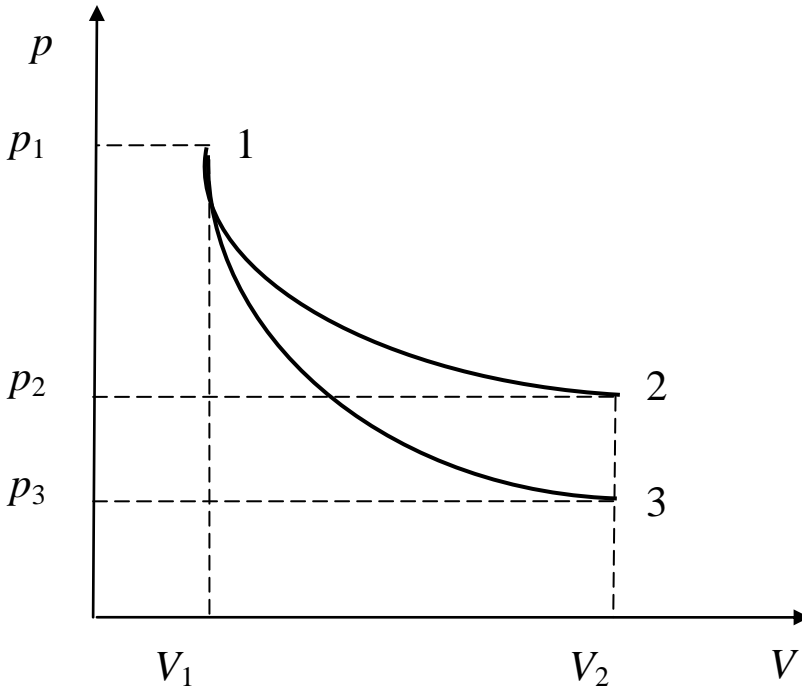


Рис. 5.1

Часто бывает удобным использовать в уравнении Пуассона переменные T и V . Учитывая, что $pV = \nu RT$, $p \sim T/V$, получим

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (5.3)$$

Аналогично можно получить

$$pT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \text{const}. \quad (5.4)$$

Найдем работу, совершаемую газом при адиабатическом расширении из состояния (p_1, V_1) :

$$pV^\gamma = p_1V_1^\gamma, \quad p = \frac{p_1V_1^\gamma}{V^\gamma},$$

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} p_1V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{p_1V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \\ &= \frac{p_1V_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Отметим, что при расширении газа ($V_2 > V_1$) $A > 0$, при этом $\Delta U < 0$ и температура газа уменьшается. При сжатии $A < 0$ и газ нагревается.

Задача 5.1. Один моль кислорода, находившегося при температуре $T_1 = 290 \text{ K}$, адиабатически сжали так, что его давление возросло в $n = 10$ раз. Найти:

- а) температуру газа после сжатия;
- б) работу, которая была совершена над газом.

Воспользуемся формулой (5.4)

$$p^{(1-\gamma)/\gamma} T = p_1^{(1-\gamma)/\gamma} T_1.$$

Газ – кислород, молекула двухатомная, поэтому $i = 5$ и $\gamma = 1,4$ (см. формулу (2.5)), и мы сразу получаем ответ на первый вопрос:

$$T = T_1 \left(\frac{p_1}{p} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} = T_1 n^{(1-\gamma)/\gamma} = 560 \text{ K}. \quad (5.6)$$

Для ответа на второй вопрос задачи воспользуемся формулой (5.5) и учтем, что

$$\left(\frac{V_1}{V} \right)^\gamma = \frac{p}{p_1} = n, \quad \frac{V_1}{V} = n^{1/\gamma}, \quad \left(\frac{V_1}{V} \right)^{\gamma-1} = n^{1-\gamma}, \quad p_1V_1 = RT_1.$$

Тогда

$$A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(1 - n^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right). \quad (5.7)$$

Мы получили формулу, которая описывает работу газа при адиабатическом процессе. Но нас интересует работа $A_{\text{внеш}}$, совершенная над газом внешними силами:

$$A_{\text{внеш}} = -A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(n^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) = 5,6 \text{ кДж}. \quad (5.8)$$

Задача 5.2. Некоторую массу азота сжали в $\eta = 5,0$ раз (по объему) один раз адиабатически, другой – изотермически. Начальное состояние газа в обоих случаях одинаково. Найти отношение соответствующих работ по сжатию газа.

Работа A , затраченная на сжатие газа, равна со знаком *минус* работе самого газа при этом процессе, то есть

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

При адиабатическом процессе (см. формулу (5.5))

$$A_{\text{адиаб}} = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} (\eta^{\gamma-1} - 1).$$

При изотермическом процессе

$$pV = p_1 V_1,$$

поэтому

$$A_T = -p_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = p_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2} = p_1 V_1 \ln \eta.$$

Запишем ответ:

$$\frac{A_{\text{адиаб}}}{A_T} = \frac{\eta^{\gamma-1} - 1}{(\gamma - 1) \ln \eta}.$$

Осталось напомнить, что молекулы азота двухатомные, и поэтому $\gamma = 1,4$.

ГЛАВА 6. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА. ПОЛИТРОПИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Теплоемкостью тела $C_{\text{тела}}$ называется скалярная физическая величина, равная количеству теплоты, которое необходимо сообщить телу, чтобы увеличить его температуру на один кельвин. Математически эту формулировку можно представить в виде выражения

$$C_{\text{тела}} = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (6.1)$$

где δQ – количество теплоты, которое необходимо сообщить телу для того, чтобы изменить его температуру на величину dT .

Удельной теплоемкостью $c_{\text{уд}}$ называется скалярная физическая величина, равная количеству теплоты δQ , которое необходимо сообщить 1 кг вещества для того, чтобы изменить его температуру на величину dT :

$$c_{\text{уд}} = \frac{\delta Q}{mdT}, \quad (6.2)$$

где m – масса тела.

Молярной теплоемкостью c называется скалярная физическая величина, равная количеству теплоты δQ , которое необходимо сообщить 1 молю вещества, для того, чтобы изменить его температуру на величину dT :

$$c = \frac{\delta Q}{\nu dT}, \quad (6.3)$$

где ν – количество вещества, содержащегося в теле.

Любая из этих величин определяется значением количества теплоты δQ , которое является *функцией процесса*, поэтому теплоемкость тела (да и любой термодинамической системы) будет зависеть от того, посредством какого процесса изменяется его температура.

В физике предпочитают пользоваться именно молярной теплоемкостью. Проведем ее расчет для некоторых типов процессов.

Изохорический процесс: $dV = 0$, $\delta A = 0$, $\delta Q = dU$, поэтому

$$c_V = \frac{dU}{\nu dT} = \frac{\nu R dT}{\nu(\gamma - 1)dT} = \frac{R}{\gamma - 1}. \quad (6.4)$$

Индекс V у теплоемкости c указывает на тип процесса ($V = \text{const}$). Из этого выражения, кстати, следует, что для 1 моль вещества

$$dU = c_V dT. \quad (6.5)$$

Изобарический процесс:

$$\delta Q = dU + \delta A = \frac{\nu R dT}{\gamma - 1} + p dV = \frac{\nu R dT}{\gamma - 1} + \nu R dT = \frac{\nu \gamma R dT}{\gamma - 1}, \quad (6.6)$$

поэтому

$$c_p = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}. \quad (6.7)$$

Индекс p у теплоемкости c и в этом случае означает, что в ходе процесса $p = \text{const}$.

Из формул (6.4) и (6.7) следует, что

$$c_p - c_V = R, \quad (6.8)$$

а также

$$\frac{c_p}{c_V} = \gamma. \quad (6.9)$$

Эти выражения позволяют сделать два важных вывода.

Во-первых, *молярная теплоемкость идеального газа при изобарическом процессе больше, чем при изохорическом*. Этот результат вполне понятен – при изохорическом процессе подводимое тепло идет только на нагрев системы, тогда как при изобарическом процессе оно расходуется как на нагрев, так и на работу, которую при этом совершает система.

Во-вторых, *отношение молярных теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме не зависит от конкретного химического состава газа, а определяется лишь числом степеней свободы его молекул*. Действительно, согласно формуле (2.5),

$$\gamma = \frac{i+2}{i}.$$

Впрочем, это же можно сказать и о теплоемкостях c_p и c_v в отдельности (см. формулы (6.4) и (6.7)).

Изотермический процесс: $T = \text{const}$, $dT = 0$, поэтому $c_T \rightarrow \pm \infty$. Этот, на первый взгляд, странный результат вполне понятен: система получает тепло, которое полностью идет на работу, совершаемую системой против внешних сил, при этом ее температура остается неизменной, как если бы она обладала бесконечно большой теплоемкостью. Знак теплоемкости в этом случае зависит от того, подводится ли к системе тепло (изотермическое расширение) или отводится при изотермическом сжатии ($\delta Q > 0$ или $\delta Q < 0$ соответственно).

При *адиабатическом процессе* $\delta Q = 0$, поэтому $c_{\text{адиаб}} = 0$.

Перейдем к изучению более широкого класса процессов, которые называются *политропическими*. *Политропическим называется процесс, в ходе которого теплоемкость системы остается постоянной: $c = \text{const}$.*

Рассмотрим молярную теплоемкость газа при таком процессе:

$$c = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + \delta A}{dT} = c_v + \frac{pdV}{dT}.$$

Учитывая, что при $\nu = 1$ моль $p = RT/V$, перепишем это выражение в виде

$$\frac{c - c_v}{R} = \frac{TdV}{VdT}$$

или

$$\frac{dT}{T} = \frac{R}{c - c_v} \frac{dV}{V}. \quad (6.10)$$

Введем обозначение

$$\frac{R}{c - c_v} = 1 - n, \quad (6.11)$$

где n – параметр, физический смысл которого мы обсудим чуть ниже, и проинтегрируем выражение (6.10):

$$\ln T = \ln V^{1-n} + \ln(\text{const})$$

или

$$TV^{n-1} = \text{const}. \quad (6.12)$$

Учитывая, что $pV \sim T$, уравнение (6.12) можно представить в виде

$$pV^n = \text{const}. \quad (6.13)$$

Мы получили *уравнение политропического процесса*. Параметр n называется *показателем политропы*.

При $n = 0$ уравнение (6.13) принимает вид $p = \text{const}$ и описывает изобарический процесс.

При $n = 1$ имеем $pV = \text{const}$ – уравнение изотермического процесса.

При $n = \gamma$ получаем уравнение адиабаты $pV^\gamma = \text{const}$.

Если переписать уравнение (6.13) в виде $p^{1/n}V = \text{const}$ и устремить $n \rightarrow \infty$, то получим уравнение изохорического процесса $V = \text{const}$.

Таким образом, все изученные нами ранее процессы являются политропическими и могут быть описаны уравнением политропы при соответствующем выборе ее показателя.

Используя выражение (6.11), можно выразить показатель политропы n через теплоемкость газа:

$$n = 1 - \frac{R}{c - c_V} = \frac{c - (c_V + R)}{c - c_V} = \frac{c - c_p}{c - c_V}. \quad (6.14)$$

Выражение (6.11) позволяет вычислить и теплоемкость политропического процесса, если известен параметр n :

$$c - c_V = \frac{R}{1 - n},$$

или

$$c = c_V + \frac{R}{1 - n} = \frac{R}{\gamma - 1} - \frac{R}{n - 1}. \quad (6.15)$$

Из формулы (6.15) следует важный и, на первый взгляд, странный вывод: при определенных условиях *теплоемкость может быть отрицательной!* Действительно, если первый член в правой части выражения (6.15) будет

меньше второго, то теплоемкость будет меньше нуля. Как с физической точки зрения обосновать этот результат? Мы знаем, что система может совершать работу за счет убыли своей внутренней энергии (как, например, при адиабатическом процессе). При этом температура системы понижается. Следовательно, возможны процессы, в ходе которых система получает тепло ($\delta Q > 0$), но совершает настолько большую работу, что на ее выполнение идет не только тепло, подводимое к системе, но и часть ее внутренней энергии. При этом температура системы понижается ($dT < 0$), и ее теплоемкость согласно формуле (6.1) будет отрицательной.

Рассмотрим эту ситуацию более подробно. Как уже отмечалось выше, для любых идеальных газов параметр $\gamma > 1$ (см. (2.5)), поэтому $\frac{R}{(\gamma-1)} > 0$. Для реализации условия $c < 0$ необходимо выполнение двойного неравенства:

$$\frac{R}{n-1} > \frac{R}{\gamma-1} > 0,$$

которое выполняется, если $1 < n < \gamma$.

На рис. 6.1 представлена диаграмма p - V , на которой изображены изотерма ($n = 1$) и адиабата ($n = \gamma$), имеющие общее начальное состояние (p_1, V_1) .

Семейству кривых, выходящих из этой точки и лежащих между ними, соответствуют политропические процессы, при которых теплоемкость газа будет отрицательной.

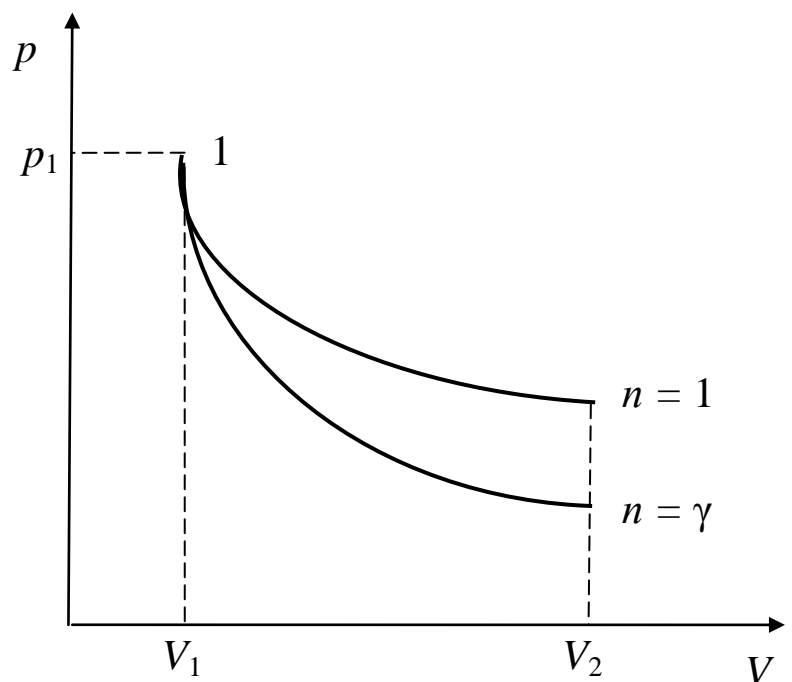


Рис. 6.1

Задача 6.1. Вычислить γ для газовой смеси, состоящей из $\nu_1 = 2,0$ моля кислорода и $\nu_2 = 3,0$ моля углекислого газа. Газы считать идеальными.

Постоянная адиабаты γ определяется формулой

$$\gamma = c_p/c_V,$$

где c_p и c_V – молярные теплоемкости газа при изобарическом и изохорическом процессах соответственно. Воспользуемся первым началом термодинамики:

$$Q_V = c_V \Delta T = \Delta U = \frac{\nu_1 R \Delta T}{\gamma_1 - 1} + \frac{\nu_2 R \Delta T}{\gamma_2 - 1},$$

$$Q_p = c_p \Delta T = \Delta U + A = Q_V + p_1 \Delta V + p_2 \Delta V.$$

При изобарическом процессе

$$p \Delta V = \nu R \Delta T,$$

поэтому

$$Q_p = Q_V + (\nu_1 + \nu_2) R \Delta T.$$

Итак,

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{Q_p}{Q_V} = 1 + \frac{\nu_1 + \nu_2}{\frac{\nu_1}{\gamma_1 - 1} + \frac{\nu_2}{\gamma_2 - 1}} = \frac{\nu_1 \gamma_1 (\gamma_2 - 1) + \nu_2 \gamma_2 (\gamma_1 - 1)}{\nu_1 (\gamma_2 - 1) + \nu_2 (\gamma_1 - 1)} = 1,33.$$

Задача 6.2. Объем моля идеального газа с показателем адиабаты γ изменяют по закону $V = a/T$, где a – постоянная. Найти количество тепла, полученного газом в этом процессе, если его температура испытала приращение ΔT .

Перепишем формулу для объема, приведенную в условии задачи, в виде $TV = a$ и сравним ее с уравнением (6.12). Вывод очевиден – мы имеем политропический процесс с показателем политропы $n = 2$. Теплоемкость газа в этом процессе определим по формуле (6.15) и получим ответ

$$Q = c \Delta T = R \left(\frac{1}{\gamma - 1} - 1 \right) \Delta T = \frac{2 - \gamma}{\gamma - 1} R \Delta T. \quad (6.16)$$

Задача 6.3. Идеальный газ с показателем адиабаты γ расширили по закону $p = aV$, где a – постоянная. Первоначальный объем газа V_0 . В результате расширения объем увеличился в η раз. Найти:

- а) приращение внутренней энергии газа;
- б) работу, совершенную газом;
- в) молярную теплоемкость газа в этом процессе.

Прежде всего обратим внимание на условие задачи: давление газа пропорционально его объему. То есть при расширении газа его давление не уменьшается, а возрастает! Может ли такое быть? Может. В ходе процесса система получает настолько большое количество теплоты, что его хватает не только на работу, совершаемую газом, но и на увеличение его внутренней энергии.

Воспользуемся формулами (1.1) и (2.7) и ответим на первый вопрос:

$$\Delta U = \frac{\nu R \Delta T}{\gamma - 1} = \frac{\nu RT - \nu RT_0}{\gamma - 1} = \frac{pV - p_0 V_0}{\gamma - 1} = \frac{a(V^2 - V_0^2)}{\gamma - 1} = \frac{aV_0^2(\eta^2 - 1)}{\gamma - 1}.$$

Работу, совершенную газом, найдем по формуле (3.3):

$$A = \int_{V_0}^V p dV = \int_{V_0}^V aV dV = \frac{aV^2}{2} \Big|_{V_0}^V = \frac{a(V^2 - V_0^2)}{2} = \frac{aV_0^2(\eta^2 - 1)}{2}.$$

Для того чтобы ответить на третий вопрос задачи, перепишем формулу, приведенную в условии, в виде $pV^1 = a$. Мы получили уравнение политропического процесса (6.13) с показателем политропы $n = -1$. Молярную теплоемкость вычислим по формуле (6.15):

$$c = \frac{R}{\gamma - 1} + \frac{R}{2} = c_V + \frac{R}{2}.$$

Задача 6.4. Один моль идеального газа с показателем адиабаты γ совершает процесс, при котором его давление $p \sim T^\alpha$, где α – постоянная. Найти:

- а) работу, которую произведет газ, если его температура испытает приращение ΔT ;

б) молярную теплоемкость газа в этом процессе; при каком значении α теплоемкость будет отрицательной?

Пожалуй, единственное, что нужно сделать, чтобы решить эту задачу, – преобразовать формулу для давления, приведенную в условии, к виду, аналогичному уравнению политропы. Для этого перепишем ее в виде

$$pT^{-\alpha} = \text{const} \quad (6.17)$$

и перейдем к переменным T и V . Из формулы (1.1) следует, что $p \sim T/V$, поэтому уравнение (6.17) можно представить в виде

$$T^{1-\alpha}V^{-1} = \text{const},$$

или

$$TV^{\frac{1}{\alpha-1}} = \text{const}.$$

Сопоставляя это уравнение с формулой (6.12), найдем показатель политропы:

$$n-1 = \frac{1}{\alpha-1}, \quad n = \frac{\alpha}{\alpha-1}. \quad (6.18)$$

Работу газа при политропическом процессе легко вычислить по формуле

$$A = Q - \Delta U = \nu(c - c_V)\Delta T = \frac{\nu R \Delta T}{1-n}. \quad (6.19)$$

Тогда с учетом формулы (6.18) получим

$$A = \frac{R \Delta T}{1-n} = (1-\alpha)R \Delta T.$$

Теплоемкость определим по формуле (6.15)

$$c = \frac{R}{\gamma-1} - \frac{R}{n-1} = R \left(\frac{1}{\gamma-1} + 1 - \alpha \right) = R \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} - \alpha \right).$$

Теплоемкость будет отрицательной, если

$$\alpha > \frac{\gamma}{\gamma-1}.$$

Задача 6.5. Один моль идеального газа с известным находится в левой части цилиндра (рис. 6.2). Справа от поршня вакуум. В отсутствие газа поршень находится вплотную к левому торцу цилиндра, и пружина в этом положении не деформирована. Боковые стенки цилиндра и поршень – адиабатные. Газ нагревают через левый торец цилиндра. Найти теплоемкость газа в этих условиях.

Итак, мы запустили моль газа в левую часть цилиндра и начали его нагревать. При этом происходит деформация пружины, и давление газа можно выразить так:

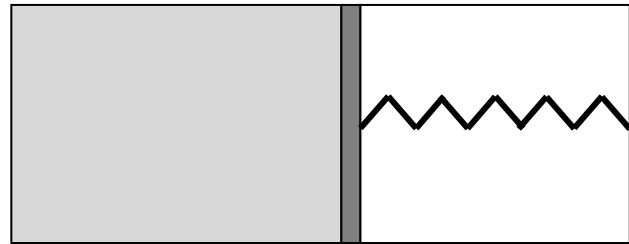


Рис. 6.2

$$p = \frac{F_{\text{упр}}}{S} = \frac{kx}{S},$$

где k – жесткость пружины; x – величина ее деформации; S – площадь поперечного сечения цилиндра. Умножим и разделим правую часть этого выражения на S и учтем, что $V = xS$ – это объем, занимаемый газом:

$$p = \frac{kV}{S^2}. \quad (6.20)$$

Вспомним, что согласно уравнению состояния

$$p = \frac{RT}{V},$$

и перепишем выражение (6.20) в виде

$$\frac{T}{V^2} = \frac{k}{RS^2} = \text{const}$$

или

$$TV^{-2} = \text{const}.$$

Мы получили уравнение политропического процесса (см. формулу (6.12)) с показателем политропы $n = -1$. А дальше – применяем формулу (6.15) и получаем ответ:

$$c = \frac{R}{\gamma-1} - \frac{R}{n-1} = C_V + \frac{R}{2}. \quad (6.21)$$

Задача 6.6. Показать, что процесс, при котором работа идеального газа пропорциональна соответствующему приращению его внутренней энергии, описывается уравнением $pV^n = \text{const}$, где n – постоянная.

Из условия задачи следует, что $\delta A = \alpha dU$, где α – коэффициент пропорциональности, то есть

$$pdV = \alpha \frac{\nu R dT}{\gamma-1}.$$

Согласно уравнению Менделеева – Клапейрона

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

поэтому

$$\frac{dT}{T} = \frac{\gamma-1}{\alpha} \frac{dV}{V}.$$

Обозначим

$$\frac{\gamma-1}{\alpha} = 1-n,$$

тогда

$$\frac{dT}{T} = (1-n) \frac{dV}{V}.$$

Проинтегрируем это уравнение и получим ответ:

$$\ln T = (1-n) \ln V + \ln \text{const},$$

$$TV^{n-1} = \text{const},$$

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

При записи окончательного результата мы учли, что согласно уравнению Менделеева – Клапейрона $T \sim pV$.

Задача 6.7. При некотором политропическом процессе объем аргона был увеличен в $\alpha = 4$ раза. Давление при этом уменьшилось в $\beta = 8$ раз. Найти молярную теплоемкость аргона в этом процессе, считая газ идеальным.

Вспользуемся уравнением политропического процесса и запишем его в виде

$$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n.$$

Другими словами,

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

Учитывая, что $V_2/V_1 = \alpha$, а $p_1/p_2 = \beta$, найдем показатель политропы n :

$$n = \frac{\ln \beta}{\ln \alpha}$$

и вычислим молярную теплоемкость аргона по известной формуле

$$c = \frac{R}{\gamma - 1} - \frac{R}{n - 1} = -4,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

При расчетах мы учли, что аргон – газ одноатомный, и для него $\gamma = 5/3$.

Задача 6.8. Один моль аргона расширили по политропе с показателем $n = 1,50$. При этом температура газа испытала приращение $\Delta T = -26$ К. Найти:

- а) количество полученного газом тепла;
- б) работу, совершенную газом.

Для того чтобы ответить на первый вопрос, достаточно вычислить теплоемкость газа:

$$c = \frac{R}{\gamma - 1} - \frac{R}{n - 1} = -4,16 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

и найти количество полученного газом тепла:

$$Q = c\Delta T = 0,11 \text{ кДж}.$$

Для вычисления работы воспользуемся первым началом термодинамики

$$A = Q - \Delta U = Q - \frac{R\Delta T}{\gamma - 1} = 0,43 \text{ кДж}.$$

Как и в предыдущей задаче, $\gamma = 5/3$.

Задача 6.9. Идеальный газ с показателем адиабаты γ расширяют так, что сообщаемое газу тепло равно убыли его внутренней энергии. Найти:

- а) уравнение процесса в параметрах T , V ;
- б) молярную теплоемкость газа в этом процессе.

На первый взгляд, условие этой задачи кажется странным – система получает тепло, а ее температура уменьшается. Система действительно получает тепло, но при этом совершает настолько большую работу, что на это идет не только подводимое к ней тепло, но и часть ее внутренней энергии.

Запишем условие задачи в виде

$$\begin{aligned} \delta Q &= -dU, \\ \delta A + dU &= -dU, \\ p dV &= -\frac{2\nu R dT}{\gamma - 1}. \end{aligned}$$

Используем уравнение Менделеева – Клапейрона и выразим p :

$$p = \frac{\nu RT}{V}.$$

Тогда

$$\frac{T dV}{V} = -\frac{2 dT}{\gamma - 1},$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{\gamma-1}{2} \frac{dV}{V}.$$

Проинтегрируем это выражение:

$$\ln T = -\frac{\gamma-1}{2} \ln V + \ln \text{const.}$$

Полученное уравнение легко преобразуется к виду

$$TV^{\frac{\gamma-1}{2}} = \text{const.}$$

Мы получили уравнение политропы $TV^{n-1} = \text{const}$, в котором показатель политропы $n = (\gamma+1)/2$.

Вычислить молярную теплоемкость газа в этом процессе не составляет труда:

$$c = \frac{R}{\gamma-1} - \frac{R}{n-1} = -\frac{R}{\gamma-1}.$$

Задача 6.10. Идеальный газ с показателем адиабаты γ совершает процесс, при котором его внутренняя энергия $U \sim V^\alpha$, где α – постоянная. Найти:

а) работу, которую произведет газ, если внутренняя энергия испытала приращение ΔU ;

б) молярную теплоемкость в этом процессе.

Перепишем условие задачи в виде $U = \beta V^\alpha$, где β – постоянная. Тогда

$$\frac{\nu RT}{\gamma-1} = \beta V^\alpha,$$

$$\frac{pV}{\gamma-1} = \beta V^\alpha,$$

$$p = \beta(\gamma-1)V^{\alpha-1}.$$

Найдем работу, которую произведет газ:

$$A = \beta(\gamma-1) \int_{V_1}^{V_2} V^{\alpha-1} dV = \frac{\beta(\gamma-1)}{\alpha} (V_2^\alpha - V_1^\alpha) = \frac{\gamma-1}{\alpha} \Delta U.$$

При вычислении молярной теплоемкости учтем, что $T \sim U \sim V^\alpha$, поэтому

$$TV^{-\alpha} = \text{const.}$$

Сравним это выражение с уравнением политропы $TV^n = \text{const}$ и найдем показатель n :

$$n = 1 - \alpha.$$

Ответ таков:

$$c = \frac{R}{\gamma - 1} - \frac{R}{n - 1} = \frac{R}{\gamma - 1} + \frac{R}{\alpha}.$$

ГЛАВА 7. ЭНТРОПИЯ

Введение Клаузиусом понятия *энтропия* – одно из удивительных событий, сделанных на «кончике пера», теоретически. Несмотря на это обстоятельство и на отсутствие приборов, которые бы непосредственно измеряли энтропию вещества, данное понятие оказалось необычайно полезным в термодинамике и не только в ней. Энтропия S вводится через ее элементарное приращение

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (7.1)$$

суть которого заключается в следующем: на бесконечно малом участке равновесного процесса, протекающего при температуре T , система получает бесконечно малое количество теплоты δQ , при этом изменение ее энтропии определяется по формуле (7.1). Изменение энтропии в ходе равновесного процесса определяется по формуле

$$\Delta S = \int_{(1,2)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(1,2)} \frac{vcdT}{T}. \quad (7.2)$$

Введение, таким образом, энтропии означает, что она определена лишь с точностью до произвольной постоянной. Заметим, что если процесс неравновесный и, значит, необратимый, то знак равенства в формулах (7.1) и (7.2) изменяется на знак «больше».

Рассмотрим обратимый процесс и представим выражение (7.1) в виде

$$\delta Q = TdS. \quad (7.3)$$

Проинтегрировав его, получим

$$Q = \int_{S_1}^{S_2} TdS, \quad (7.4)$$

где S_1 и S_2 – энтропия системы в начальном и конечном состоянии.

Изобразив этот процесс в координатах T - S (рис. 7.1), видим, что в соответствии с формулой (7.4) количество теплоты Q , полученное системой, определяется как площадь под кривой, описывающей этот процесс в указанных координатах.

Применим формулу (7.1) для идеального газа и воспользуемся первым началом термодинамики:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = \\ &= \frac{\nu R dT}{(\gamma - 1)T} + \frac{pdV}{T}. \end{aligned}$$

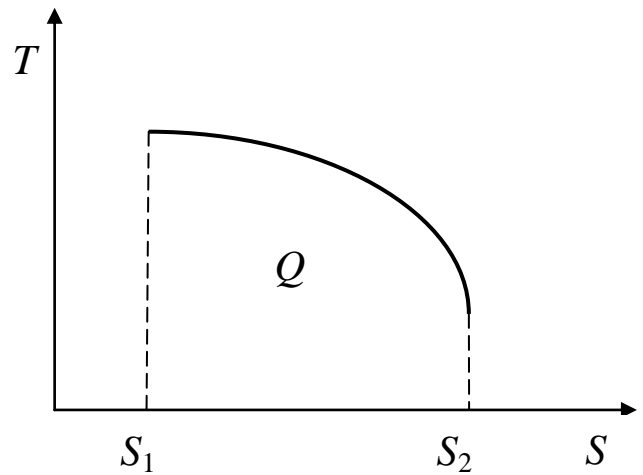


Рис. 7.1

Второе слагаемое мы преобразуем, вспомнив уравнение Менделеева – Клапейрона: $p/T = \nu R/V$. Тогда

$$dS = \frac{\nu R dT}{(\gamma - 1)T} + \frac{\nu R dV}{V}. \quad (7.5)$$

Проинтегрируем это уравнение и получим формулу, позволяющую вычислять изменение энтропии идеального газа при различных процессах:

$$\begin{aligned} \int_{S_1}^{S_2} dS &= \frac{\nu R}{\gamma - 1} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}, \\ \Delta S &= \frac{\nu R}{\gamma - 1} \left(\ln \frac{T_2}{T_1} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = \frac{\nu R}{\gamma - 1} \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma - 1} \right]. \end{aligned} \quad (7.6)$$

Полученный результат позволяет сделать важный вывод – изменение энтропии не зависит от типа процесса, а определяется параметрами начального и конечного состояния. Это значит, что энтропия – *функция состояния*.

Интеграл (7.2) вычисляется очень просто, если процесс политропический.

В этом случае $c = \text{const}$, и поэтому

$$\Delta S = \int_{(1,2)} \frac{vcdT}{T} = vc \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (7.7)$$

где

$$c = R \left(\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{n - 1} \right). \quad (7.8)$$

Показатель адиабаты γ определяется сортом газа (числом степеней свободы его молекул); n – показатель политропы.

Задача 7.1. Найти (в расчете на один моль) приращение энтропии углекислого газа при увеличении его температуры в $n = 2,0$ раза, если процесс нагревания: а) изохорический; б) изобарический.

При изохорическом процессе молярная теплоемкость газа равна

$$c = c_V = \frac{R}{\gamma - 1},$$

поэтому согласно формуле (7.7)

$$\Delta S = c \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln n = 19 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (7.9)$$

При изобарическом процессе $c = c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$, поэтому

$$\Delta S = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln n = 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (7.10)$$

При проведении вычислений мы учли, что для углекислого газа $\gamma = \frac{4}{3}$.

Задача 7.2. Во сколько раз следует увеличить изотермически объем идеального газа в количестве $\nu = 4,0$ моля, чтобы его энтропия испытала приращение $\Delta S = 23$ Дж/К?

При решении этой задачи воспользуемся формулой (7.6) и сразу получим ответ:

$$\Delta S = \frac{\nu R}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma - 1} = \nu R \ln n, \quad (7.11)$$

$$n = \exp \frac{\Delta S}{\nu R} = 2. \quad (7.12)$$

Задача 7.3. Два моля идеального газа сначала изохорически охладили, а затем изобарически расширили так, что температура газа стала равна первоначальной. Найти приращение энтропии газа, если его давление в данном процессе изменилось в $n = 3,3$ раза.

Конечно, эту задачу можно было бы решать так: найти изменение энтропии на первом участке процесса, затем – на втором, а потом сложить эти величины. Мы поступим по-другому. Энтропия – функция состояния и ее изменение не зависит от того, каким образом мы перешли из одного состояния в другое. В нашей задаче начальное и конечное состояния лежат на одной изотерме, а это значит, что два данных процесса можно заменить одним – изотермическим – и воспользоваться уже полученным результатом (7.11):

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln \frac{p_1}{p_2} = \nu R \ln n = 20 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (7.13)$$

Задача 7.4. Процесс расширения двух молей аргона происходит так, что давление газа увеличивается прямо пропорционально его объему. Найти приращение энтропии газа при увеличении его объема в $\alpha = 2,0$ раза.

Как следует из условия, $p \sim V$, то есть $pV^{-1} = \text{const}$. Это политропический процесс с показателем политропы $n = -1$, и теплоемкость газа в этом процессе согласно формуле (6.15)

$$c = R \frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}.$$

Для аргона, кстати, $\gamma = \frac{5}{3}$. Вспомним формулу (6.12)

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^2,$$

и, используя (7.6), получим ответ:

$$\Delta S = \nu R \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \ln \alpha = 46 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (7.14)$$

Задача 7.5. Один моль идеального газа с известным значением теплоемкости c_V совершает процесс, при котором его энтропия зависит от температуры как $S = \alpha/T$, где α – постоянная. Температура газа изменилась от T_1 до T_2 . Найти:

- а) молярную теплоемкость газа как функцию температуры;
- б) количество тепла, сообщенное газу;
- в) работу, которую совершил газ.

Для ответа на первый вопрос задачи воспользуемся формулами (6.3) и (7.1):

$$c = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{TdS}{dT} = -\frac{\alpha}{T}. \quad (7.15)$$

Ответ на второй вопрос мы получим, взяв интеграл:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} c dT = -\alpha \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \alpha \ln \frac{T_1}{T_2}. \quad (7.16)$$

Работу, совершенную газом, найдем, используя первое начало термодинамики

$$A = Q - \Delta U = \alpha \ln \frac{T_2}{T_1} - c_V (T_2 - T_1). \quad (7.17)$$

Задача 7.6. При очень низких температурах теплоемкость кристаллов $C = aT^3$, где a – постоянная. Найти энтропию кристалла как функцию температуры в этой области.

С вычислительной точки зрения эта задача не представляет особого интереса, однако есть определенный физический резон рассмотреть ее:

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{CdT}{T} = \int aT^2 dT = \frac{1}{3} aT^3 + S_0.$$

Постоянная интегрирования, которую мы обозначили как S_0 , имеет свой физический смысл – при $T = 0$ $S = S_0$, то есть S_0 – это энтропия при абсолютном нуле температур. И здесь нам на помощь приходит **теорема Нернста** (1906), которую часто называют **третьим началом термодинамики**: при приближении температуры к абсолютному нулю энтропия макросистемы также стремится к нулю. Поэтому $S_0 = 0$, и мы получаем ответ:

$$S = \frac{1}{3} aT^3. \quad (7.18)$$

Задача 7.7. Один моль идеального газа с показателем адиабаты γ совершает политропический процесс, в результате которого абсолютная температура газа увеличилась в τ раз. Показатель политропы n . Найти приращение энтропии газа в данном процессе.

Приращение энтропии определяется формулой

$$\Delta S = \int_{(1,2)} \frac{\delta Q}{T}.$$

Для политропического процесса $\delta Q = cdT$,

где
$$c = \frac{R}{\gamma - 1} - \frac{R}{n - 1}.$$

Таким образом,

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{cdT}{T} = c \ln \frac{T_2}{T_1} = c \ln \tau.$$

Задача 7.8. Гелий массой $m = 1,7$ г адиабатически расширили в $n = 3,0$ раза и затем изобарически сжали до первоначального объема. Найти приращение энтропии газа в данном процессе.

Процесс адиабатического расширения газа можно описать уравнением

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma,$$

откуда

$$p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = p_1 n^{-\gamma}.$$

Энтропия – функция состояния, и ее изменение не зависит от способа перехода из одного состояния в другое. Начальное и конечное состояния газа по условию данной задачи лежат на одной изохоре, поэтому приращение энтропии газа в нашем случае можно вычислить по формуле

$$\Delta S = \int_{(1,3)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(1,3)} \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_3} \frac{\nu R dT}{T(\gamma-1)} = \frac{\nu R}{\gamma-1} \ln \frac{T_3}{T_1} = \frac{mR}{M(\gamma-1)} \ln \frac{T_3}{T_1}.$$

При изохорическом процессе

$$\frac{T_3}{T_1} = \frac{p_3}{p_1},$$

а поскольку $p_3 = p_2$, то

$$\Delta S = -\frac{mR\gamma}{M(\gamma-1)} \ln n = -10 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Задача 7.9. Найти приращение энтропии двух молей идеального газа с показателем адиабаты $\gamma = 1,30$, если в результате некоторого процесса объем газа увеличился в $\alpha = 2,0$ раза, а давление уменьшилось в $\beta = 3,0$ раза.

Указанный процесс является политропическим. Действительно, запишем уравнение политропы в виде

$$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n$$

и преобразуем его к виду

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

или

$$\beta = \alpha^n.$$

Отсюда найдем показатель политропы

$$n = \frac{\ln \beta}{\ln \alpha}.$$

Воспользуемся формулами (7.7) и (7.8) и учтем, что

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \frac{\alpha}{\beta}.$$

Тогда

$$\Delta S = \nu c \ln \frac{\alpha}{\beta} = \nu c (\ln \alpha - \ln \beta),$$

$$c = R \left(\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{n - 1} \right) = R \frac{n - \gamma}{(\gamma - 1)(n - 1)} = R \frac{\gamma \ln \alpha - \ln \beta}{(\gamma - 1)(\ln \alpha - \ln \beta)}.$$

Мы получаем ответ:

$$\Delta S = \nu R \frac{\gamma \ln \alpha - \ln \beta}{\gamma - 1} = -11 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Задача 7.10. В сосудах 1 и 2 находится по $\nu = 1,2$ моля газообразного гелия. Отношение объемов сосудов $\frac{V_2}{V_1} = \alpha = 2$, а отношение температур гелия в них $\frac{T_1}{T_2} = \beta = 1,5$. Считая газ идеальным, найти разность энтропий гелия в этих сосудах.

Эту задачу мы решим очень просто, если воспользуемся формулой (7.6):

$$S_2 - S_1 = \nu R \ln \left(\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \frac{V_2}{V_1} \right) = \nu R \left(\ln \alpha - \frac{\ln \beta}{\gamma-1} \right) = 0,5 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Задача 7.11. Идеальный газ с показателем адиабаты γ совершает процесс по закону $p = p_0 + \alpha V$, где p_0 и α – положительные постоянные. При каком значении объема значение энтропии окажется максимальным?

Для решения этой задачи мы воспользуемся равенством (7.4) и проинтегрируем его. Поскольку нас сейчас интересует зависимость энтропии от параметров состояния, мы возьмем неопределенный интеграл

$$S = \nu R \left(\frac{1}{\gamma-1} \ln T + \ln V \right) + S_0,$$

где S_0 – произвольная постоянная интегрирования. Преобразуем это выражение с учетом того, что

$$T = \frac{pV}{\nu R} = \frac{(p_0 + \alpha V)V}{\nu R},$$

и получим

$$S = \nu R \left(\frac{1}{\gamma-1} \ln(p_0 + \alpha V) + \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln V \right) - \nu R \ln \nu R + S_0.$$

Нам осталось исследовать это выражение на экстремум, то есть взять производную и приравнять ее нулю:

$$\frac{dS}{dV} = 0,$$

$$\frac{-\alpha}{(\gamma-1)(p_0 - \alpha V)} + \frac{\gamma}{(\gamma-1)V} = 0,$$

$$V = \frac{p_0 \gamma}{\alpha(\gamma+1)}.$$

Задача 7.12. Один моль идеального газа совершает процесс при котором энтропия газа изменяется с температурой по закону $S = aT + c_V \ln T$, где a – положительная постоянная, c_V – молярная теплоемкость данного газа при постоянном объеме. Найти, как зависит температура газа в этом процессе, если при $V = V_0$ температура $T = T_0$.

И вновь воспользуемся формулой (7.6), применив ее в соответствии с условиями данной задачи:

$$\Delta S = R \left(\frac{1}{\gamma-1} \ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{V}{V_0} \right).$$

С другой стороны, согласно условию,

$$\Delta S = a(T - T_0) + c_V \ln \frac{T}{T_0}.$$

Сопоставляя эти выражения и учитывая, что $c_V = R/(\gamma-1)$, получим

$$a(T - T_0) = R \ln \frac{V}{V_0}$$

или

$$T = T_0 + \frac{R}{a} \ln \frac{V}{V_0}.$$

Задача 7.13. В некотором процессе температура вещества зависит от его энтропии по закону $T \sim S^n$, где n – постоянная. Найти соответствующую теплоемкость вещества как функцию энтропии.

Пусть, для определенности, $T = \alpha S^n$, где α – постоянная. Тогда $dT = \alpha n S^{n-1} dS$, и мы легко получаем ответ:

$$c = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{TdS}{dT} = \frac{S}{n}.$$

Задача 7.14. Найти температуру T как функцию энтропии S вещества при политропическом процессе, при котором теплоемкость вещества равна c . Известно, что при температуре T_0 энтропия равна S_0 .

Воспользуемся известным равенством

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{cdT}{T}$$

и проинтегрируем его:

$$\int_{S_0}^S dS = \int_{T_0}^T \frac{cdT}{T},$$

$$S - S_0 = c \ln \frac{T}{T_0},$$

$$\frac{T}{T_0} = \exp \frac{S - S_0}{c},$$

$$T = T_0 \exp \frac{S - S_0}{c}.$$

ГЛАВА 8. НЕОБРАТИМОСТЬ ПРОЦЕССОВ СО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ. СТАТИСТИЧЕСКИЙ ВЕС СОСТОЯНИЯ

Большинство реальных термодинамических процессов являются необратимыми и обладают вполне определенной направленностью. Рассмотрим простой пример. Два тела – холодное и горячее – приведены в тепловой контакт. С точки зрения закона сохранения энергии совершенно безразлично, в

каком направлении будет протекать процесс теплообмена – либо горячее тело будет отдавать энергию более холодному, либо наоборот – лишь бы полная энергия этой системы не менялась (систему мы считаем теплоизолированной). Однако мы точно знаем, что произойдет на самом деле: холодное тело будет нагреваться, а горячее – остывать, и в итоге система придет в состояние теплового равновесия. А почему? Ответ состоит в следующем: *различные состояния системы обладают различной вероятностью, и система, будучи предоставлена самой себе, стремится перейти из состояния менее вероятного в состояние более вероятное. Поэтому любой процесс в изолированной системе сопровождается увеличением вероятности состояния.*

Чем определяется вероятность состояния системы? Чтобы ответить на этот вопрос, подумаем, как можно определить то или иное состояние. Это можно сделать двумя способами. Во-первых, можно задать параметры этого состояния (давление, объем, температуру...), т. е. определить его с *макроскопической* точки зрения. Определенное таким образом состояние мы будем называть *макросостоянием*. Во-вторых, можно задать координаты и импульсы отдельных частиц системы в этом состоянии, т. е. определить его с *микроскопической* точки зрения. Определенное таким образом состояние мы будем называть *микросостоянием*. Важным является то, что одно и то же макросостояние может быть реализовано различными микросостояниями.

Статистическим весом Ω состояния системы называется число микросостояний, при помощи которых может быть реализовано данное макросостояние.

Чем выше статистический вес состояния, тем более вероятным оно является. Поэтому любой процесс, протекающий в *изолированной* системе, сопровождается ростом статистического веса состояний, в которых оказывается система.

Опыт показывает, что, будучи предоставлена самой себе, система стремится перейти в состояние теплового равновесия. Это значит, что

равновесное состояние системы является наиболее вероятным и обладает максимальным статистическим весом.

Задача 8.1. Найти статистический вес Ω наиболее вероятного распределения $N = 10$ одинаковых молекул по двум одинаковым половинам сосуда. Чему равна вероятность такого распределения?

Рассмотрим макросостояние, при котором в одной (первой) половине сосуда находится n молекул, а в другой (второй) $N - n$. Найдем число микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние. Это число равно числу перестановок N молекул, то есть $N!$. Однако перестановки, при которых изменяется только порядок размещения в первой половине (то есть $n!$), не приводят к новому микросостоянию (различные микросостояния отличаются друг от друга только номерами молекул, попадающих в разные половины сосуда).

Каждому из возможных распределений остальных молекул во второй половине сосуда соответствует $n!$ различных размещений молекул в первой половине. Поэтому, разделив полное число перестановок $N!$ на $n!$, мы исключим перестановки, которые различаются лишь способом размещения молекул в первой половине сосуда.

Разделив затем $N!/n!$ на $(N-n)!$, мы исключим перестановки во второй половине сосуда. В результате число распределений молекул по обеим половинам сосуда, отличающихся лишь номерами молекул в обеих половинах, определится как

$$\Omega(n, N - n) = \frac{N!}{n!(N - n)!}. \quad (8.1)$$

Эта величина есть число микросостояний, соответствующих состоянию $(n, N - n)$. При наиболее вероятном распределении $n = N/2$, и мы имеем

$$\Omega_{\text{вер}} = \frac{N!}{[(N/2)!]^2} = 252.$$

Соответствующая вероятность

$$W = \Omega_{\text{вер}} / 2^N = 25 \% ,$$

где 2^N – полное число микросостояний системы.

Задача 8.2. N молекул идеального газа находятся в некотором сосуде. Разделим мысленно сосуд на две равные половины A и B . Найти вероятность того, что в половине A находится n молекул. Рассмотреть случаи, когда $N = 5$ и $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$.

Статистический вес такого макросостояния мы вычислили в предыдущей задаче (см. формулу (8.1)), и вероятность этого состояния определится по формуле

$$W = \frac{\Omega}{2^N} = \frac{N!}{n!(N-n)!2^N}. \quad (8.2)$$

Следовательно, при $n = 0$ и $n = 5$ $W = 1/32$, при $n = 1$ и $n = 4$ $W = 5/32$, при $n = 2$ и $n = 3$ $W = 10/32$.

ГЛАВА 9. ЭНТРОПИЯ СОСТОЯНИЯ И СТАТИСТИЧЕСКИЙ ВЕС

Между энтропией некоторого состояния системы и статистическим весом этого состояния существует связь. Эта идея, высказанная Больцманом, оправдалась и оказалась весьма плодотворной.

Для нахождения этой связи рассмотрим расширение идеального газа в пустоту. Пусть газ первоначально находится в объеме V_1

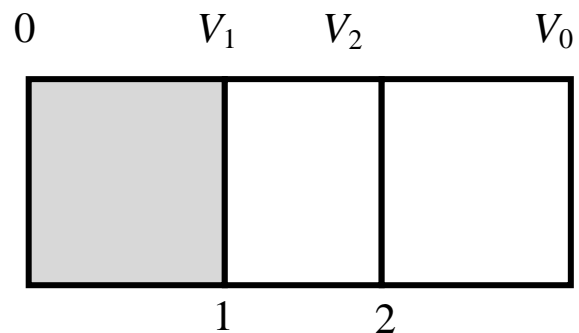


Рис. 9.1

теплоизолированного сосуда объемом V_0 . От остальной части сосуда он отделен перегородкой 1. Эту перегородку убирают, газ расширяется в пустоту до перегородки 2, занимает объем V_2 , и приходит в равновесное состояние. В данном случае газ работы не совершает ($A = 0$), теплообмен отсутствует ($Q = 0$), следовательно, по первому началу $\Delta U = 0$, а это означает, что температуры начального и конечного состояния одинаковы.

Поскольку энтропия – функция состояния, то ее приращение в этом процессе можно вычислить по обратимому процессу, например изотермическому. Используя уже полученную формулу (7.13), запишем

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = kN \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (9.1)$$

где N – число молекул.

Теперь обратимся к вероятностям. В рассмотренном процессе распределение по скоростям одинаково: оно зависит только от температуры, которая не изменилась. Изменилось лишь пространственное распределение молекул. Оно стало более «свободным», а значит, и более вероятным. В самом деле, вероятность нахождения одной молекулы в объеме V_1 равна, очевидно, V_1/V_0 . Вероятность же всех N молекул собраться в объеме V_1 равна $(V_1/V_0)^N$. Обозначим эту вероятность как W_1 , соответственно $(V_2/V_0)^N$ – как W_2 . Тогда отношение этих вероятностей

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{V_2^N}{V_1^N}, \quad (9.2)$$

и приращение энтропии (9.1) можно записать так:

$$\Delta S = kN \ln \frac{V_2}{V_1} = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = k \ln \frac{W_2}{W_1}. \quad (9.3)$$

Поскольку вероятность состояния макросистемы W пропорциональна статистическому весу этого состояния Ω (см., например, формулу (8.2)), то последнее равенство можно представить в виде

$$\Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1},$$

и мы приходим к знаменитой *формуле Больцмана*

$$S = k \ln \Omega. \quad (9.4)$$

Заметим, что приведенные здесь рассуждения не претендуют на строгий вывод этой формулы, который дается в теоретической физике.

ГЛАВА 10. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Больцман предложил использовать энтропию в качестве характеристики вероятности состояния макросистемы. Причина этого заключается в следующем. Статистический вес состояния макросистемы обычно выражается огромными числами. Так, например, для моля кислорода, находящегося при нормальных условиях, $\Omega = 10^{6,5 \cdot 10^{24}}$. Представить себе это число просто невозможно. Во-вторых, статистический вес не обладает свойством *аддитивности*. Действительно, рассмотрим систему, состоящую из двух подсистем, находящихся в состояниях со статистическими весами Ω_1 и Ω_2 . Статистический вес состояния всей системы можно определить по теореме об умножении вероятностей:

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2,$$

т. е. статистический вес не является аддитивной величиной – Ω не равен сумме Ω_1 и Ω_2 . Напротив,

$$S = k \ln \Omega = k \ln(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2,$$

а численному значению Ω , приведенному выше, соответствует $S = 200$ Дж/К.

Итак, энтропия является монотонной возрастающей функцией статистического веса, и ее можно использовать для характеристики вероятности состояния макросистемы, а поскольку в изолированной системе все процессы протекают в направлении состояний, обладающих большей вероятностью, то они происходят с увеличением энтропии системы.

Все это позволяет сформулировать один из наиболее фундаментальных принципов, который называется **вторым началом термодинамики**:

любой процесс, протекающий в изолированной системе, сопровождается возрастанием ее энтропии:

$$\Delta S \geq 0. \quad (10.1)$$

Таким образом, значение второго начала термодинамики заключается в том, что оно *указывает направление протекания процессов в изолированной системе*. Когда система приходит в состояние теплового равновесия, ее энтропия достигает максимального значения и все процессы в ней прекращаются.

Вместе с тем, если система не является изолированной, то в ней возможно протекание процессов как с возрастанием, так и с убыванием энтропии системы. Системам с большим беспорядком соответствует большая вероятность и соответственно статистический вес. С этим связана и необратимость реальных самопроизвольных тепловых процессов: они протекают так, что беспорядок в макросистеме увеличивается. Любой вид энергии переходит в конце концов во внутреннюю энергию, то есть в состояние, при котором «хаос» в микросистеме максимален. Это состояние является равновесным и его энтропия – максимальна.

Энтропия и судьба Вселенной. Принцип возрастания энтропии приводит к мысли (Р. Клаузиус) о том, что энтропия Вселенной приближается к максимуму, по достижении которого во Вселенной прекратятся какие бы то ни было процессы. Должно наступить абсолютно равновесное состояние, в котором никакие процессы невозможны. Наступит *тепловая смерть* Вселенной.

В настоящее время установлено, что вывод о тепловой смерти Вселенной является несостоятельным, поскольку в нем не учитывалось влияние сил тяготения (общая теория относительности). Выяснилось, что из-за тяготения однородное изотермическое распределение вещества во Вселенной не

соответствует максимуму энтропии. Вселенная не стационарна – она расширяется, и первоначально однородное вещество распадается под действием сил тяготения, образуя скопления галактик, сами галактики, звезды и т. д. Эти процессы происходят с ростом энтропии – в соответствии со вторым началом термодинамики.

ГЛАВА 11. СЛЕДСТВИЕ КЛАУЗИУСА

Как мы уже отмечали, Р. Клаузиус установил связь между изменением энтропии и количеством теплоты, подводимой к системе в ходе некоторого процесса:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (11.1)$$

где знак равенства относится к обратимым (т. е. равновесным), а знак неравенства – к необратимым процессам. Выражение, стоящее в правой части, называется приведенной теплотой.

В интегральной форме это выражение имеет вид

$$\Delta S \geq \int_{(1,2)} \frac{\delta Q}{T}, \quad (11.2)$$

где индексами 1 и 2 обозначены начальное и конечное состояния системы.

Рассмотрим одно очень важное следствие второго начала термодинамики, которое называется *следствием Клаузиуса: невозможен процесс, в ходе которого тепло самопроизвольно переходит от тела менее нагретого к телу более нагретому.*

Фактически речь идет об анализе ситуации, описанной в главе 8: два тела, имеющие различную температуру, приведены в тепловой контакт. Поскольку система является изолированной, то процесс протекает без теплообмена с окружающей средой, поэтому

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = 0. \quad (11.3)$$

В этом выражении индексы 1 и 2 соответствуют первому и второму телу. Будем считать для простоты, что объемы этих тел остаются неизменными (V_1 и $V_2 = \text{const}$). Тогда по первому началу термодинамики

$$\delta Q_1 = dU_1 + \delta A_1 = dU_1, \delta Q_2 = dU_2$$

и с учетом равенства (11.3)

$$dU_1 = -dU_2. \quad (11.4)$$

Считая процесс теплообмена между телами равновесным (т.е. бесконечно медленным), найдем изменение энтропии системы по формуле (11.1):

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} = dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (11.5)$$

По второму началу термодинамики $dS > 0$. Пусть первое тело является более холодным: $T_2 > T_1$. Тогда скобка $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ будет положительной, и поэтому

$dU_1 > 0$. Мы видим, что *первое тело будет нагреваться, а второе – остывать.*

Итак, фундаментальное значение второго начала термодинамики заключается в том, что оно *указывает направление процессов, протекающих в изолированных системах.*

ГЛАВА 12. ТЕПЛОВЫЕ ДВИГАТЕЛИ. КПД ТЕПЛОВОГО ДВИГАТЕЛЯ

Тепловым двигателем называется устройство, предназначенное для преобразования теплоты в механическую работу. Любой тепловой двигатель состоит из нагревателя, рабочего тела (газ, пар), состояние которого изменяется по замкнутому циклу, и холодильника (рис. 12.1). Рабочее тело получает от нагревателя количество теплоты Q_1 и, расширяясь, совершает работу A . Для того чтобы вернуть его в исходное состояние, рабочее тело приводят в тепловой контакт с холодильником и сжимают. При этом рабочее тело отдает холодильнику количество теплоты Q_2 .

Коэффициентом полезного действия η любого теплового двигателя называется скалярная физическая величина, равная отношению работы A , совершенной двигателем, к количеству теплоты Q_1 , полученному рабочим телом от нагревателя:

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (12.1)$$

По закону сохранения энергии

$$A = Q_1 - Q_2,$$

поэтому

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (12.2)$$

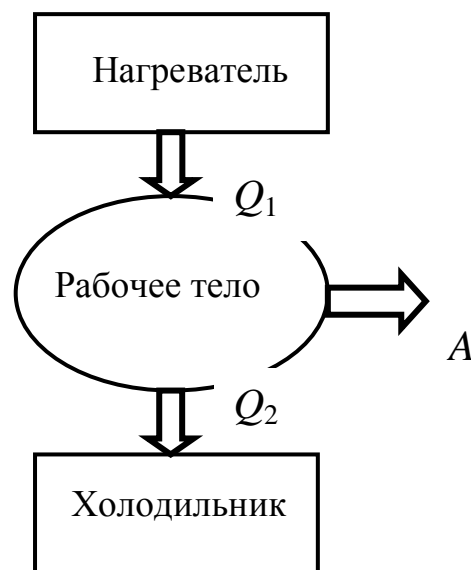


Рис. 12.1

Задача 12.1. Идеальный газ с показателем адиабаты γ совершает цикл, состоящий из двух изохор и двух изобар. Найти КПД такого цикла, если температура газа возрастает в n раз как при изохорическом нагреве, так и при изобарическом расширении.

Газ получает тепло Q_1 при изохорическом нагреве (участок 1-2) (рис. 12.2) и при изобарическом расширении (участок 2-3). Таким образом,

$$\Delta U_{13} = \frac{\nu R(T_3 - T_1)}{\gamma - 1}.$$

По условию $T_2 = nT_1$, $T_3 = nT_2 = n^2T_1$, поэтому

$$\Delta U = \frac{\nu R T_1 (n^2 - 1)}{\gamma - 1}.$$

Работу, совершаемую газом при изобарическом расширении (участок 2-3), вычислить легко:

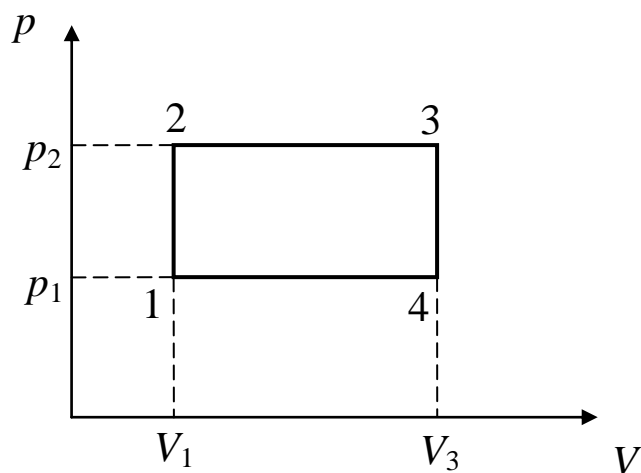


Рис. 12.2

$$A_{23} = p_2(V_3 - V_1) = p_2V_3 - p_2V_1 = \nu R(T_3 - T_2) = \nu RT_1 n(n-1),$$

ПОЭТОМУ

$$Q_1 = \Delta U_{13} + A_{23} = \nu RT_1 \frac{(n-1)(1+n\gamma)}{\gamma-1}.$$

Работа A , совершаемая газом за цикл, равна площади прямоугольника (рис. 12.2), и ее можно записать в виде

$$\begin{aligned} A &= (p_2 - p_1)(V_3 - V_1) = p_2V_3 - p_2V_1 - p_1V_3 + p_1V_1 = \\ &= \nu R \left(T_3 - T_2 - \frac{T_3}{n} + T_1 \right) = \nu RT_1 (n-1)^2. \end{aligned}$$

Вычислим КПД цикла по формуле (12.1):

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{(n-1)(\gamma-1)}{1+n\gamma}.$$

Задача 12.2. Найти КПД цикла, состоящего из двух изохор и двух адиабат, если в пределах цикла объем изменяется в $n = 10$ раз. Рабочее вещество – идеальный газ с показателем адиабаты γ .

Газ получает тепло Q_1 при изохорическом нагреве (участок 1-2) (рис. 12.3) и отдает при изохорическом охлаждении (участок 3-4). Таким образом,

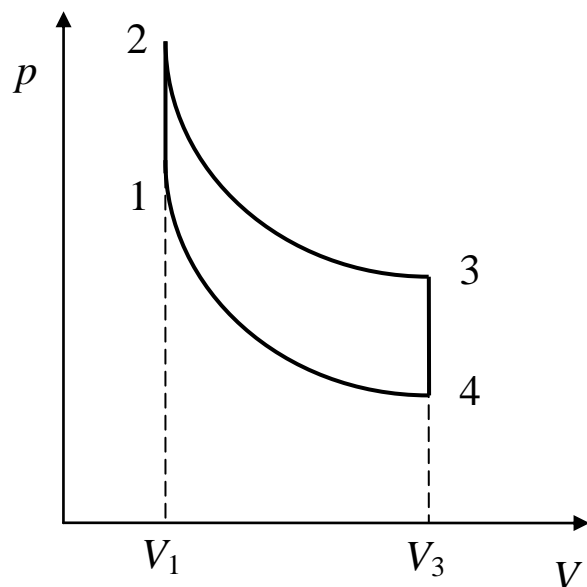


Рис. 12.3

$$Q_1 = c_V (T_2 - T_1),$$

$$Q_2 = c_V (T_3 - T_4).$$

КПД этого цикла определим по формуле

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_3 - T_4}{T_2 - T_1}.$$

Воспользуемся уравнением адиабаты в виде (5.3) $TV^{1-\gamma} = \text{const}$ и запишем следующие соотношения:

$$T_3V_3^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1},$$

$$T_3 = T_2 \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} = T_2 n^{1-\gamma},$$

$$T_4 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1},$$

$$T_4 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1} = T_1 n^{1-\gamma}.$$

Получим ответ:

$$\eta = 1 - n^{1-\gamma} = 60 \%.$$

Задача 12.3. Найти КПД цикла, состоящего из двух изобар и двух адиабат, если в пределах цикла давление изменяется в n раз. Рабочее вещество – идеальный газ с показателем адиабаты γ .

Газ получает тепло Q_1 при изобарическом расширении (1-2) и отдает при изобарическом сжатии (3-4). Таким образом,

$$Q_1 = c_p (T_2 - T_1),$$

$$Q_2 = c_p (T_3 - T_4).$$

КПД этого цикла определим по формуле

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_3 - T_4}{T_2 - T_1}.$$

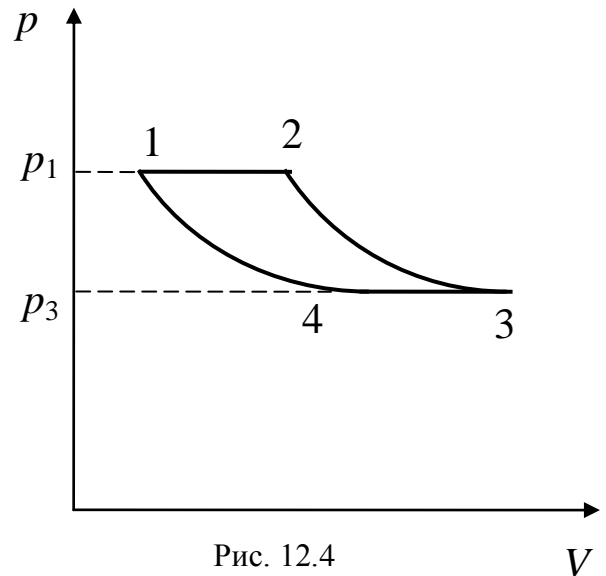


Рис. 12.4

Вспользуемся уравнением адиабаты в виде (5.4) $pT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \text{const}$ и запишем следующие соотношения:

$$p_3 T_3^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = p_2 T_2^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}, \quad T_3 = T_2 \left(\frac{p_2}{p_3} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 n^{\frac{1-\gamma}{\gamma}},$$

$$p_4 T_4^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = p_1 T_1^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}, \quad T_4 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_4} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_1 n^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}.$$

Получим ответ:

$$\eta = 1 - n^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}.$$

Задача 12.4. Рабочее вещество совершает цикл (рис. 12.5), в пределах которого абсолютная температура изменяется в n раз. Найти КПД цикла.

Прежде всего обратим внимание на обозначения осей диаграммы. Мы уже встречались с этой диаграммой в главе 7 (см. рис. 7.1 и формулу (7.4)). Там отмечалось, что площадь под графиком процесса равна количеству теплоты, подводимой к системе или отводимой от нее. Это оказывается очень удобным при расчете КПД различных циклов. Разберемся с процессами, образующими данный цикл. Участок 1-2 соответствует изотермическому процессу, протекающему при температуре T_1 . Поскольку энтропия при этом увеличивается, рабочее вещество получает количество теплоты Q_1 . На участке 2-3 энтропия остается неизменной – это равновесный адиабатический процесс, который протекает без теплообмена с окружающей средой. Процесс, соответствующий участку 3-1, переводит рабочее вещество в первоначальное состояние. Он сопровождается отдачей количества теплоты Q_2 холодильнику. По сути, задача свелась к вычислению площадей прямоугольника S_1 -1-2- S_2 и трапеции S_1 -1-3- S_2 :

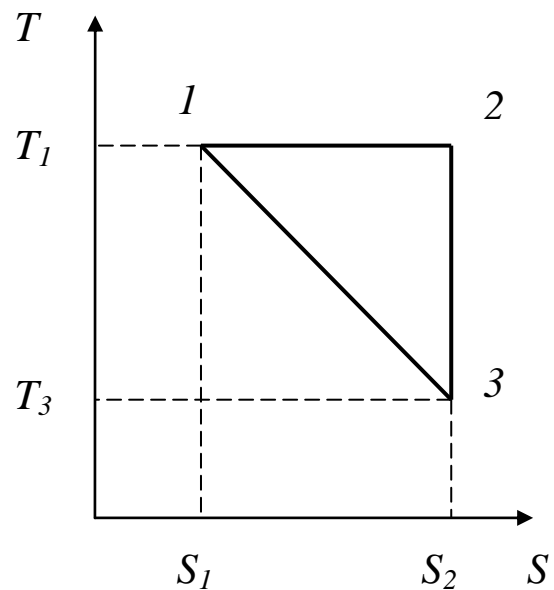


Рис. 12.5

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1), \quad Q_2 = \frac{1}{2}(T_1 + T_3)(S_2 - S_1).$$

Учитывая, что $T_3 = T_1/n$, а также вспоминая формулу (12.2), получим ответ

$$\eta = \frac{n-1}{2n}.$$

Задача 12.5. Один моль идеального газа с показателем адиабаты γ совершает цикл, состоящий из изохоры, изотермы и изобары, причем изотермическое расширение происходит при максимальной температуре цикла. Температура в пределах цикла изменяется в τ раз. Найти КПД цикла.

Изобразим данный цикл на диаграмме $T - S$ (рис. 12.6). Буквами V и p обозначены изохорический и изобарический процессы. Для того, чтобы найти КПД, нам надо найти отношение Q_2/Q_1 . Начнем с Q_2 :

$$Q_2 = c_p(T_2 - T_1).$$

Аналогично

$$Q_1 = c_V(T_2 - T_1) + T_2(S_3 - S_2).$$

Определим разность $S_3 - S_2$ в два этапа (см. формулы (7.9) и (7.10)):

$$S_3 - S_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad S_2 - S_1 = c_V \ln \frac{T_2}{T_1},$$

откуда их разность

$$S_3 - S_2 = (c_p - c_V) \ln \tau = R \ln \tau.$$

Ну, а дальше остались преобразования:

$$Q_2 = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \left(T_2 - \frac{T_2}{\tau} \right) = \frac{\gamma R T_2 (\tau - 1)}{\tau (\gamma - 1)},$$

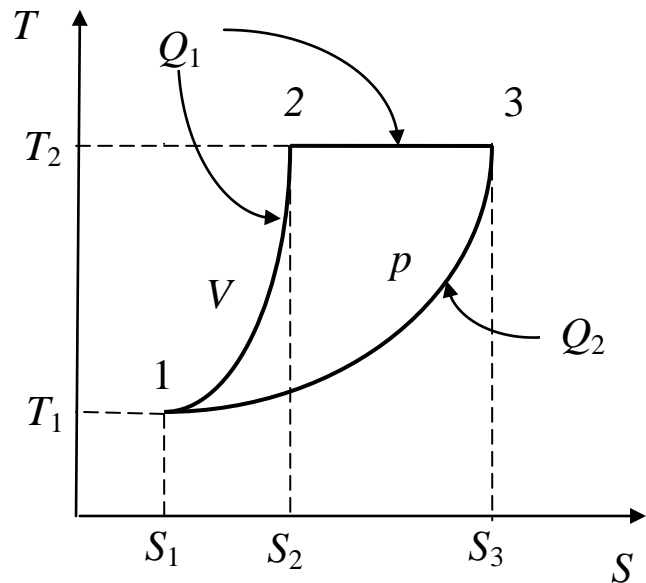


Рис. 12.6

$$Q_1 = \frac{RT_2}{\gamma-1} \left(1 - \frac{1}{\tau} \right) + T_2 R \ln \tau = RT_2 \left(\frac{\tau-1}{\tau(\gamma-1)} + \ln \tau \right),$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\gamma(\tau-1)}{\tau(\gamma-1) \left(\frac{\tau-1}{\tau(\gamma-1)} + \ln \tau \right)} = \frac{\gamma(\tau-1)}{\tau-1 + \tau(\gamma-1) \ln \tau} = \frac{\gamma}{1 + \frac{\tau(\gamma-1)}{\tau-1} \ln \tau}.$$

Нам осталось найти КПД:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{\gamma}{1 + \frac{\tau(\gamma-1)}{\tau-1} \ln \tau}.$$

Задача 12.6. Идеальный газ совершает процесс, состоящий из изотермы, политропы и адиабаты, причем изотермический процесс происходит при максимальной температуре цикла. Найти КПД такого цикла, если температура в его пределах изменяется в τ раз.

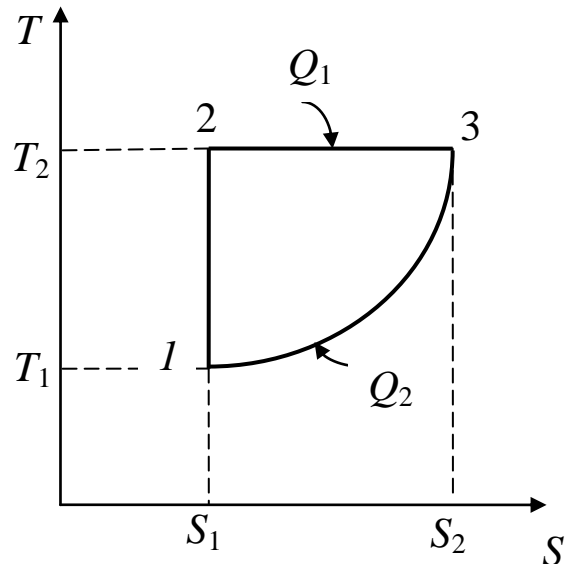


Рис. 12.7

Изобразим этот цикл на диаграмме $T-S$ (рис. 12.7). Участку 1-2 соответствует равновесный адиабатический процесс, происходящий без

теплообмена с окружающей средой. Система получает тепло Q_1 на участке 2-3 (изотермический процесс, сопровождающийся возрастанием энтропии). Это тепло найдем графически как площадь прямоугольника $S_1-2-3-S_2$:

$$Q_1 = T_2(S_2 - S_1).$$

Система отдает тепло Q_2 на участке 3-1, и поскольку это политропический процесс, то

$$Q_2 = \nu c(T_2 - T_1).$$

Воспользуемся формулой (7.7):

$$vc = \frac{S_2 - S_1}{\ln T_2 / T_1}.$$

Тогда с учетом соотношения $\frac{T_2}{T_1} = \tau$

$$Q_2 = \frac{(T_2 - T_1)(S_2 - S_1)}{\ln T_2 / T_1} = \frac{T_2(\tau - 1)(S_2 - S_1)}{\tau \ln \tau},$$

и мы находим КПД этого цикла

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{\tau - 1}{\tau \ln \tau}.$$

ГЛАВА 13. ЦИКЛ КАРНО. ТЕОРЕМЫ КАРНО

Рассмотрим важный частный случай, когда состояние рабочего тела изменяется по *циклу Карно*, состоящему из четырех равновесных процессов – двух изотерм и двух адиабат (рис. 13.1).

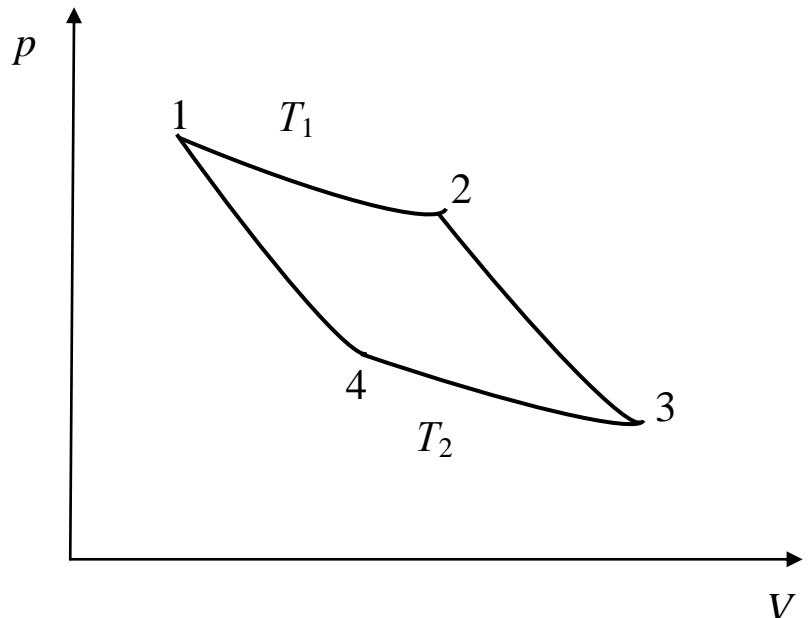


Рис. 13.1

В состоянии 1 рабочее тело приводится в тепловой контакт с нагревателем при температуре T_1 . Происходит процесс изотермического расширения газа, в ходе которого он получает от нагревателя количество теплоты Q_1 . В состоянии 2 рабочее тело отключается от нагревателя, и дальнейшее расширение происходит адиабатически. При этом газ совершает работу за счет убыли своей внутренней энергии, и его температура понижается. Когда она становится равной температуре холодильника T_2 (состояние 3), рабочее тело приводят в тепловой контакт с ним и проводят изотермическое сжатие газа, в ходе

которого рабочее тело отдает холодильнику количество теплоты Q_2 . Этот процесс осуществляют до тех пор, пока газ не окажется в состоянии 4, из которого он может быть переведен с исходное состояние 1 путем адиабатического сжатия.

Проанализируем этот процесс, изобразив его на диаграмме $T-S$ (рис. 13.2). Согласно формуле (7.4), площадь под участком 1-2 равна количеству теплоты Q_1 , подведенному к рабочему телу за цикл, а площадь под участком 3-4 – количеству теплоты Q_2 , отданному рабочим телом холодильнику.

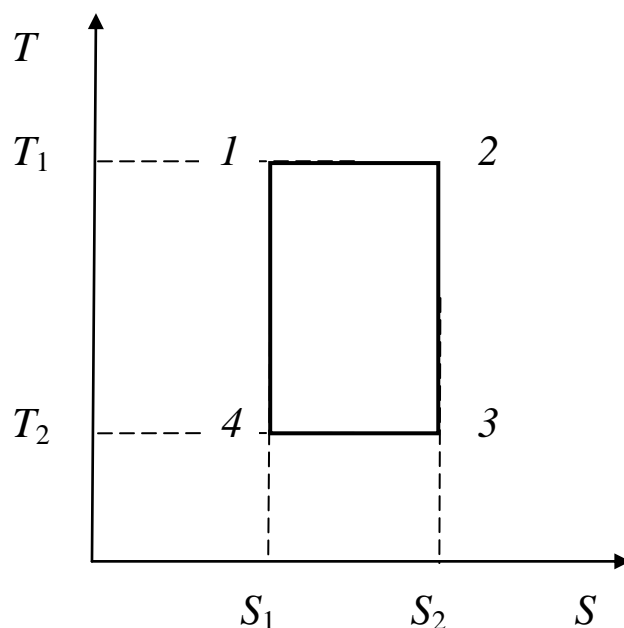


Рис. 13.2

Поэтому площадь прямоугольника 1-2-3-4-1 определяет работу A , совершенную рабочим телом за цикл. Таким образом, КПД цикла Карно определяется отношением площадей соответствующих прямоугольников:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (13.1)$$

Полученное выражение является математической формулировкой *первой теоремы Карно*: *КПД теплового двигателя, работающего по циклу Карно, не зависит от конкретного устройства двигателя и вида используемого рабочего вещества, а определяется лишь температурами нагревателя T_1 и холодильника T_2 .*

Кстати, сравнение выражений (13.1) и (12.2) показывает, что для цикла Карно выполняется равенство

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (13.2)$$

Сформулируем *вторую теорему Карно*: КПД любой реальной тепловой машины η' не может превосходить КПД машины η , работающей по циклу Карно, с теми же температурами нагревателя и холодильника.

Для ее доказательства рассмотрим диаграмму произвольного цикла в координатах T - S (рис. 13.3). Пусть T_1 и T_2 – максимальная и минимальная температуры рабочего тела в ходе этого процесса, а S_2 и S_1 – максимальное и минимальное значение энтропии.

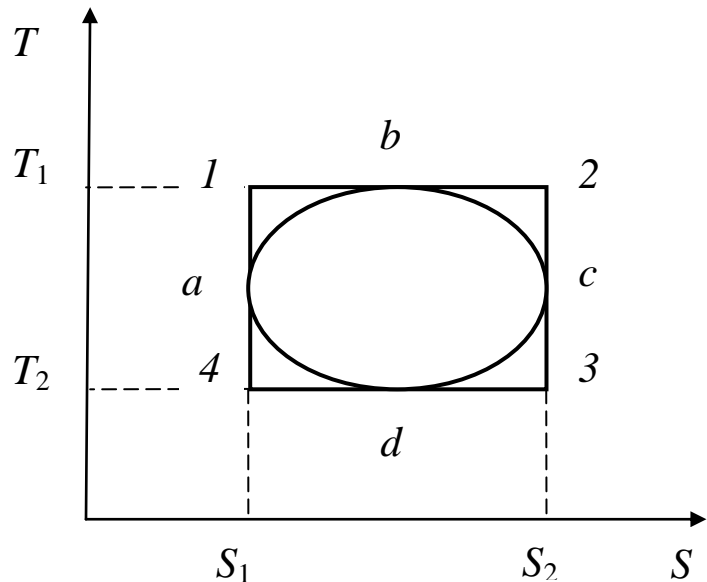


Рис. 13.3

Кривая a - b - c - d - a , соответствующая этому циклу, вписывается в площадь прямоугольника 1 - 2 - 3 - 4 - 1 , который соответствует циклу Карно с температурами нагревателя и холодильника T_1 и T_2 . Из этого рисунка видно, что площадь под участком кривой a - b - c , соответствующая количеству теплоты Q_1' , полученному рабочим телом реальной тепловой машины, меньше площади под отрезком 1 - 2 , которая соответствует количеству теплоты Q_1 , полученному рабочим телом тепловой машины, работающей по циклу Карно ($Q_1' < Q_1$). Напротив, количество теплоты Q_2' , отданное рабочим телом реальной машины холодильнику (площадь под кривой c - d - a), оказывается больше количества теплоты Q_2 , отданного холодильнику машины Карно (площадь под отрезком 3 - 4). Таким образом,

$$\frac{Q_2'}{Q_1'} > \frac{Q_2}{Q_1},$$

и поэтому в соответствии с формулой (12.2) $\eta' < \eta$, что и требовалось доказать.

Задача 13.1. В каком случае КПД цикла Карно повысится больше: при увеличении температуры нагревателя на ΔT или при уменьшении температуры холодильника на такую же величину?

В первом случае

$$\eta_1 = 1 - \frac{T_2}{T_1 + \Delta T} = \frac{T_1 + \Delta T - T_2}{T_1 + \Delta T}.$$

Во втором случае

$$\eta_2 = 1 - \frac{T_2 - \Delta T}{T_1} = \frac{T_1 - T_2 + \Delta T}{T_1}.$$

Числители этих выражений одинаковы, а знаменатель первого больше, чем второго. Это означает, что $\eta_2 > \eta_1$.

Задача 13.2. У тепловой машины, работающей по циклу Карно, температура нагревателя в $n = 1,6$ раза больше температуры холодильника. За один цикл машина производит работу $A = 12,0$ кДж. Какая работа за цикл затрачивается на изотермическое сжатие рабочего вещества?

КПД данной машины мы вычислим легко:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{1}{n} = \frac{n-1}{n}.$$

С другой стороны,

$$\eta = \frac{A}{Q_1},$$

поэтому

$$Q_1 = \frac{A}{\eta} = \frac{nA}{n-1}.$$

Согласно формуле (13.2)

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{1}{n},$$

следовательно,

$$Q_2 = \frac{Q_1}{n} = \frac{A}{n-1}.$$

Ответ мы уже получили – ведь при изотермическом сжатии

$$A^* = Q_2 = \frac{A}{n-1} = 20 \text{ кДж.}$$

Задача 13.3. Один моль идеального газа с показателем адиабаты $\gamma = 1,40$ совершает цикл Карно. Температура нагревателя $T_1 = 400 \text{ К}$. Найти КПД цикла, если при адиабатическом сжатии затрачивается работа $A^* = 2,0 \text{ кДж}$.

При адиабатическом сжатии $Q = 0$, следовательно, совершаемая над газом работа идет на приращение внутренней энергии газа:

$$A^* = \Delta U = \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right).$$

Выражение в последних круглых скобках – это КПД цикла η , поэтому

$$\eta = \frac{A^*(\gamma - 1)}{RT_1} = 0,24.$$

Задача 13.4. Водород совершает цикл Карно. Найти КПД цикла, если при адиабатическом расширении объем газа увеличивается в $n = 2,0$ раза.

Вспомним уравнение адиабаты в переменных V - T : $TV^{\gamma-1} = \text{const}$. Тогда

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

Запишем ответ:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - n^{1-\gamma} = 0,25.$$

При вычислении окончательного результата мы учли, что молекулы водорода – двухатомные, и для них $\gamma = 1,40$.

Задача 13.5. Идеальный газ совершает цикл, состоящий из чередующихся

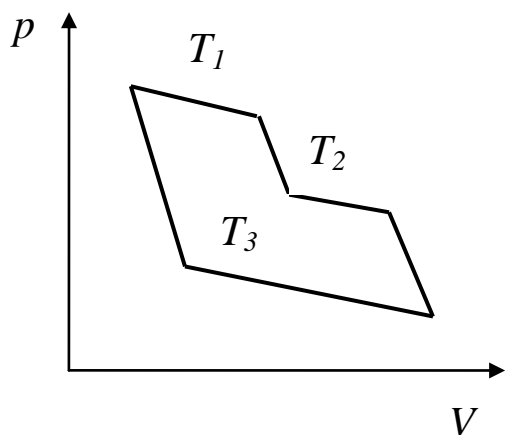


Рис. 13.4

изотерм и адиабат (рис. 13.4). Температуры, при которых происходят изотермические процессы, равны T_1 , T_2 и T_3 . Найти КПД такого цикла, если при каждом изотермическом расширении объем газа увеличивается в одно и то же число раз.

Задача решается довольно просто, если

изобразить эти процессы на диаграмме T - S

(рис. 13.5). Работа, совершаемая газом за цикл, равна площади фигуры 1-2-3-4-5-6-1 (см. начало этой главы):

$$A = (T_1 - T_3)(S_2 - S_1) + (T_2 - T_3)(S_3 - S_2).$$

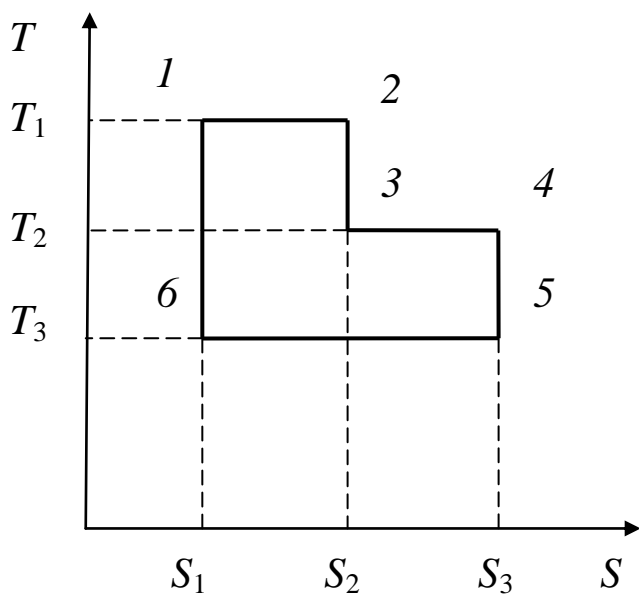


Рис. 13.5

Газ получает тепло на участках 1-2 и 3-4, соответствующих его изотермическому расширению. Поэтому

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1) + T_2(S_3 - S_2).$$

Изменение энтропии при изотермическом процессе определяется формулой (7.11):

$$\Delta S = \nu R \ln n,$$

где n – отношение конечного и начального объемов газа. Согласно

условию данной задачи при каждом изотермическом расширении объем газа увеличивается в одно и то же число раз, то есть $S_2 - S_1 = S_3 - S_2$.

Найдем КПД:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 + T_2 - 2T_3}{T_1 + T_2} = 1 - \frac{2T_3}{T_1 + T_2}.$$

ГЛАВА 14. МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Объединяя первый и второй законы термодинамики, можно записать основное уравнение термодинамики для равновесных процессов

$$TdS = dU + pdV, \quad (14.1)$$

которое называют основным термодинамическим равенством.

В случае неравновесных процессов

$$TdS \geq dU + pdV \quad (14.2)$$

называют основным термодинамическим неравенством Клаузиуса. Уравнение (14.1) позволяет полностью описывать термодинамические процессы в равновесной термодинамике.

Для этого используют метод характеристических функций (или термодинамических потенциалов). Характеристическими называют функции состояния, через производные которых наиболее просто и в явном виде можно определить все параметры системы.

Рассмотрим, как могут быть выражены все термодинамические свойства системы с помощью характеристических функций. Уравнение (14.1) связывает пять переменных величин (p, V, T, S, U). Состояние системы обычно задается с помощью двух независимых параметров, пусть, например, это будут энтропия системы и ее объем. Для определения трех оставшихся параметров (p, T, U) необходимо записать три уравнения. Первым уравнением является уравнение (14.1), вторым уравнением является уравнение состояния, а третьим уравнением может быть найденная для системы из опыта (или найденная расчетным путем) зависимость внутренней энергии U от таких параметров, как энтропия и объем – $U = U(S, V)$. Эта зависимость и позволяет найти еще неопределенные остальные параметры состояния – температуру и давление.

Действительно, из математики известно, что дифференциал функции U от ее переменных (S, V) можно записать следующим образом:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV, \quad (14.3)$$

где представлены частные производные от внутренней энергии по энтропии (при постоянном объеме системы) и по объему (при постоянной энтропии системы).

Формула (14.3) вместе с выражением для dU (формула (14.1)) при известной зависимости $U = U(S, V)$ позволяет определить остальные параметры системы – p и T :

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (14.4)$$

и тем самым полностью описать происходящие в системе процессы.

Отметим, что в данном случае необходимо знать именно зависимость внутренней энергии от энтропии и объема. Только в этом случае удастся определить без дополнительных данных остальные параметры системы – давление и температуру.

Однако использовать зависимость внутренней энергии от энтропии затруднительно, так как энтропия непосредственно на опыте не измеряется и сама является термодинамической функцией состояния системы.

Поэтому с помощью уравнения (14.1) вводят другие характеристические функции состояния (термодинамические потенциалы), которые широко используются при анализе различных равновесных термодинамических процессов. К ним относятся энтальпия H , изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца) F и изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса) G :

$$H = U + pV = H(S, p)$$

$$dH = TdS + Vdp \Rightarrow T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S, \quad (14.5)$$

$$F = U - TS = F(T, V),$$

$$dF = -SdT - pdV \Rightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad (14.6)$$

$$G = H - TS = G(T, p),$$

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T. \quad (14.7)$$

Как видно из формул (14.5)–(14.7), энтальпию системы удобно применять при адиабатическом ($S = \text{const} \Rightarrow H = H(p)$) или при изобарическом процессе ($p = \text{const} \Rightarrow H = H(S)$), соответственно и внутреннюю энергию – при адиабатическом и изохорическом процессах и т. д.

Нужно отметить, что свободные энергии Гельмгольца и Гиббса зависят от параметров, непосредственно измеряемых опытным путем, – температуры, давления и объема, что предопределяет частое их использование при термодинамических расчетах.

В соответствии с формулами (14.5)–(14.7) можно экспериментально определить изменения термодинамических потенциалов. Так, для адиабатического процесса убыль внутренней энергии газа равна работе газа, изменение энтальпии при изобарическом процессе равно количеству теплоты, полученной системой, и т. д.

$$dU(S = \text{const}) = -pdV = -\delta A, dF(T = \text{const}) = d(U - TS) = -pdV = -\delta A_T, \quad (14.8)$$

$$dH(p = \text{const}) = TdS = \delta Q_p, dG(T = \text{const}) = d(H - TS) = d(pV) - \delta A_T. \quad (14.9)$$

Обратим внимание на то, что убыль свободной энергии Гельмгольца равна работе, совершаемой системой при изотермическом процессе (формула (14.8)). При этом только часть внутренней энергии U системы, ее свободная энергия F ($F = U - TS$), превращается в работу. Остальная часть внутренней энергии, называемой **связанной энергией** (TS), не может быть превращена в работу. Чем больше будет энтропия S системы, тем меньше у нее будет запас свободной энергии, т. е. система сможет совершить меньшую работу.

Следовательно, внутренняя энергия обесценивается, ее качество (способность превращаться в другие виды энергии) с увеличением энтропии уменьшается.

Метод термодинамических потенциалов, созданный Гиббсом, позволяет получить из общих соображений, не вдаваясь во внутреннее строение систем, ряд важных термодинамических соотношений между различными физическими свойствами системы. Так, например, использование известной в математике независимости вторых смешанных производных от порядка дифференцирования приводит к связи между теплоемкостями при постоянном давлении (c_p) и объеме (c_V), коэффициентом теплового расширения $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ и изотермическим коэффициентом сжатия $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

Для замкнутой системы изменение энтропии $\Delta S \geq 0$, что в соответствии с формулами (14.4)–(14.7) приводит к следующему: термодинамические потенциалы F и G в такой системе уменьшаются и в состоянии равновесия принимают минимальные значения. Это позволяет с помощью формулы (14.2) получить условия устойчивости систем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0, \quad c_p > c_V > 0.$$

ГЛАВА 15. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

По мере увеличения плотности газ становится все менее похож на идеальный. Все большее значение приобретают силы взаимодействия между молекулами газа, которые называют *силами межмолекулярного взаимодействия*. На рис. 15.1 эта сила обозначена как F_Σ . Она представляет собой равнодействующую сил притяжения и отталкивания, и знак ее проекции на ось r (r – расстояние между центрами взаимодействующих молекул) зависит от соотношения между ними. На больших расстояниях преобладают силы притяжения ($F_\Sigma < 0$), а на малых ($r < r_0$) резко возрастают силы

отталкивания (рис. 15.1), обусловленные в основном кулоновским взаимодействием сближающихся ядер.

Получение уравнения состояния газа, в котором было бы точно учтено взаимодействие молекул, является очень сложной задачей, которая вряд ли будет когда-нибудь решена. На практике законы, описывающие межмолекулярные

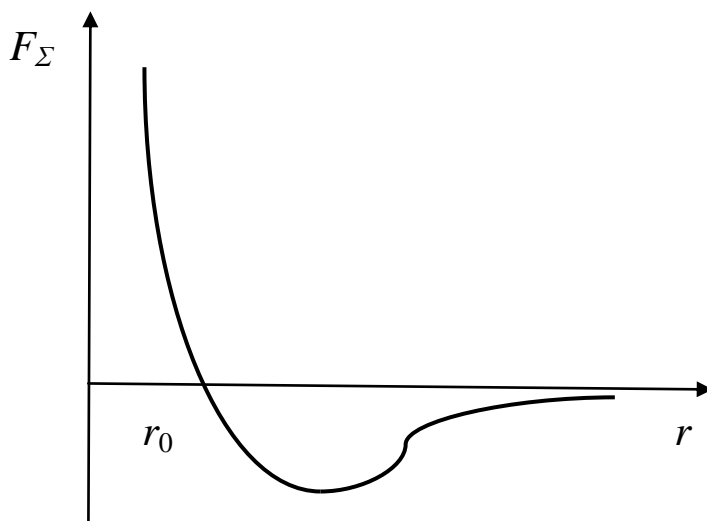


Рис. 15.1

взаимодействия, подбирают, исходя из опытных данных, с привлечением различных модельных представлений. Одну из наиболее простых (и потому весьма грубых) моделей мы и рассмотрим. Ее предложил еще в 1873 г. голландский физик Ван-дер-Ваальс.

Из уравнения состояния идеального газа ($\nu = 1$ моль)

$$p = RT/V \quad (15.1)$$

следует, что при конечных температурах давление становится неограниченно большим только при $V \rightarrow 0$, т. е. при сжатии газа в точку. Для реальных газов давление должно резко возрастать при стремлении газа к объему, который по порядку величины должен совпадать с суммарным объемом всех молекул при их *плотной упаковке*, который мы обозначим b . Примем, что сжатие газа до меньшего объема невозможно, таким образом, в модели Ван-дер-Ваальса молекулы – это жесткие шары. Итак, для учета *сил отталкивания* мы перепишем уравнение (15.1) в виде

$$p = \frac{RT}{V - b}. \quad (15.2)$$

Действие сил притяжения между молекулами проявляется в уменьшении давления газа на стенку сосуда по сравнению с давлением газа в объеме. Это уменьшение обусловлено тем, что на каждую молекулу газа, находящуюся у стенки, действует сила f (рис. 15.2), направленная внутрь сосуда. Она вызвана силами притяжения f_i со стороны молекул газа, находящихся в объеме сосуда:

$$f = \sum f_i. \quad (15.3)$$

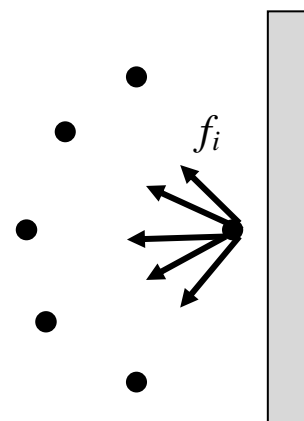


Рис. 15.2

Будем считать (и это еще одно модельное предположение), что силы f_i пропорциональны по величине концентрации молекул n : $f_i \sim n$. Это разумное предположение, так как силы притяжения убывают с расстоянием между молекулами (рис. 15.1) – чем меньше концентрация, тем меньше сила f_i . С другой стороны, результирующая сила f зависит от числа молекул, близко расположенных к данной, т. е. опять же от концентрации n .

Будем считать (и это еще одно предположение), что $f \sim nf_i$. Тогда

$$f \sim n^2 \sim 1/V^2. \quad (15.3)$$

Наличие силы f , действующей на молекулы, находящиеся вблизи стенки сосуда, приводит к тому, что давление газа на стенку оказывается меньше, чем в объеме сосуда. Предположим (и это последнее), что это уменьшение давления Δp пропорционально силе f : $\Delta p \sim f \sim 1/V^2$. Вводя коэффициент пропорциональности a , получим

$$\Delta p = a/V^2, \quad (15.4)$$

и уравнение (15.2) принимает вид (для $\nu = 1$ моль)

$$p + \Delta p = \frac{RT}{V - b}$$

или

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (15.5)$$

которое называется *уравнением Ван-дер-Ваальса*. Коэффициенты a и b называются *постоянными Ван-дер-Ваальса*, которые учитывают силы притяжения и отталкивания между молекулами соответственно. Их значения для различных газов известны и их можно найти в таблицах.

Каковы границы применимости уравнений состояния идеального (15.1) и реального (15.5) газов? Чтобы ответить на этот вопрос, запишем уравнение (15.1) в виде

$$pV / RT = 1. \quad (15.6)$$

Осуществляя, например, изотермическое сжатие газа, и определяя экспериментально соответствующие

Таблица 15.1

значения p и V , мы можем утверждать, что газ является идеальным до тех пор, пока левая часть выражения (15.6) будет равна единице с достаточной для нас степенью точности.

Во втором столбце табл. 15.1 приведены экспериментальные значения отношения $\frac{pV}{RT}$, полученные для

p , атм	$\frac{pV}{RT}$	$\frac{\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)}{RT}$
1	1,000	1,000
100	0,994	1,000
200	1,048	1,009
500	1,390	1,014
1000	2,069	0,893

азота при $T = 300 \text{ K}$. Видно, что уже начиная с давления 200 атм появляются заметные отличия этого выражения от единицы, которые достигают величины более 100 % при $p = 1000$ атм. Это свидетельствует о том, что газ в этих условиях считать идеальным уже нельзя.

В третьем столбце табл. 15.1 приведены экспериментальные значения

отношения $\frac{\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)}{RT}$, которое согласно формуле (15.5) также должно

быть равно единице. Нетрудно видеть: согласие теории и эксперимента в этом случае значительно лучше, чем в первом, что свидетельствует о разумности предположений, положенных в основу рассмотренной модели реального газа.

Задача 15.1. Какому давлению необходимо подвергнуть углекислый газ при температуре $T = 300\text{К}$, чтобы его плотность оказалась равной $\rho = 500\text{ г/л}$? Расчет провести как для идеального газа, так и для газа Ван-дер-Ваальса.

Считая газ идеальным, воспользуемся уравнением Менделеева – Клапейрона $pV = \frac{m}{M}RT$ и выразим его плотность: $\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$. Отсюда

$$p = \frac{\rho RT}{M} = 280 \cdot 10^5 \text{ Па} = 280 \text{ атм.}$$

При расчетах мы учли, что молярная масса углекислого газа $M = 44\text{ г/моль}$.

Проделаем те же вычисления для реального газа, воспользовавшись уравнением (6.1), которое запишем для ν молей газа:

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) \left(\frac{V}{\nu} - b \right) = RT.$$

Учитывая, что $m = \rho V$ и $\nu = \frac{\rho V}{M}$, перепишем это уравнение в виде

$$\left(p + \frac{a\rho^2}{M^2} \right) \left(\frac{M}{\rho} - b \right) = RT$$

и выразим p :

$$p = \frac{\rho RT}{M - \rho b} - \frac{a\rho^2}{M^2} = 80 \cdot 10^5 \text{ Па} = 80 \text{ атм.}$$

Различие весьма значительное – в три с половиной раза.

Задача 15.2. Найти работу, совершаемую одним молем ван-дер-ваальсовского газа при его изотермическом расширении от объема V_1 до объема V_2 при температуре T .

Работа газа вычисляется по известной формуле

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV,$$

в которой давление определим из уравнения (6.1):

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

Тогда

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} - \frac{a(V_2-V_1)}{V_1 V_2}.$$

ГЛАВА 16. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЗОТЕРМЫ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Впервые экспериментальные изотермы реальных газов (углекислый газ CO_2) были изучены Эндрюсом, они были получены медленным изотермическим сжатием ненасыщенного пара, находящегося в цилиндре под поршнем (изотермы приведены на рис. 16.1, *a*).

Как видно из изотерм, приведенных на этом рисунке, все они содержат горизонтальный участок, который с повышением температуры уменьшается и при достижении критической температуры ($T = T_K$) полностью исчезает. Критической температуре соответствует изотерма 4, на ней в критической точке имеется перегиб.

Если провести через крайние точки горизонтальных участков изотерм линию (она будет колоколообразной), то тогда вся область диаграммы в координатах (p, V) будет разделена на три области (рис. 16.1, *б*) – область жидких состояний, область газообразных состояний и область двухфазных состояний (в ней одновременно существует два состояния вещества – газообразное и жидкое). Отметим, что на рис. 16.1, *б* не отражено твердое состояние вещества.

Область газообразных состояний, которая располагается выше критической изотермы, называют газом. Изотермы в этой области напоминают изотермы идеального газа (рис. 16.1, *a*, изотерма 5). В этой области температур вещество существует только в газообразном состоянии при любых давлениях и объемах, т. е., проводя изотермическое сжатие газа, его нельзя при таких температурах превратить в жидкость. Это объясняет тот факт, что гелий и водород длительное время с помощью процесса изотермического сжатия не удавалось перевести в жидкое состояние (для гелия и водорода критические температуры составляли 5,2 К и 33,2 К соответственно). Если взять газ, находящийся ниже критической изотермы, то при изотермическом сжатии его можно превратить в жидкость. Поэтому, отмечая данный факт, в этой области газ называют ненасыщенным паром.

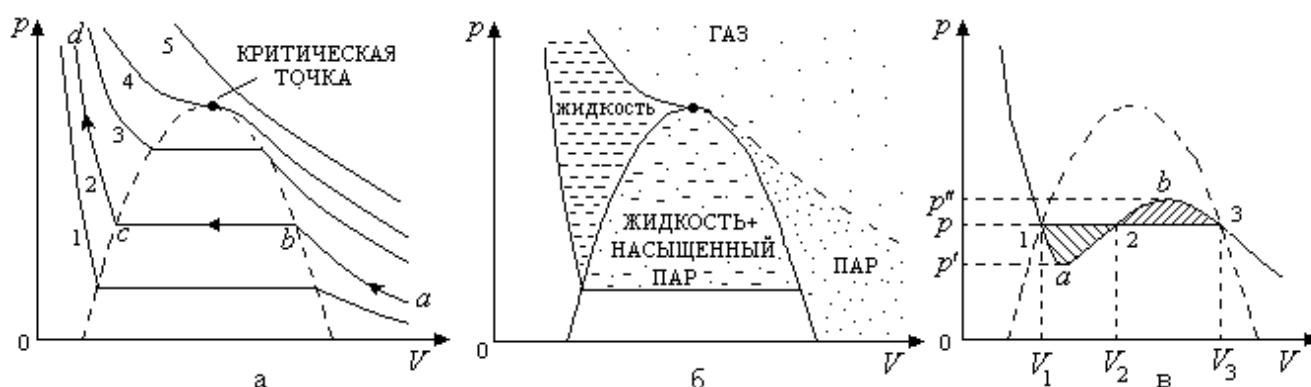


Рис. 16.1

Рассмотрим подробнее изотерму под номером 2 на рис. 16.1, *a*. Ее можно разделить на три участка.

Участок *a-b*. При сжатии ненасыщенного пара он переходит в насыщенное состояние в точке *b*.

Участок *b-c*. Происходит конденсация насыщенного пара, она совершается при неизменном давлении, равном давлению насыщенного пара при данной температуре. В этой области объемов две фазы вещества – жидкая и парообразная – находятся в равновесии. При достижении точки *c* весь пар превращается в жидкость.

Участок c-d. Здесь наблюдается жидкое состояние вещества. Изменение объема жидкости при увеличении ее давления будет незначительным. Поэтому изотермы в этой области практически вертикальны.

Рассмотрим подробнее, что происходит в критической точке (параметры, соответствующие ей, обозначаются как p_k , V_k и T_k).

В критической точке наблюдается **критическое состояние вещества**, для него исчезает различие между жидкостью и насыщенным паром. Это проявляется в том, что при нагреве в закрытом сосуде какой-то жидкости при достижении критической температуры исчезнет граница раздела между жидкостью и паром – они образуют единое однородное вещество (плотности пара и жидкости совпадут, силы поверхностного натяжения исчезнут, теплота парообразования будет равна нулю).

Таблица 16.1

Каковы же реальные значения критической температуры? Как видно из данных, приведенных в табл. 16.1, диапазон значений $T_{кр}$ очень широк. Например, для того, чтобы получить жидкий гелий, его необходимо охладить до температур, близких к абсолютному нулю, что представляет собой очень сложную техническую задачу. Ниже мы узнаем, как это можно сделать. Напротив, получить сжиженный углекислый газ можно уже при комнатных температурах. Интересно, что пары воды нельзя превратить в воду, увеличивая их давление, если их температура выше 647 К (374 °С).

Вещество	$T_{кр}, K$
Гелий	5,2
Водород	33,2
Азот	126
Кислород	155
Углекислый газ	304
Вода	647

ГЛАВА 17. СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗОТЕРМ РЕАЛЬНОГО ГАЗА

Рассмотрим вид теоретических изотерм, которые можно получить из уравнения Ван-дер-Ваальса. Для этого преобразуем его к виду

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (17.1)$$

Известно, что любое кубическое уравнение имеет либо один, либо три вещественных корня. На рис. 16.1, в приведен график одной из расчетных изотерм – для нее в области давлений ($p' < p < p''$) решение уравнения (17.1) дает три вещественных корня (горизонтальная линия $p = \text{const}$ пересекает изотерму в трех точках, соответствующих значениям объема V_1 , V_2 и V_3). Это приводит к зигзагообразному (волнообразному) поведению изотермы в области одновременного существования насыщенного пара и жидкости.

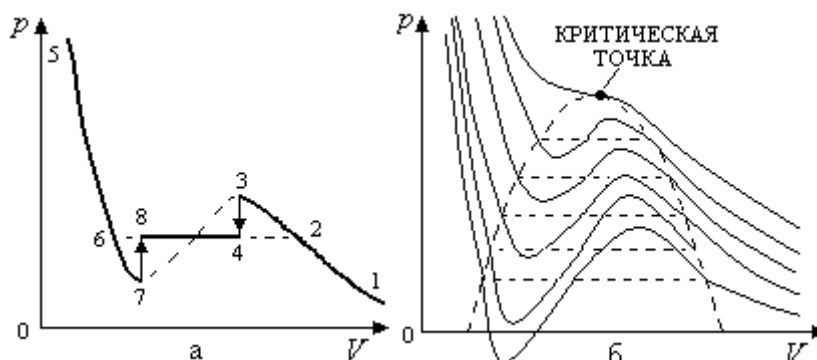


Рис. 17.1

Такое поведение изотермы в этой области не согласуется с экспериментом. В других же областях, где существует только жидкость или только пар, наблюдается достаточно удовлетворительное согласие между экспериментом и теорией.

Отметим, что волнообразные участки расчетных изотерм частично подтверждаются экспериментом. Если создать условия, при которых в газе будут отсутствовать центры конденсации (например, пылинки или ионы), то

медленным изотермическим сжатием (переход 1-2-3) можно получить так называемый **пересыщенный пар**, ему соответствуют на изотерме состояния, заключенные между точками 2 и 3 (рис. 17.1, а). Давление пересыщенного пара превышает давление насыщенного пара при этой температуре. Эти состояния будут метастабильными (малоустойчивыми) – при возникновении центров конденсации пересыщенный пар быстро превращается в жидкость (переход 3-4), возникает равновесное состояние между насыщенным паром и жидкостью.

Аналогично можно получить метастабильные состояния **перегретой жидкости**. Для этого необходимо удалить из жидкости и стенок сосуда, в которой она находится, центры парообразования (например, пылинки, пузырьки растворенных в жидкости газов). Перегретой жидкости соответствуют состояния, расположенные на изотерме между точками 6 и 7. (рис. 17.1, а), ее температура будет выше температуры точки кипения. Если в жидкости возникают центры парообразования, то она мгновенно закипает (переход 7-8).

Состояния, соответствующие части изотермы между точками 3 и 7 (они обозначены пунктирной линией), абсолютно неустойчивы (рис. 17.1, а) и не реализуются на практике.

Для примера, на рис. 17.1, б приведены графики расчетных изотерм при различных температурах. При их построении необходимо учитывать, что площади фигур $1a2$ и $2b3$ должны быть одинаковы (рис. 17.1, в), это является следствием второго начала термодинамики.

ГЛАВА 18. ПАРАМЕТРЫ КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

В критическом состоянии вещество обладает особыми свойствами. Достижение критического состояния практически определяют по исчезновению границы раздела в двухфазной системе жидкость–насыщенный пар. При этом исчезает *поверхностное натяжение* жидкости. В этом состоянии становится *неограниченно большой сжимаемостью вещества* γ . Сжимаемость

характеризует способность вещества изменять свой объем при изотермическом изменении давления и определяется выражением

$$\gamma = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (18.1)$$

где индекс T означает, что производная вычисляется при $T = \text{const.}$

Действительно, как следует из формулы (18.1), в критической точке $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = 0$,

поэтому $\gamma \rightarrow \infty$.

Резкое увеличение сжимаемости вблизи критического состояния приводит к тому, что весьма большими становятся *флуктуации плотности вещества*, которые являются причиной резкого возрастания рассеяния света веществом – явления, названного *критической опалесценцией*.

Критическому состоянию на изотерме соответствует точка перегиба, причем в этой точке касательная к графику будет горизонтальна. Это означает, что в этой точке равны нулю первая и вторая производные давления газа по объему. Найдем связь между параметрами критического состояния и постоянными Ван-дер-Ваальса. Для этого преобразуем уравнение (14.5) к виду

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (18.2)$$

и приравняем нулю соответствующие производные:

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0,$$

$$\frac{RT}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^3}, \quad (18.3)$$

$$\frac{d^2 p}{dV^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0,$$

$$\frac{RT}{(V-b)^3} = \frac{3a}{V^4}. \quad (18.4)$$

Разделим равенство (18.3) на (18.4):

$$V - b = \frac{2}{3}V,$$

откуда

$$V_{\text{кр}} = 3b. \quad (18.5)$$

Подставляя выражение (17.5) в формулу (18.3), получим

$$T_{\text{кр}} = \frac{2a}{RV_{\text{кр}}}(V_{\text{кр}} - b)^2 = \frac{8a}{27Rb}. \quad (18.6)$$

И наконец, подставляя выражения (18.5) и (18.6) в уравнение (18.2), найдем

$$p_{\text{кр}} = \frac{RT_{\text{кр}}}{V_{\text{кр}} - b} - \frac{a}{V_{\text{кр}}} = \frac{a}{27b}. \quad (18.7)$$

Обсуждая выше вопрос о границах применимости модели идеального газа (см. главу 14), мы отмечали, что газ можно считать идеальным, если выражение pV/RT равно единице. Подставим в это выражение параметры критического состояния:

$$\frac{p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}}{RT_{\text{кр}}} = \frac{3}{8}.$$

Полученный результат указывает на то, что вблизи критического состояния газ считать идеальным нельзя.

ГЛАВА 19. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА

Внутренняя энергия реального газа должна включать в себя не только кинетическую энергию его молекул, но и потенциальную энергию их взаимодействия: $U = W_k + W_p$. Суммарная кинетическая энергия, как и в случае идеального газа, может быть представлена в виде $C_V T$. Найдем потенциальную энергию взаимодействия молекул исходя из того, что при расширении газа силы притяжения, описываемые выражением $\Delta p = a/V^2$ (см. (15.4)), совершают работу

$$dA = -\Delta p dV = -\frac{a}{V^2} dV \quad (19.1)$$

(знак минус в этом выражении означает, что силы притяжения препятствуют увеличению объема).

Силы межмолекулярного взаимодействия являются консервативными, и поэтому работа этих сил равна убыли потенциальной энергии взаимодействия молекул: $dA = -dW_p$. Вследствие этого

$$dW_p = \frac{a}{V^2} dV$$

и

$$W_p = -\frac{a}{V} + \text{const}.$$

Выбор постоянной интегрирования в этом выражении осуществим из разумного предположения о том, что при $V \rightarrow \infty$ $W_p \rightarrow 0$ (газ становится идеальным). При этом константа обращается в нуль, и формула для внутренней энергии реального газа принимает окончательный вид:

$$U = C_V T - \frac{a}{V}. \quad (19.2)$$

Проанализируем полученное выражение:

- 1) внутренняя энергия реального газа является *функцией состояния*;
- 2) в отличие от газа идеального, внутренняя энергия реального газа зависит не только от температуры, но и от объема, занимаемого газом;
- 3) в пределе $V \rightarrow \infty$ формула (19.2) принимает вид $U = C_V T$, что соответствует выражению для внутренней энергии идеального газа.

Рассмотрим случай, когда реальный газ расширяется в пустоту без теплообмена с окружающими телами ($A = 0$, $Q = 0$). Тогда согласно первому началу $\Delta U = 0$, $U = \text{const}$. Это значит (см. (19.2)), что с ростом объема температура газа уменьшается (в отличие от идеального газа).

Задача 19.1. Какое количество тепла надо сообщить $\nu = 3$ молям углекислого газа, чтобы при расширении в вакуум от объема $V_1 = 5$ л до $V_2 = 10$ л его температура не изменилась? Газ считать ван-дер-ваальсовским.

Для начала рассмотрим, что произойдет, если газ расширяется в пустоту без теплообмена с окружающими телами. Работы он не совершает – то есть $A = 0$. Теплообмена тоже нет – значит и $Q = 0$. Тогда из первого начала термодинамики следует, что и $\Delta U = 0$. И если мы посмотрим на формулу (19.2), то увидим, что

$$\Delta U = \nu C_V \Delta T - \nu^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = 0,$$

$$\nu C_V \Delta T = \nu^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) < 0,$$

так как $V_2 > V_1$. А это значит, что при расширении реального газа в пустоту его температура уменьшается – в отличие от газа идеального. Для поддержания его температуры неизменной газу необходимо сообщить количество теплоты

$$Q = -\nu^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = \nu^2 a \frac{(V_2 - V_1)}{V_1 V_2} = 0,33 \text{ кДж.}$$

Задача 19.2. Найти для ван-дер-ваальсовского газа уравнение адиабаты в переменных T, V , если его теплоемкость при постоянном объеме равна c_V .

Адиабатический процесс – это процесс, протекающий без теплообмена с окружающей средой, поэтому первое начало термодинамики можно записать в виде

$$\delta Q = dU + p dV = 0.$$

Согласно формулам (15.5) и (19.2)

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad dU = c_V dT + \frac{a}{V^2} dV. \quad (19.3)$$

Таким образом,

$$c_V dT + \frac{RTdV}{V-b} = 0,$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \frac{dV}{V-b}.$$

Нам осталось проинтегрировать это выражение

$$\ln T = -\frac{R}{c_V} \ln(V-b) + \ln \text{const}$$

и получить ответ:

$$T(V-b)^{\frac{R}{c_V}} = \text{const}.$$

Задача 19.3. Один моль ван-дер-ваальсовского газа, имеющий объем V_1 и температуру T_1 , переведен в состояние с объемом V_2 и температурой T_2 . Найти изменение энтропии газа, если известна его молярная теплоемкость c_V и постоянная b .

Приращение энтропии в ходе процесса определяется выражением

$$\Delta S = \int \frac{dU + pdV}{T}.$$

Используя формулы (19.3), получим после сокращений

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} c_V \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{RdV}{V-b} = c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2-b}{V_1-b}.$$

ГЛАВА 20. ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ – ТОМСОНА

Исследования, проведенные английскими физиками Дж. Джоулем и У. Томсоном (лордом Кельвином) позволили не только экспериментально подтвердить зависимость внутренней энергии реального газа от его объема. Было открыто важное физическое явление, получившее название *эффекта Джоуля – Томсона*. Схема их опыта изображена на рис. 20.1.

В теплоизолированной трубке с пористой перегородкой находятся два поршня. Пусть сначала весь газ находится слева от перегородки, занимает

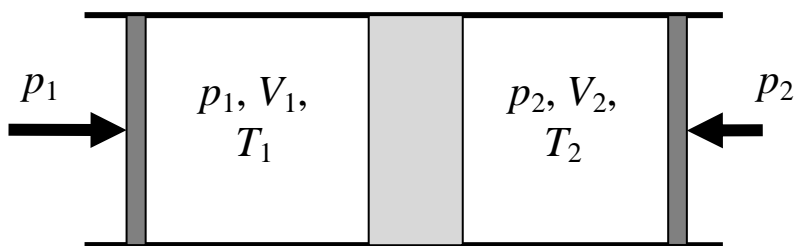


Рис. 20.1

объем V_1 при температуре T_1 и имеет давление p_1 , которое создается поршнем 1. Справа газ отсутствует – поршень 2 прижат к перегородке с силой, создающей давление p_2 ($p_2 < p_1$). В ходе опыта левый поршень под давлением p_1 медленно *продавливает* газ через перегородку (этот процесс называется *дросселированием газа*), при этом поршень 2 перемещается вправо, поддерживая давление газа в правой части равным p_2 . В результате весь газ оказывается справа от перегородки, занимая объем V_2 , имея давление p_2 и температуру T_2 .

Поскольку расширение газа происходит без теплообмена с окружающей средой ($Q = 0$), то на основании первого начала термодинамики

$$\Delta U + A_{\Sigma} = 0, \quad (20.1)$$

где $\Delta U = U_2 - U_1$, а A_{Σ} – работа, совершенная газом в ходе этого процесса. Она состоит из *положительной* работы, совершаемой газом при расширении в правой части ($A_2 = p_2 V_2$), и *отрицательной* работы при движении поршня 1 ($A_1 = -p_1 V_1$). Поэтому $A_{\Sigma} = p_2 V_2 - p_1 V_1$, и выражение (20.1) принимает вид

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2. \quad (20.2)$$

Таким образом, в опыте Джоуля – Томсона *остается неизменной* величина $U + pV$. Она является функцией состояния и называется *энтальпией*.

Газ, находившийся слева от перегородки ($\nu = 1$ моль), описывается уравнением Ван-дер-Ваальса, поэтому

$$U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1}, \quad p_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2}.$$

Для простоты будем считать, что газ, находящийся справа от перегородки, описывается законами идеальных газов ($p_2 < p_1$), и поэтому

$$U_2 = C_V T_2, \quad p_2 V_2 = RT_2.$$

Подставляя эти формулы в (20.2), получим

$$(C_V + R)T_2 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + \left(\frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2} \right) V_1.$$

Добавим и вычтем в правой части этого равенства член RT_1 . Тогда после преобразований получим

$$(C_V + R)T_2 - (C_V + R)T_1 = -RT_1 - \frac{a}{V_1} + \frac{RT_1}{V_1 - b} V_1 - \frac{a}{V_1}$$

и окончательно

$$T_2 - T_1 = \frac{1}{C_V + R} \left(\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right). \quad (20.3)$$

Проанализируем полученное выражение:

- 1) при дросселировании газа его температура меняется: в общем случае $T_2 \neq T_1$;
- 2) знак $T_2 - T_1$ определяется знаком скобки в правой части равенства (20.3);
- 3) перемена знака $T_2 - T_1$ происходит при некоторой температуре T_1 , которая называется *температурой инверсии* T_i и которая определяется равенством

$$\frac{RT_i b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} = 0,$$

откуда следует

$$T_i = \frac{2a(V_1 - b)}{V_1 R b} \approx \frac{2a}{R b}. \quad (20.4)$$

С учетом формулы (18.6), связывающей критическую температуру $T_{кр}$ с параметрами a и b реального газа ($T_{кр} = 8a/27bR$), выражение (20.4) можно представить в виде

$$T_i = \frac{27}{4} T_{кр} \approx 7T_{кр}. \quad (20.5)$$

Итак, суть эффекта Джоуля – Томсона заключается в том, что если начальная температура газа *меньше температуры инверсии* ($T_1 < T_i$), *то газ будет охлаждаться при его дросселировании* ($T_2 < T_1$). В противном случае газ *будет нагреваться*.

Для большинства веществ (и газов в том числе) $T_{кр} > 50$ К (см., например, табл. 15.1), поэтому $T_i > 350$ К, т. е. превышает комнатную температуру. Это значит, что эффект Джоуля – Томсона можно использовать для охлаждения и даже сжижения большинства газов, не прибегая к их предварительному охлаждению. Лишь два газа, взятые при комнатной температуре, нагреваются при дросселировании – это водород и гелий.

Опыт показывает, что для водорода $T_i \approx 210$ К. Поэтому если первоначально охладить его жидким азотом (а он при атмосферном давлении имеет температуру порядка 80 К), то проводя затем дросселирование водорода, можно получить жидкий водород при температуре 20 К. Аналогично можно получить и жидкий гелий, для которого $T_i \approx 30$ К: предварительно охладив его жидким водородом до 20 К, проведем дросселирование (теперь его $T_1 < T_i$), которое позволяет получить жидкий гелий. Этот способ применяется в установках, используемых для сжижения газов.

ГЛАВА 21. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА – КЛАУЗИУСА. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТИ И НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Анализируя изотермы реальных газов, мы увидели, что вещество может находиться в различных состояниях, или, как говорят, в *различных фазах*.

Фаза – это часть системы, ограниченная поверхностью раздела и имеющая одинаковые физические свойства во всех точках.

Если две или несколько фаз вещества существуют одновременно и масса одной из них не увеличивается за счет массы других, то говорят, что в системе

существует *фазовое равновесие*. Переход вещества из одной фазы в другую называется *фазовым переходом*.

Фазовые переходы бывают двух типов. *Фазовым переходом первого рода* называется процесс, при котором скачком изменяется плотность, внутренняя энергия, энтропия системы. При этом выделяется или поглощается энергия, называемая *теплотой фазового перехода*. Примером таких переходов являются изменения агрегатного состояния вещества. Превращение жидкости в пар и обратный процесс называются соответственно *испарением* и *конденсацией*. Переход твердого состояния в жидкое называется *плавлением*, а обратный процесс – *кристаллизацией*.

Фазовым переходом второго рода называется процесс, в результате которого скачком изменяется *зависимость свойств системы от температуры и давления*. При этом плотность, внутренняя энергия и энтропия скачков не испытывают, поэтому при фазовых переходах второго рода *энергия не выделяется и не поглощается*. Примерами таких переходов могут служить изменения кристаллической модификации, переход в сверхпроводящее состояние, переход ферромагнетизма в парамагнетизм и ряд других.

Рассмотрим *фазовый переход первого рода* на примере процесса

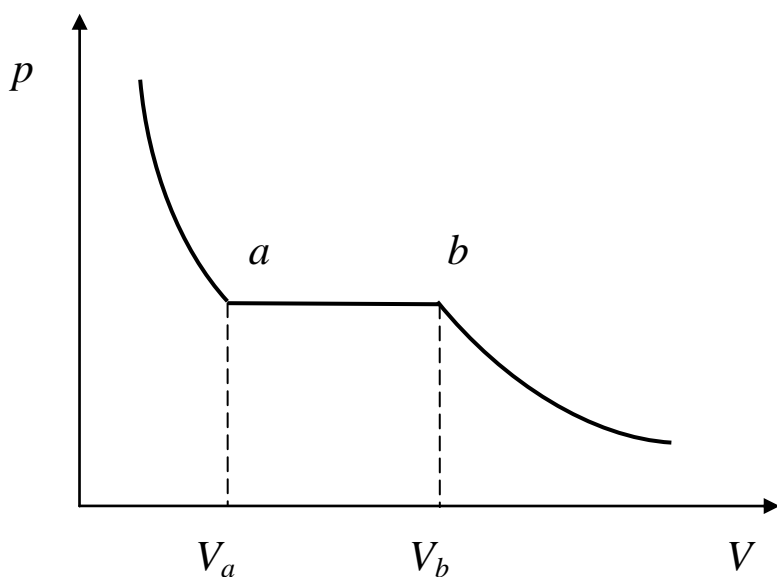


Рис. 21.1

парообразования 1 моля жидкости при температуре T и давлении p . На рис. 21.1 изображена экспериментальная изотерма, участок $a-b$, который соответствует превращению жидкости в пар. При этом в состоянии a система представляет собой жидкость, занимающую объем V_a , а в состоянии b жидкость

превратилась в пар, занимающий объем V_b при тех же значениях температуры и давления.

Рассмотрим «бесконечно узкий» цикл Карно (рис. 21.2), в ходе которого температура системы изменяется на бесконечно малую величину dT (изотерма $c-d$ соответствует температуре $T - dT$). Напомним,

что цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат, причем в рассматриваемом случае изотермы $a-b$ и $c-d$ представляют собой *горизонтальные прямые* (см. рис. 21.1),

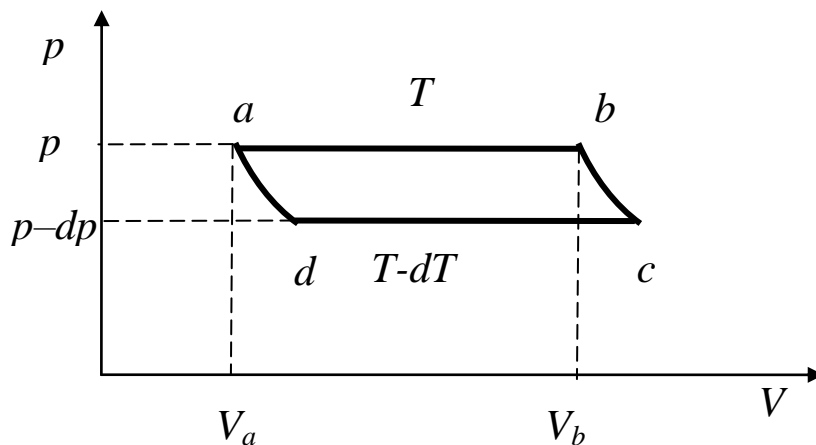


Рис. 21.2

внешне совпадающие с графиками изобарических процессов при давлениях p и $p - dp$ соответственно.

КПД любого цикла можно определить по формуле

$$\eta = \frac{\delta A}{Q_1},$$

где δA – работа, совершенная системой за цикл. Как видно из рис. 21.2, эта работа

$$\delta A \approx dp(V_b - V_a).$$

Количество теплоты Q_1 , полученное системой от нагревателя в ходе этого процесса, равно *молярной теплоте парообразования*: $Q_1 = \lambda$. Поэтому

$$\eta = \frac{dp(V_b - V_a)}{\lambda}. \quad (21.1)$$

С другой стороны, КПД цикла Карно можно представить в виде

$$\eta = \frac{dT}{T}, \quad (21.2)$$

где T – температура нагревателя.

Сравнивая выражения (21.1) и (21.2), получим

$$\frac{dp(V_b - V_a)}{\lambda} = \frac{dT}{T},$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{(V_b - V_a)T}. \quad (21.3)$$

Это уравнение носит название *уравнения Клапейрона – Клаузиуса*.

При достаточно низких температурах ($T \ll T_{кр}$) выполняется неравенство $V_b \gg V_a$, а свойства пара близки к идеальным, поэтому можно воспользоваться уравнением Менделеева – Клапейрона: $V_b = RT/p$ (для $\nu = 1$ моль). Тогда уравнение (18.3) принимает вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{RT^2}.$$

Перепишем его в форме

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda dT}{RT^2}$$

и проинтегрируем:

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + \ln C.$$

Окончательное выражение принимает вид

$$p = C \exp(-\lambda/RT). \quad (21.4)$$

Оно описывает зависимость давления насыщенного пара от температуры, и из него следует, что при повышении температуры происходит резкое повышение давления насыщенного пара.

Отметим, что уравнение Клапейрона – Клаузиуса применимо к *любым* фазовым переходам первого рода.

Для всех веществ при температуре фазового перехода для процессов испарения (кривая испарения, переход жидкость-пар) и сублимации (кривая сублимации, переход твердое тело-пар) молярный объем вещества возрастает и теплота подводится к веществу. Это, согласно уравнению Клапейрона –

Займемся вторым слагаемым правой части:

$$p \frac{dV}{dT} = p \frac{d}{dT} \left(\frac{RT}{p} \right) = R + pRT \frac{d}{dp} \left(\frac{1}{p} \right) \frac{dp}{dT} = R - \frac{RT}{p} \frac{dp}{dT}.$$

Тогда

$$c = c_V + R - \frac{RT}{p} \frac{dp}{dT} = c_p - V \frac{dp}{dT}. \quad (21.5)$$

Указанный в условии задачи процесс на диаграмме p - T идет по кривой парообразования, и для него справедливо уравнение Клапейрона – Клаузиуса (21.3)

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\lambda}{VT} = \frac{Mq}{VT}, \quad (21.6)$$

где M – молярная масса; V – молярный объем пара (объемом жидкости мы пренебрегаем).

Нам осталось подставить (21.6) в (21.5) и записать ответ:

$$c = c_p - \frac{Mq}{T}.$$

Задача 21.2. Давление насыщенного пара ртути зависит от температуры по закону $\ln p = -a/T - b \ln T + \text{const}$, где a и b – положительные постоянные. Найти молярную теплоту испарения ртути как функцию температуры.

Воспользуемся уравнением Клапейрона – Клаузиуса. Учитывая, что молярный объем жидкости значительно меньше молярного объема пара, запишем его в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{VT}.$$

Теперь найдем эту же производную из уравнения, приведенного в условии задачи:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{a}{T^2} - \frac{b}{T}.$$

Совместное решение этих уравнений дает ответ:

$$\lambda = V T p \left(\frac{a}{T^2} - \frac{b}{T} \right) = p V \left(\frac{a}{T} - b \right) = R T \left(\frac{a}{T} - b \right) = R(a - b T).$$

ГЛАВА 22. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

Как уже отмечалось, *фазовым переходом второго рода* называется процесс, в результате которого скачком изменяется *зависимость свойств системы от температуры и давления*. При этом плотность, внутренняя энергия и энтропия скачков не испытывают, поэтому при фазовых переходах второго рода *энергия не выделяется и не поглощается*. Примерами таких переходов могут служить изменения кристаллической модификации, переход в сверхпроводящее состояние, переход ферромагнетизма в парамагнетизм и ряд других. Л. Д. Ландау предложил общую трактовку всех фазовых переходов второго рода как точек скачкообразного изменения симметрии. Изменение симметрии кристаллической решетки возможно при незначительных смещениях атомов относительно своих положений равновесия, поэтому здесь не возникает скачков в изменении объема и не требуется поглощение или выделение теплоты при фазовом переходе.

Отметим, что в фазовых переходах первого рода химический потенциал изменяется непрерывно, а его первые производные изменяются скачком:

$$\mu_1 = \mu_2, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -\tilde{S}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_S = -\tilde{V}.$$

В фазовых же переходах второго рода первые производные химического потенциала скачков не имеют:

$$\mu_1 = \mu_2, \quad \tilde{S}_1 = \tilde{S}_2, \quad \tilde{V}_1 = \tilde{V}_2, \quad (22.1)$$

а скачком меняются вторые производные:

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p = -\frac{\tilde{c}_p}{T}, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_p. \quad (22.2)$$

Эти вторые частные производные представляют собой коэффициент объемного расширения $\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P$, теплоемкость (\tilde{c}_P) и сжимаемость $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

К фазовым переходам второго рода, например, относятся:

- 1) переход парамагнетик-ферромагнетик, сопровождаемый появлением макроскопического магнитного момента;
- 2) переход металлов и сплавов из нормального в сверхпроводящее состояние;
- 3) переход гелия-3 и гелия-4 в сверхтекучее состояние;
- 4) переход твердого тела из одной кристаллической модификации в другую и т. д.

ГЛАВА 23. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Графики, изображающие зависимости одних термодинамических переменных от других в условиях фазового равновесия, называются **линиями (поверхностями) равновесия**, а их совокупность – **диаграммой состояния**. Наиболее полная диаграмма состояния, которая охватывает все фазы какого-либо вещества, приведена на рис. 21.3, б, в и на рис. 23.1, а, б. Рассмотрим диаграмму состояния более подробно.

Ранее были обсуждены кривые фазового равновесия, описывающие равновесное существование двух фаз, например твердое тело-жидкость (кривая плавления) и жидкость-пар (кривая испарения) и твердое тело-пар (кривая сублимации). Как видно из рис. 21.3, а, в и рис. 23.1, а, б, эти кривые пересекаются в **тройной точке**, в ней в равновесии одновременно могут существовать три фазы индивидуального вещества – твердое тело (кристалл), жидкость и пар.

В качестве примера приведем параметры тройной точки для двух веществ: углекислого газа – $T_{TP} = 216,6 \text{ K}$, $p_{TP} = 5,16 \cdot 10^5 \text{ Па}$; и воды – $T_{TP} = 273,16 \text{ K}$, $p_{TP} = 609 \text{ Па}$. Тройная точка воды является основной точкой для построения абсолютной термодинамической температурной шкалы.

Отметим, что тройная точка не обязательно описывает равновесие жидкой, твердой и газообразной фаз. В ней могут находиться в равновесии две кристаллические фазы вещества и жидкая фаза, или две кристаллические фазы и газообразная фаза, или три кристаллические фазы.

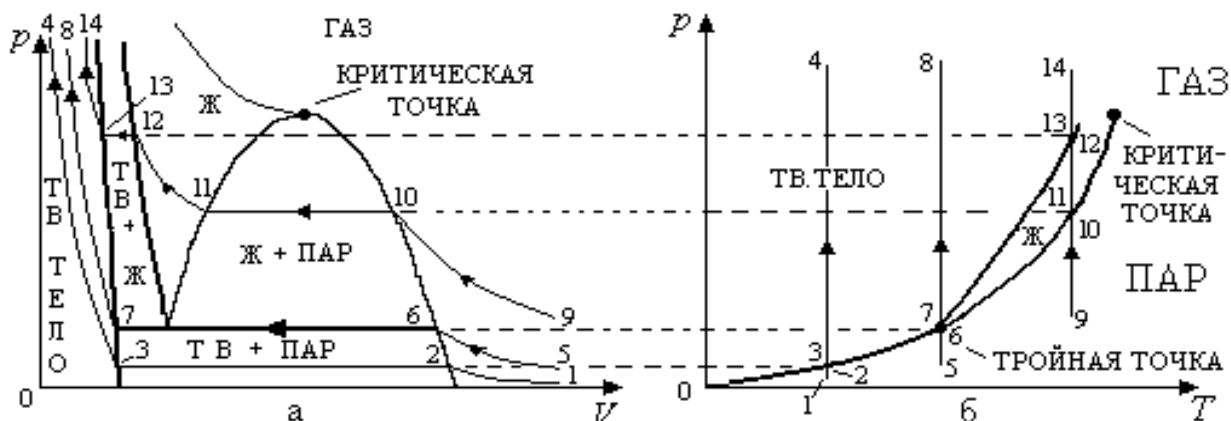


Рис. 23.1

Можно отметить, что в однокомпонентной системе не могут одновременно находиться в равновесии четыре фазы (к ним, например, можно отнести две кристаллические модификации твердого тела, жидкость и пар), так как при этом число переменных параметров будет меньше числа уравнений, числа условий, которые накладываются на них. Для линии фазового равновесия можно изменять только один параметр, например температуру. Для тройной точки фиксируются и температура, и давление, т. е. не остается переменных параметров. Поэтому еще одно дополнительное условие на параметры невыполнимо.

Для более подробного обсуждения диаграммы состояния, приведенной на рис. 23.1, а, б, выберем три изотермы и в параметрах (p, V) и (p, T) рассмотрим, как изменяется фазовый состав однокомпонентной системы при движении по этим изотермам в сторону увеличения давления (сжатие вещества) из начального газообразного состояния (рис. 23.1, а, б).

Для изотермы 1-2-3-4 ($T = T_1$) участок 1-2 соответствует пару, давление которого возрастает с уменьшением объема, в точке 2 эта изотерма выходит на

фазовую кривую равновесия твердое тело-пар. Это равновесие сохраняется при изменении объема двухфазной системы от значения V_2 до V_3 (при уменьшении объема изменяется количественный состав двухфазной системы твердое тело-пар, рис. 23.1, *a*).

На диаграмме (p, T) этот участок изотермы будет соответствовать одной точке (точки 2 и 3 сливаются в одну точку), находящейся на фазовой кривой равновесия твердое тело-пар. Участок изотермы 3-4 соответствует однофазному состоянию (твердое тело), здесь при уменьшении объема твердого тела давление будет резко возрастать из-за малой его сжимаемости.

Температура изотермы 5-6-7-8 соответствует температуре тройной точки ($T_2 = T_{TP} > T_1$). В этом случае между точками 6 и 7 в равновесии при давлении ($p = p_2 = p_{TP}$) находятся три фазы вещества – твердое тело, жидкость и пар. Давление, соответствующее тройной точке, будет наблюдаться при уменьшении объема системы от значения V_6 до значения V_7 . В точке 7 равновесие трех фаз нарушается и остается только твердое тело, для которого уменьшение объема сопровождается резким увеличением давления (участок 7-8).

Для изотермы 9-10-11-12-13-14 с более высокой температурой ($T_3 > T_2$) равновесия трех фаз вещества не наблюдается. На участке 9-10 происходит увеличение давления пара за счет уменьшения объема системы. В точке 10 наблюдается равновесие между жидкостью и паром. Оно сохраняется при уменьшении объема от значения V_{10} до значения V_{11} .

В точке 11 происходит переход от двухфазной системы к однофазной, к жидкости, для которой уменьшение объема системы приводит к резкому возрастанию давления при переходе от точки 11 к точке 12. В точке 12 наблюдается фазовый переход из жидкого состояния (точка 12) в твердое состояние (точка 13), этот переход происходит при постоянном давлении, здесь наблюдается равновесие между твердым телом и жидкостью. После этого в

твердом состоянии уменьшение объема твердого тела при переходе от точки *13* к точке *14* сопровождается резким увеличением давления.

Диаграммы состояния помогают во многих случаях понять процессы, происходящие с системой, состоящей из нескольких компонентов, при изменении ее температуры и давления. Это позволяет оптимизировать процессы производства различных изделий, понять суть происходящих событий. Так, из рис. 23.1, *a* видно, что лед может испаряться, минуя жидкую фазу (изотерма *1-2-3-4*), что объясняет сушку белья на сильном морозе.

ГЛАВА 24. ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ. СТРОЕНИЕ ЖИДКОСТИ

Как уже отмечалось, молекулы в газе при высоких температурах движутся поступательно от одного столкновения до другого. При понижении температуры средняя скорость движения молекул и их средняя длина свободного пробега уменьшаются, и все большее время молекулы проводят на расстояниях, попадающих в область действия сил молекулярного притяжения. Это приводит к возрастанию роли сил притяжения между молекулами, к отклонению поведения реальных газов от поведения идеальных газов.

При понижении температуры качественный скачок в поведении молекул будет наблюдаться тогда, когда полная энергия молекул станет меньше нуля ($W < 0$), т. е. средняя кинетическая энергия молекулы будет меньше потенциальной энергии их взаимодействия. В этом случае поступательное движение молекул переходит в колебательное движение в потенциальных ямах (рис. 24.1, *a*, они созданы взаимодействием молекул, находящихся достаточно близко друг к другу, что приводит к малой сжимаемости жидкости).

При этом наблюдаются достаточно частые переходы молекул из одной потенциальной ямы в другую. Это связано с тем, что потенциальная яма является несимметричной, молекулы при своих колебаниях могут удаляться друг от друга на расстояния, которые позволяют им легко преодолевать потенциальный барьер и переходить в другую потенциальную яму (соседняя

потенциальная яма находится на расстоянии $2d_0$, рис. 24.1, а). Все это говорит о том, что жидкость обладает свойством текучести, т.е. она принимает форму сосуда, в котором находится.

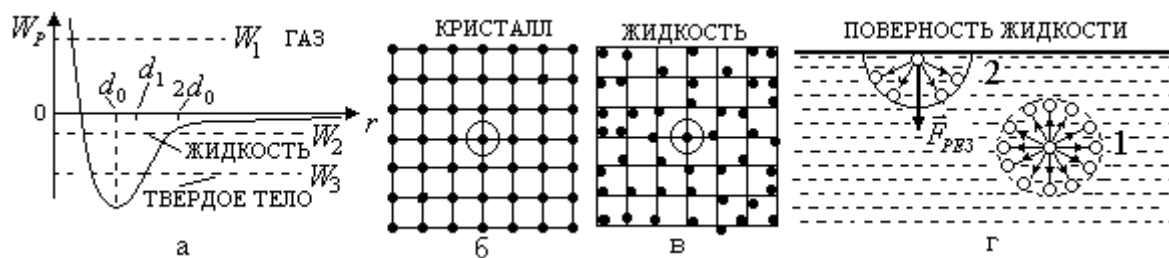


Рис. 24.1

Дальнейшее понижение температуры приводит к тому, что вероятность перехода молекул в соседние потенциальные ямы будет уменьшаться (понижается полная энергия молекул и соответственно возрастают высота и ширина потенциальных барьеров) и молекула в основном будет совершать колебания только в своей потенциальной яме. При этом происходит качественный переход (скачок) к твердому телу (к кристаллу), он осуществляется при определенной температуре, называемой температурой плавления.

Однако имеются вещества (их называют аморфными веществами), которые не имеют температуры плавления. Для них с понижением температуры происходит плавное уменьшение интенсивности теплового движения без образования кристаллической структуры. К ним можно отнести такие вещества, как янтарь, смолы, битумы и полимеры.

Для того чтобы отличать жидкости, аморфные и кристаллические твердые вещества друг от друга с точки зрения их строения, вводится понятие ближнего и дальнего порядка. Под **ближним порядком** понимают упорядоченное расположение, т.е. на определенных расстояниях и в определенных направлениях, ближайших соседних атомов какого-либо произвольного атома в веществе, принятого за центральный атом (относительно него рассматривается расположение атомов в веществе). Под **дальним порядком** понимают упорядоченное расположение (на определенных

расстояниях и в определенных направлениях) дальних соседей центрального атома. На рис. 24.1, б приведено расположение атомов относительно центрального атома (он обведен окружностью) в кристаллической решетке. Видно, что здесь наблюдается как ближний, так и дальний порядок. В жидкости молекулы отклоняются от своих положений равновесия, но как следует из рис. 24.1, в, все же в них сохраняется ближний порядок (хотя он и будет меньше, чем в кристалле), а дальний порядок отсутствует (рис. 24.1, б). В аморфных телах, как и в жидкости, наблюдается только ближний порядок в расположении атомов, а дальнего порядка нет.

Можно отметить: неопределенность в строении жидкости, ее текучесть приводят к тому, что теория жидкого состояния разработана сравнительно хуже, чем теория газов и твердых тел, поэтому для жидкости достаточно трудно провести количественный расчет многих физико-химических свойств.

Рассмотрим кратко основные особенности жидкого состояния, которые отличают его от газов и от кристаллических твердых тел.

ГЛАВА 25. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Как уже отмечалось выше, между молекулами действуют силы притяжения. Одна молекула взаимодействует в основном с молекулами, находящимися от нее на расстояниях в несколько (два-три) межмолекулярных интервалов. Для молекул внутри жидкости результирующая сила притяжения со стороны соседних молекул будет равна нулю (молекула 1, см. рис. 24.1, з). Другая ситуация наблюдается для молекул, находящихся вблизи поверхности жидкости, – сфера действия сил притяжения для таких молекул будет усеченной, и поэтому возникает результирующая сила, направленная внутрь жидкости (молекула 2, см. рис. 24.1, з).

Это приводит к тому, что часть молекул покидает поверхностный слой, уходит внутрь жидкости, число молекул в поверхностном слое уменьшается. Расстояние между молекулами поверхностного слоя возрастает (расстояние

между молекулами d_1 будет больше равновесного расстояния d_0 : $d_1 > d_0$, см. рис. 24.1, а), что увеличивает потенциальную энергию этих молекул и приводит к возникновению сил поверхностного натяжения, которые действуют вдоль поверхности жидкости ($W_p(d_1) > W_p(d_0)$, $F_r = -dW_p / dr$, рис. 24.1, а).

Добавочная энергия, которой обладают молекулы поверхностного слоя по сравнению с молекулами внутри жидкости, получила название **поверхностной энергии** $W_{\text{рп}}$.

Силы поверхностного натяжения сокращают поверхность жидкости, и в условиях равновесия поверхность принимает наименьшее значение, она соответствует минимальной поверхностной энергии. Если, например, капля жидкости будет находиться только под действием сил поверхностного натяжения (в условиях невесомости), то тогда форма капли будет шарообразной, т. е. наименьшая свободная поверхность жидкости будет представлять собой сферу.

Для количественного описания явления поверхностного натяжения вводится понятие **коэффициента поверхностного натяжения** σ , он равен отношению поверхностной энергии $W_{\text{рп}}$ к площади S поверхности жидкости

$$\sigma = W_{\text{рп}} / S. \quad (25.1)$$

Можно ввести коэффициент σ и по другой формуле. Для этого рассмотрим процесс медленного растяжения внешней силой пленки жидкости, натянутой на металлический прямоугольный каркас, одна сторона которого представляет собой легко подвижный стержень длиной l (рис. 25.1, а).

При этом удвоенная сила поверхностного натяжения, действующая на стержень, равна по модулю внешней силе: $2F_B = F_{\text{ВНЕШ}}$ (коэффициент 2 появляется из-за того, что у пленки имеется две стороны). Работа внешней силы в данном случае идет на приращение поверхностной энергии жидкости

$$dW_{\text{рп}} = dA_{\text{ВНЕШ}} = F_{\text{ВНЕШ}} dr \cos 0^\circ = 2F_H dr,$$

что позволяет получить следующую формулу:

$$\sigma = dW_{\text{ПН}} / dS = (2F_H dr) / (2ldr) = F_H / l, \quad (25.2)$$

где dS – элементарное изменение площади контура.

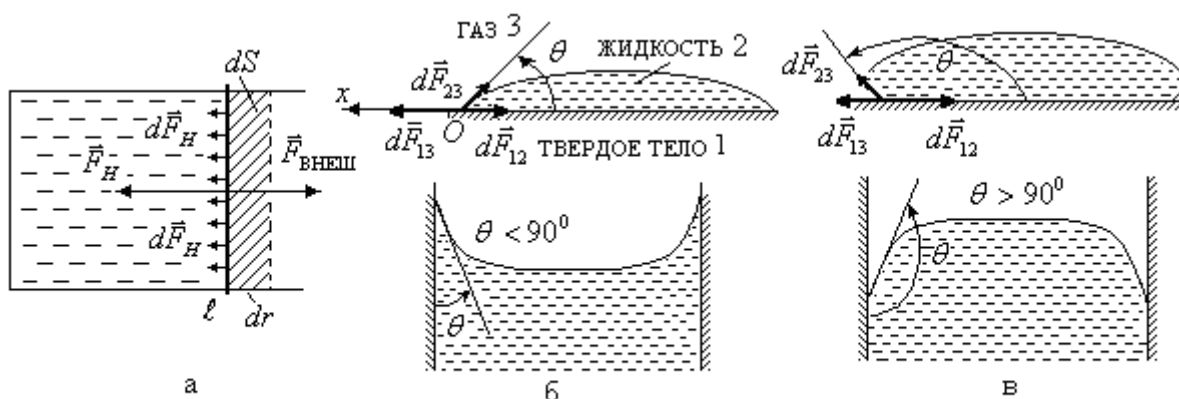


Рис. 25.1

Следовательно, коэффициент поверхностного натяжения σ равен силе поверхностного натяжения, приходящейся на единицу длины контура, ограничивающего поверхность жидкости.

Поверхностное натяжение жидкостей можно уменьшить, добавляя к ним поверхностно активные вещества. Так, добавляя к воде мыло, можно значительно понизить ее коэффициент поверхностного натяжения (примерно в два раза), что существенно сказывается на явлении смачивания водой поверхности твердых тел.

ГЛАВА 26. СМАЧИВАНИЕ

Смачивание – это явление, которое возникает при соприкосновении жидкости с поверхностью твердого тела или с другой жидкостью. Оно выражается, в частности, в искривлении свободной поверхности жидкости в области соприкосновения. Это изменение (искривление) направлено на увеличение поверхности соприкосновения – например, капля воды растекается по поверхности стекла (рис. 25.1, б).

Может также наблюдаться явление **несмачивания** – капля жидкости не растекается, а собирается, уменьшая область контакта жидкости и поверхности твердого тела (например, капля ртути на поверхности стекла, рис. 25.1, в).

Эти явления обусловлены взаимодействием молекул твердого тела (1), жидкости (2) и газа (3) в области их контакта друг с другом. В условиях равновесия капли жидкости проекции сил поверхностного натяжения в точке O (в ней соприкасаются три фазы, рис. 25.1, б) на направление оси Ox будут равны нулю (проекция сил на вертикальное направление, куда войдет проекция силы тяжести, здесь не рассматривается). Поэтому можно записать следующую формулу:

$$\begin{aligned} dF_{13} - dF_{23} \cos \theta - dF_{12} = 0 &\Rightarrow \cos \theta = (dF_{13} - dF_{12}) / dF_{23} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \cos \theta = (\sigma_{13} - \sigma_{12}) / \sigma_{23}. \end{aligned} \quad (26.1)$$

При записи уравнения (26.1) был введен **краевой угол** θ – это угол между поверхностью твердого тела и касательной, проведенной к поверхности жидкости в области ее контакта с твердым телом (рис. 25.1, б, в). Значение краевого угла зависит от химического состава твердого тела и жидкости, от их чистоты и температуры.

В формулу (26.1) также были введены коэффициенты поверхностного натяжения (σ_{13} , σ_{12} , σ_{23}) в соответствии с формулой (25.2).

Рассмотрим частные случаи для углов θ . Для этого будем изменять угол θ в пределах от нуля до 180° ($0 \leq \theta \leq 180^\circ$, $-1 \leq \cos \theta \leq 1$) за счет выбора разных жидкостей, при этом коэффициент поверхностного натяжения σ_{13} для поверхности раздела твердое тело-газ будет оставаться постоянным

($\sigma_{13} = \text{const}$). Таким изменениям угла θ согласно формуле (26.1) соответствует неравенство

$$-1 \leq (\sigma_{13} - \sigma_{12}) / \sigma_{23} \leq 1. \quad (26.2)$$

При возрастании угла θ от нуля до 180° в поверхностном слое будет происходить уменьшение силы взаимодействия между молекулами жидкости и твердого тела по сравнению с силами взаимодействия между молекулами

жидкости. Это приводит к переходу от явления полного смачивания к явлению полного несмачивания, что сказывается на площади соприкосновения капли жидкости, помещенной на поверхность твердого тела, с его поверхностью.

Если $\theta = 0$. Этому значению угла θ соответствует **полное смачивание** жидкостью поверхности твердого тела, при этом для такой жидкости выполняется условие: $\cos\theta = 1 \Rightarrow \sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23}$. В этом случае в поверхностном слое силы взаимодействия между молекулами жидкости и твердого тела будут значительно больше сил взаимодействия между молекулами жидкости, что приводит к малым значениям коэффициента поверхностного натяжения σ_{12} для поверхности, разделяющей твердое тело и жидкость. При полном смачивании капля жидкости, помещенная на поверхность твердого тела, под действием сил поверхностного натяжения растекается по его поверхности в виде тонкой пленки.

Отметим, что полное смачивание также наблюдается для условия $\sigma_{13} > (\sigma_{12} + \sigma_{23})$.

Если $0 < \theta < 90^\circ$. Наблюдается **частичное смачивание** жидкостью поверхности твердого тела. В этом случае $0 < (\sigma_{13} - \sigma_{12}) / \sigma_{23} < 1$. При возрастании угла θ в поверхностном слое происходит уменьшение сил взаимодействия между молекулами жидкости и твердого тела по сравнению с силами взаимодействия между молекулами жидкости (это происходит за счет выбора жидкости), что приводит к увеличению σ_{12} и уменьшению разности $(\sigma_{13} - \sigma_{12})$; смачиваемость поверхности твердого тела уменьшается. Это означает, что капля жидкости увеличивает площадь соприкосновения с поверхностью твердого тела, но уже в меньшей степени, чем при полном смачивании.

Если $\theta = 90^\circ$. При этом угле $(\sigma_{13} - \sigma_{12}) = 0$. Следовательно, в поверхностном слое силы взаимодействия между молекулами твердого тела и молекулами газа, с одной стороны, и молекулами твердого тела и жидкости, с

другой стороны, будут одинаковыми. Поэтому не возникает суммарной силы, вызывающей перемещение молекул воды по поверхности твердого тела. Капля жидкости, помещенная на поверхность твердого тела, не изменяет площади соприкосновения с ней; **явление смачиваемости будет отсутствовать.**

Если $90^\circ < \theta < 180^\circ$. Наблюдается **частичное несмачивание** поверхности твердого тела жидкостью. При увеличении угла θ в поверхностном слое происходит дальнейшее уменьшение сил взаимодействия между молекулами жидкости и твердого тела по сравнению с силами взаимодействия молекул жидкости друг с другом, что приводит к дальнейшему возрастанию коэффициента поверхностного натяжения σ_{12} , разность $(\sigma_{13} - \sigma_{12})/\sigma_{23}$ становится меньше нуля, что приводит к бóльшей несмачиваемости поверхности твердого тела жидкостью. Это означает, что капля жидкости, помещенная на поверхность твердого тела, уменьшает площадь соприкосновения с ней.

Если $\theta = 180^\circ$. При угле $\theta = 180^\circ$ наблюдается **полное несмачивание**, чему соответствует неравенство $\sigma_{12} \geq (\sigma_{13} + \sigma_{23})$. Силы взаимодействия между молекулами жидкости и твердого тела существенно ослабевают по сравнению с силами взаимодействия молекул жидкости друг с другом, σ_{12} еще больше возрастает, что и приводит к полной несмачиваемости жидкостью поверхности твердого тела.

При явлении полного несмачивания капля жидкости под действием силы тяжести приобретает форму сплюснутой сферы и соприкасается с поверхностью твердого тела только в одной точке (идеальный случай).

Смачивание имеет большое значение в промышленности. Хорошее смачивание необходимо при крашении и стирке, обработке фотографических материалов, нанесении лакокрасочных покрытий и др. Снизить смачиваемость до минимума стремятся при получении гидроизоляционных материалов и т. д.

ГЛАВА 27. КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Под капиллярными явлениями понимают подъем или опускание жидкости в капиллярах (узких трубках) по сравнению с уровнем жидкости в широких сосудах, в которые эти капилляры опущены.

Вводится новое понятие – **мениск**. Мениском называют искривленную свободную поверхность жидкости вблизи границы ее соприкосновения с твердым телом (например, вблизи стенок сосуда, рис. 25.1, б, в). В капиллярных трубках мениск имеет сферическую форму: вогнутую, если имеет место смачивание, и выпуклую – при отсутствии смачивания (рис. 27.1, а, в).

Формула Лапласа. Оказывается, что искривленный поверхностный слой оказывает на жидкость дополнительное давление. В случае выпуклого мениска поверхностный слой, стремясь сократиться, сжимает жидкость, а для вогнутого мениска – растягивает ее (рис. 27.1, а, в).

Найдем добавочное давление, которое оказывает мениск на жидкость. Для этого рассмотрим самый простой случай, когда жидкость находится в вертикальной цилиндрической трубке радиуса r и полностью не смачивает ее стенки. В этом случае мениск представляет собой полусферу, обращенную выпуклой стороной вверх (рис. 27.1, а, $\theta = 180^\circ$).

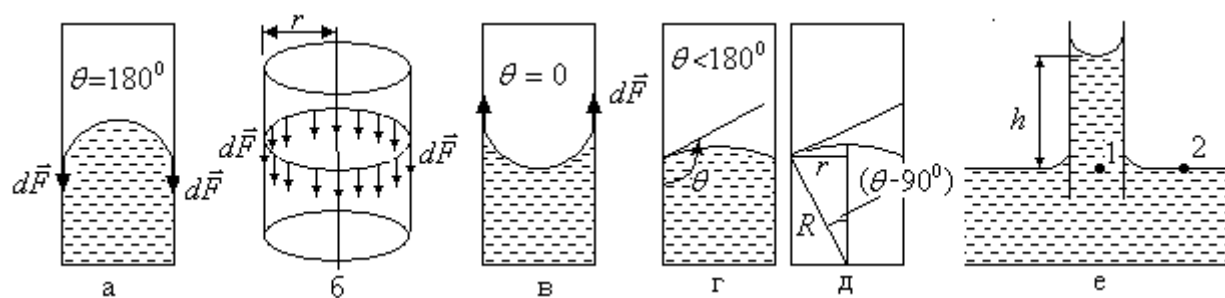


Рис. 27.1

Силы давления поверхностного слоя, действующие на жидкость, направлены вертикально вниз (рис. 27.1, б), и их результирующая сила равна по модулю $F = 2\pi \cdot r\sigma$, где σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Для определения добавочного давления нужно эту силу разделить на площадь

поперечного сечения трубки $S = \pi \cdot r^2$. В итоге можно записать следующую формулу:

$$p_{\text{л}} = 2\sigma/r. \quad (27.1)$$

Данная формула получила название формулы Лапласа, а давление $p_{\text{л}}$ называют лапласовым давлением.

В общем случае для произвольного краевого угла θ ($90^\circ < \theta < 180^\circ$) сферическая поверхность мениска будет иметь радиус R ($R = r/|\cos\theta|$, рис. 27.1, д), и формула Лапласа принимает вид

$$p_{\text{л}} = 2\sigma|\cos\theta|/r. \quad (27.2)$$

Под выпуклым мениском лапласово давление будет положительным (общее давление в жидкости будет превышать давление при отсутствии капиллярных явлений), а для вогнутого мениска – отрицательным (рис. 27.1, в).

Отметим, что внутренняя и внешняя части пленки мыльного пузыря оказывают по отдельности дополнительное давление, определяемое по формуле (27.1), и поэтому лапласово давление внутри пузыря будет равно $p_{\text{л}} = 4\sigma/r$.

Высота поднятия жидкости в капилляре. Выведем формулу для высоты h , на которую поднимается жидкость в капилляре радиуса r в случае полного смачивания его стенок жидкостью ($\theta = 0$, рис. 27.1, е). Давление в капилляре на уровне свободной поверхности жидкости в широком сосуде (точка 1) равно атмосферному давлению, это следует из условия равновесия жидкости: $p_1 = p_2 = p_{\text{АТМ}}$. Далее в капилляре давление в точке 1 складывается из атмосферного давления ($p_{\text{АТМ}}$), давления столба жидкости (гидростатического давления $p_{\text{Г}} = \rho gh$) и лапласова давления ($p_{\text{л}} = 2\sigma/r$, оно войдет в формулу со знаком *минус*). Подставляя эти давления в условие равновесия жидкости, получим

$$p_{\text{АТМ}} = p_{\text{АТМ}} + \rho gh - 2\sigma/r \Rightarrow h = 2\sigma/(\rho gr).$$

Для произвольного угла θ ($0 < \theta < 90^\circ$) формула примет вид

$$h = 2\sigma \cos\theta/(\rho gr). \quad (27.3)$$

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Тепловые процессы. Уравнение состояния идеального газа.....	5
Глава 2. Внутренняя энергия идеального газа.....	10
Глава 3. Работа газа.....	15
Глава 4. Первое начало термодинамики	18
Глава 5. Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона	25
Глава 6. Теплоемкость идеального газа. Политропические процессы	29
Глава 7. Энтропия	42
Глава 8. Необратимость процессов со статистической точки зрения. Статистический вес состояния	52
Глава 9. Энтропия состояния и статистический вес	55
Глава 10. Второе начало термодинамики	57
Глава 11. Следствие Клаузиуса	59
Глава 12. Тепловые двигатели. КПД теплового двигателя.....	60
Глава 13. Цикл Карно. Теоремы Карно.....	67
Глава 14. Метод термодинамических потенциалов	73
Глава 15. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-ваальса	76
Глава 16. Экспериментальные изотермы реальных газов	81
Глава 17. Сравнение теоретических и экспериментальных изотерм реального газа	84
Глава 18. Параметры критического состояния вещества	85
Глава 19. Внутренняя энергия реального газа.....	87
Глава 20. Эффект Джоуля – Томсона.....	90

Глава 21. Фазовые переходы. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Равновесие жидкости и насыщенного пара.....	93
Глава 22. Фазовые переходы второго рода.....	99
Глава 23. Диаграммы состояния.....	100
Глава 24. Жидкое состояние. Строение жидкости.....	103
Глава 25. Поверхностное натяжение.....	105
Глава 26. Смачивание.....	107
Глава 27. Капиллярные явления.....	111

Учебное издание

Мальшев Леонид Григорьевич
Повзнер Александр Александрович

ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ КУРСА ФИЗИКИ
РАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Редактор *Л. Ю. Козяйчева*

Компьютерная верстка *Н.Н. Суслиной*

Подписано в печать Формат 70× 100 1/16.
Бумага писчая. Плоская печать. Усл.печ.л. 8,5
Уч.-изд. л. 5,7. Тираж 200 экз. Заказ № 1160.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: 8(343)375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в типографии Издательско-полиграфического центра УрФУ
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 350-56-64, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
E-mail.: press.info@usu.ru