

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**ИНСТИТУТ ФИЗИКИ**

*Кафедра физики*

**ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

*Кафедра геофизики и нефтегазовых технологий*

**Баширов Ф.И.**

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА,  
ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ**

**Казань – 2018**

**УДК 531/534**  
**ББК 22.2, 22.3**

*Принято на заседании учебно-методической комиссии института  
геологии и нефтегазовых технологий  
Протокол № 4 от 23 марта 2018 года*

**Молекулярная физика, основы термодинамики: учебное пособие /**  
Ф.И. Баширов – Казань: Казан. ун-т, 2018. – 48 с.

В пособии изложены основные разделы молекулярной физики и термодинамики в соответствии с программой для студентов института геологии и нефтегазовых технологий, обучающихся по направлению 05.03.01 «Геология» и 21.03.01 «Нефтегазовое дело» по дисциплине «Физика».

Пособие написано на основе курса лекций по физике, которые читались автором студентам естественных факультетов Казанского Университета на протяжении последних 35 лет, а также студентам технических специальностей государственного университета г. Конакри (республика Гвинея, Западная Африка) в 1998 – 2010 годах.

Д.ф.м.н., проф. Баширов Ф.И.  
Email: fbashir@mail.ru  
10.01.2018

Ил.: 45. Табл.: 2. Библиогр.: 4 наим.

Рецензент: Гайсин Н.К., д.ф.-м.н., проф. кафедры физики КНИТУ (КХТИ)

© Казанский университет, 2018

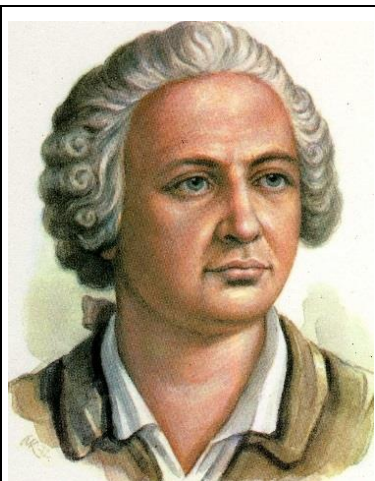
## ОГЛАВЛЕНИЕ

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА	4
ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО–КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ	8
СЛЕДСТВИЯ ИЗ ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ М.К.Т. ГАЗОВ	9
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПО СКОРОСТЯМ. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА	10
БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА	13
СРЕДНЯЯ ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА МОЛЕКУЛ	14
ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА	16
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВ	17
ВНУТРЕННЕ ТРЕНИЕ В ГАЗАХ	18
ДИФфуЗИЯ В ГАЗАХ	18
СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ПЕРЕНОСА	19
ЧИСЛО СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ	19
ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ	21
РАБОТА ГАЗА ПРИ РАСШИРЕНИИ-СЖАТИИ	22
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА	23
ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ К ИЗОПРОЦЕССАМ	24
АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС	26
КРУГОВЫЕ ПРОЦЕССЫ	27
ЦИКЛ КАРНО	28
ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ	30
ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ	30
ПРИВЕДЕННОЕ КОЛИЧЕСТВО ТЕПЛА	31
ЭНТРОПИЯ	32
ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПРИ НЕОБРАТИМОМ ПРОЦЕССЕ	32
РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ	34
УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА	36
ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА	37
КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА.	39
ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА	40
ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ-ТОМСОНА	41
СЖИЖЕНИЕ ГАЗОВ	43
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ	44
ЛИТЕРАТУРА	48

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Молекулярная физика – раздел физики, в котором рассматриваются физические свойства макроскопических тел, их агрегатные состояния с точки зрения молекулярного строения, движения и взаимодействия молекул.

Основы молекулярной физики были заложены трудами Ломоносова, Джоуля, Больцмана, Клаузиуса, Максвелла, Кельвина и других ученых. Непосредственным опытным подтверждением молекулярно-кинетической теории являются процесс диффузии, броуновского движения, распространения запаха и многие другие явления.



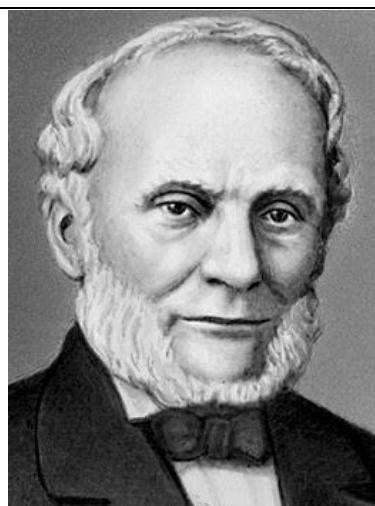
Ломоносов (1711-1765)



Джоуль (1818-1889)



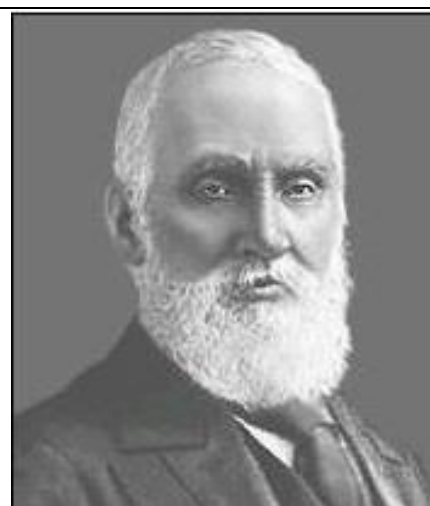
Больцман (1844-1906)



Клаузиус (1822-1888)



Максвелл (1831-1879)



Кельвин (1824-1907)

Движение каждой молекулы в веществе может быть описано законами классической механики. Однако число молекул в веществе чрезвычайно велико, направления и величины скоростей молекул совершенно случайны и непрерывно изменяются так, что становится невозможным охватить уравнениями движения всю совокупность молекул и сделать какие-либо выводы об их поведении.

Тем не менее, состояние вещества и его изменение определяется заданием небольшого числа определенных параметров, как температура, давление, объем, плотность и т.д., значения которых невозможно указать на основе решений уравнений классической механики. Дело в том, что свойства огромного числа молекул подчиняется особым, статистическим закономерностям. Статистическая физика изучает статистические закономерности, описывающие поведение большой совокупности объектов. Она основывается на теории вероятностей и позволяет вычислять средние значения величин, характеризующих движение всей совокупности молекул (средние скорости молекул, средние кинетические энергии, средние значения импульса и т. д.) и на этой основе истолковывает свойства вещества, непосредственно наблюдаемые на опыте (давление, температура и т.д.). В этом состоит суть молекулярно-кинетического метода изучения вещества.

Наряду со статистическим методом, существует термодинамический метод изучения вещества. В отличие от статистического метода термодинамический метод не интересуется строением вещества. Термодинамика изучает условия превращения энергии и характеризует их с количественной стороны.

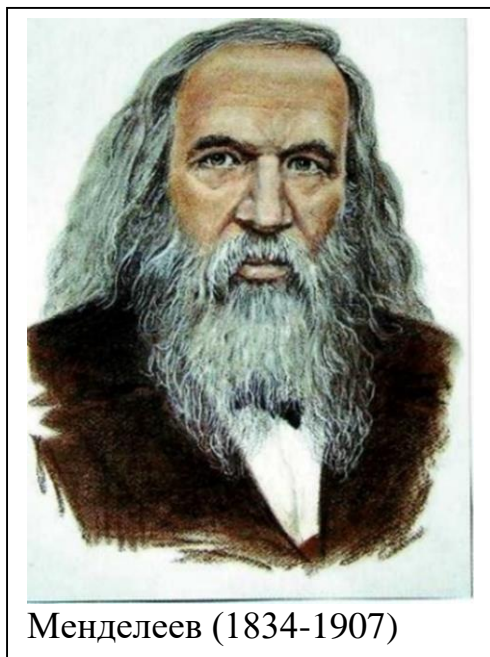
В основе термодинамики лежит небольшое число закономерностей, установленных на основе большого числа опытных фактов и получивших название начала термодинамики. У статистической физики и термодинамики общий предмет изучения – свойства вещества и происходящие в нем процессы. Подходя к изучению этих свойств с разных точек зрения, эти методы взаимно дополняют друг друга.

**Совокупность тел, способных обмениваться энергией между собой и с внешними телами называется термодинамической системой.** Одним из основных понятий термодинамики является понятие состояния системы. Состояние системы определяется совокупностью значений всех величин, характеризующих физические свойства системы и называемых термодинамическими параметрами (температура, давление, плотность, теплоемкость, электропроводность и т. п.). Состояние системы называется **стационарным**, если значения всех термодинамических параметров не изменяются во времени. Стационарное состояние называется равновесным, если его т.д. параметры одинаковы во всех частях системы.

Экспериментально установлено, что параметры состояния вещества взаимно связаны и могут быть выражены друг через друга. Поэтому оказывается возможным термодинамическое состояние задавать только ограниченным числом параметров состояния. Такие параметры называются основными параметрами состояния. Важнейшими параметрами состояния химически однородных систем являются объем  $V$ , давление  $p$ , температура  $T$ . Между этими параметрами существует связь, выражаемая в виде математического уравнения  $f(p, V, T) = \text{Const}$ . Уравнение, связывающее основные параметры состояния, называется уравнением состояния системы.

**Идеальным газом** называется такой газ, молекулы которого не взаимодействуют между собой и не имеют собственного объема. Такие молекулы могут быть приняты за материальные точки. Конечно, молекулы реальных газов не удовлетворяют этому условию. Однако, чем более разрежен газ и чем выше его температура, тем свойства реального газа становятся ближе к свойствам идеального газа. Свойства таких газов как водород, кислород, азот и инертные газы при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении близки к свойствам идеального газа.

В уравнении состояния идеального газа  $f(p, V, T) = \text{Const}$  температура вещества представлена в абсолютной термодинамической шкале, которая более



Менделеев (1834-1907)

удобна, чем широко применяемая на практике стоградусная температурная шкала Цельсия. Абсолютная температура  $T$  имеет глубокий физический смысл – как увидим далее, она пропорциональна средней кинетической энергии теплового движения молекул. С температурой  $t$ , выраженной в шкале Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ), она связана формулой:

$$T = t + 273,15.$$

Температура 0 К называется абсолютным нулем температуры, при этом  $t = -273,15^{\circ}\text{C}$ .

Температуре  $t = 0^{\circ}\text{C}$  соответствует  $T = 273,15$  К, причем, интервал температуры 1 К равен интервалу  $1^{\circ}\text{C}$ . Французский физик и инженер Клапейрон объединил ранее установленные

законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля, и получил явную форму уравнение состояния идеального газа в виде:

$$\frac{pV}{T} = B, \quad (1)$$

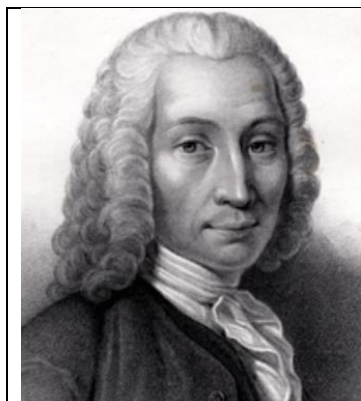
где  $B$  – константа, пропорциональная количеству газа.

Итальянский физик и химик Авогадро установил закон, согласно которому один моль любого газа при одном и том же давлении и одной и той же температуре занимает одинаковый молярный объем  $V_M$ . Например, при нормальных условиях: температуре  $0^{\circ}\text{C} = 273,15$  К и нормальном атмосферном давлении  $1 \text{ атм} = 760 \text{ мм ртутного столба} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , объем 1 моля любого газа равен  $22,4 \text{ л} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ . Следовательно, для количества вещества, равного одному молю, константа  $B$  в уравнении (1) является одинаковой для всех газов.

Менделеев объединил уравнение Клапейрона с законом Авогадро и записал уравнение (1) для 1 моля газа в виде:

$$pV_M = RT, \quad (2)$$

получившее название уравнения Клапейрона-Менделеева. Постоянная  $R = 8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  называется универсальной (или молярной) газовой постоянной.



Цельсий (1701-1744)



Бойль (1627-1691)



Мариотт (1620—1684)

Если в уравнении (2) молярный объем  $V_M$  выразить через объем  $V$  любой массы  $m$  газа:  $V_M = \frac{V}{\nu}$ , где  $\nu = \frac{m}{M}$  (где  $M$  – молярная масса газа и  $\nu$  – число молей в данной массе газа  $m$ ), то получим уравнение состояния идеального газа для любого количества вещества:

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad (3)$$

или

$$pV = \nu RT. \quad (4)$$

Единицей количества вещества является 1 моль. Опытным путем было установлено, что число частиц, содержащихся в одном моле любого вещества одинаково и равно  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  которое называется числом **Авогадро**. Уравнение (4) можно представлять и в других формах. Выразив массу  $m$  и молярную массу  $M$  газа через массу одной молекулы  $m_0$  и число молекул  $N$ :  $m = m_0 N$  и  $M = m_0 N_A$  ( $N_A$  – число Авогадро), получим:

$$pV = \frac{N}{N_A} RT. \quad (5)$$

или

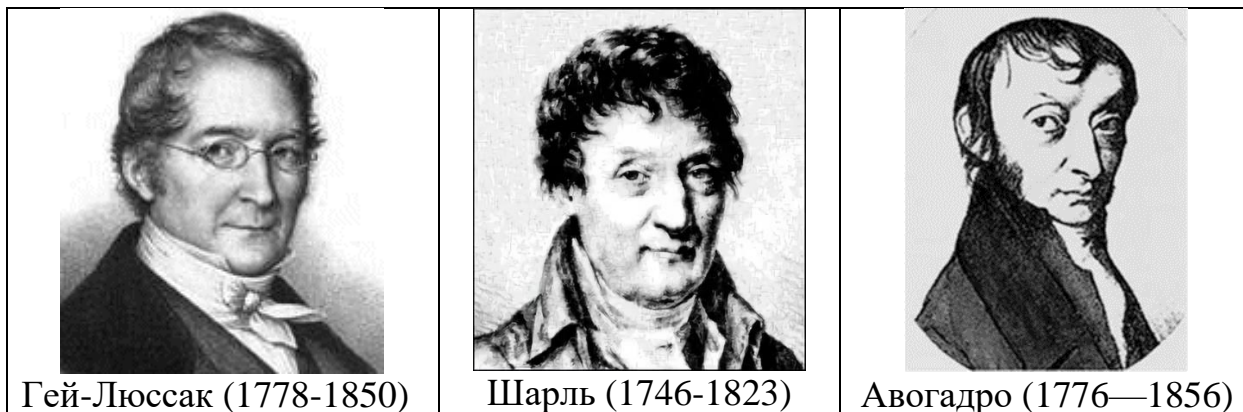
$$pV = NkT, \quad (6)$$

где  $k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/моль}$  – постоянная Больцмана. Поделив уравнение (6)

на объем газа, получим:

$$p = nkT, \quad (7)$$

где  $n = \frac{N}{V}$  – число молекул в единице объема газа, плотность газа.



## ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО–КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ

Это уравнение устанавливает связь между давлением и средней энергией теплового движения молекул. Давление, оказываемое газом на стенки сосуда, является результатом передачи стенке импульса сталкивающихся с ней молекул. При расчетах учтем, что движение молекул хаотично, и удары молекул являются абсолютно-упругими.

Рассмотрим одноатомный газ, занимающий объем  $V$  (рис. 1). Выделим на стенке сосуда небольшую поверхность  $\Delta S$  и вычислим давление, оказываемое на эту поверхность. Молекула массой  $m_0$ , движущаяся перпендикулярно стенке со скоростью  $v$ , передает стенке импульс, равный  $\Delta p = m_0 v - (-m_0 v) = 2m_0 v$ . За время  $\Delta t$  достигнут поверхности стенки  $\Delta S$  только те молекулы, которые заключены в объеме цилиндра с основанием  $\Delta S$  и высотой  $v\Delta t$ . Это число молекул равно  $n \cdot v \cdot \Delta S \cdot \Delta t$ , где  $n$  – число молекул в единице объема. Здесь мы упростили рассмотрение движения молекул. На самом деле молекулы к площадке движутся под разными углами, имея различные скорости. Для упрощения расчета хаотическое движение молекул по всем направлениям обычно заменяют движением вдоль трех взаимно перпендикулярных координатных осей так, что в любой момент времени вдоль каждой из них (например, оси  $x$ ) движется  $1/3$  общего числа молекул, причем одна половина из этого числа, т.е.  $1/6$  часть молекул, движется вдоль положительной оси, другая половина – в противоположном направлении. Тогда число ударов о поверхность  $\Delta S$  за время  $\Delta t$  будет равно  $n \cdot v \cdot \Delta S \cdot \Delta t / 6$ . При столкновении с поверхностью молекулы передают ей импульс  $\Delta \tilde{p}$ , равный:

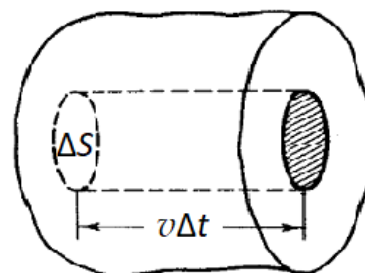


Рис. 1

$$\Delta \tilde{p} = 2m_0 v \cdot n v \Delta S \Delta t / 6 = \frac{1}{3} n m_0 v^2 \Delta S \Delta t .$$

По второму закону Ньютона  $\Delta \tilde{p} = F \Delta t$ , можно выразить среднюю силу давления на поверхность  $\Delta S$ :



$$F = \frac{1}{3} nm_0 v^2 \Delta S .$$

Давление газа на стенку выразится в виде:

$$p = \frac{F}{\Delta S} = \frac{1}{3} nm_0 v^2 . \quad (8)$$

Молекулы двигаются с самыми различными скоростями  $v_1, v_2, \dots, v_N$ . Их общее число  $N$ . Поэтому вместо скорости  $v$  в эту формулу следует подставлять среднюю квадратичную скорость, которая характеризует всю совокупность молекул

$$\bar{v}_{кв} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2} . \quad (9)$$

Поэтому

$$p = \frac{1}{3} nm_0 \overline{v^2} . \quad (10)$$

Так как  $\bar{w} = m_0 \bar{v}_{кв}^2 / 2$  – средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул, то уравнение (10) переписется в виде:

$$\boxed{p = \frac{2}{3} n \bar{w}} . \quad (11)$$

Таким образом, давление газа пропорционально средней кинетической энергии теплового движения молекул, заключенных в единице объема. Полученное выражение носит название основного уравнения молекулярно-кинетической теории газов.

### СЛЕДСТВИЯ ИЗ ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ М.К.Т. ГАЗОВ

Так как  $n = N/V$ , то из (11) получаем:

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{w} = \frac{2}{3} \frac{\bar{W}}{V} , \quad (12)$$

где  $\bar{W} = N\bar{w}$  – средняя энергия поступательного движения всех молекул газа.

Отсюда следует:

$$pV = \frac{2}{3} \bar{W} . \quad (13)$$

С помощью уравнения Клапейрона-Менделеева (4) имеем:  $\frac{m}{M} RT = \frac{2}{3} \bar{W}$  и

$$\bar{W} = \frac{3}{2} \frac{m}{M} RT = \frac{3}{2} \nu RT . \quad (14)$$

Следовательно, средняя энергия поступательного движения одного моля газа равна:

$$\bar{W}_M = \frac{3}{2} RT .$$

Поделив это выражение на число Авогадро, получаем:

$$\bar{w} = \frac{\bar{W}}{N_A} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} kT. \quad (15)$$

Существенно то, что средняя кинетическая энергия молекул зависит только от температуры и не зависит от массы молекул. При температуре абсолютного нуля  $T = 0$  классические формы движение молекул прекращаются. Подставив  $\bar{w} = m_0 \bar{v}^2 / 2$  в (15), получаем выражение для среднеквадратичной скорости:

$$\bar{v}_{кв} = \sqrt{3kT/m_0}. \quad (16)$$

Умножая числитель и знаменатель дроби под корнем на  $N_A$ , и заменяя  $kN_A=R$  и  $m_0N_A=M$ , имеем:

$$\bar{v}_{кв} = \sqrt{3RT/M}. \quad (17)$$

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПО СКОРОСТЯМ: РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

Представление о беспорядочном движении молекул относится не только к направлениям скоростей молекул, но и к величинам их скоростей. В газах молекулы движутся со всевозможными скоростями. В них можно найти молекулы, движущиеся с очень малой, а также и с очень большой скоростью (но меньше скорости света в вакууме). Скорость, с которой перемещается большинство молекул, называется наиболее вероятной скоростью. В результате беспорядочных соударений скорости отдельных молекул непрерывно изменяются – в разные интервалы времени скорости одних молекул возрастают, других убывают, но, в целом, распределение скоростей в совокупности молекул носит стационарный характер. Теоретическую задачу о распределении молекул идеального газа по скоростям впервые решил английский ученый Максвелл. Он рассматривал газ в состоянии термодинамического равновесия как замкнутую систему, содержащую  $N$  молекул в отсутствие внешних сил. Если разбить диапазон скоростей молекул на интервалы, равные  $dv$ , то на каждый интервал скорости будет приходиться некоторое число молекул  $dN$ , значение которого будет зависеть от того, при какой скорости выбран данный интервал скорости, от ширины интервала и от полного числа молекул:

$$dN = N \cdot f(v) \cdot dv.$$

Коэффициент пропорциональности, зависящий от скорости, называется функцией распределения молекул по скоростям. Из приведенной формулы эта функция выразится как:

$$f(v) = \frac{dN}{Ndv}.$$

Из последней формулы становится понятным смысл функции распределения:

она выражает долю молекул, скорости которых заключены в единичном интервале скоростей около заданной скорости  $v$ . Максвелл нашел функцию  $f(v)$  – закон распределения молекул идеального газа по скоростям:

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}. \quad (18)$$

Эта функция содержит 2 множителя, зависящие от скорости: один из которых  $v^2$  возрастает, а другой  $e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}$  убывает с увеличением скорости  $v$ , причем он убывает быстрее, чем первый множитель возрастает. Произведение этих множителей дает колоколообразную кривую с максимумом при значении скорости  $v_B$ , называемой наиболее вероятной скоростью. На рис. 2 представлен примерный график функции распределения (18). Кривая имеет несимметричное расположение относительно  $v_B$ . Площадь полоски  $dS = f(v)dv$ , заключенной в интервале скоростей от  $v$  до  $v+dv$  выражает относительное число молекул, скорости которых лежат в этом интервале скоростей. Функция  $f(v)$  удовлетворяет условию нормировки, следовательно, вся площадь под кривой равна единице:

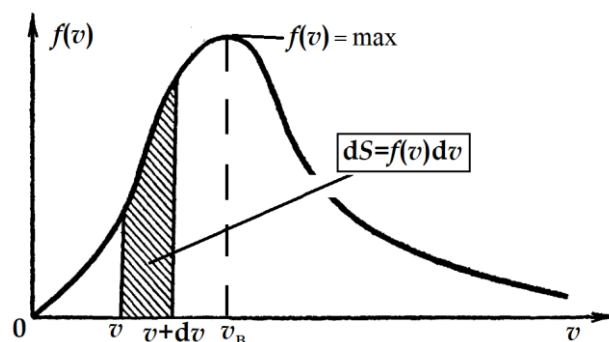


Рис. 2

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1.$$

Наиболее вероятная скорость может быть определена из (18), решая

задачу на экстремум:

$$\frac{d}{dv} \left( v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \right) = 2v \left( 1 - \frac{m_0 v^2}{2kT} \right) e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} = 0,$$

откуда

$$v_g = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}. \quad (19)$$

Из формулы (19) следует, что с повышением температуры максимум кривой распределения скоростей смещается вправо и кривая растягивается в сторону более высоких скоростей (рис.3). Однако площадь, заключенная под кривой  $f(v)$ , остается неизменной и равной единице.

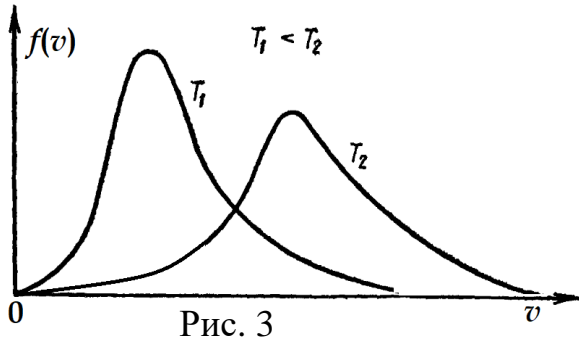
Значение функции распределения молекул по скоростям заключается в том, что с ее помощью определяют средние значения величин, характеризующих всю совокупность молекул. Например, средняя арифметическая скорость определяется как

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN = \int_0^{\infty} v f(v) dv.$$

Подставив явное выражение  $f(v)$  из (18), получаем:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \quad (20)$$

Аналогично найдем среднее значение квадрата скорости:



$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m_0} = \frac{3RT}{M}.$$

Извлекая квадратный корень из последнего выражения получаем значение среднеквадратичной скорости:

$$v_{ср.кв.} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (21)$$

Из формул (19) – (21) следуют численные соотношения между скоростями:

$$v_e : \bar{v} : v_{ср.кв.} = \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3} = 1,41 : 1,6 : 1,73.$$

При помощи распределения молекул по скоростям можно найти распределение молекул по кинетическим энергиям молекул  $w = \frac{m_0 v^2}{2}$ .

Подставив  $v = \sqrt{2w / m_0}$  и  $dv = \frac{dw}{\sqrt{2m_0 w}}$  в (18), получаем искомое распределение:

$$f(w) = \frac{2}{\sqrt{\pi} \cdot (kT)^{3/2}} e^{-\frac{w}{kT}} \sqrt{w}, \quad (22)$$

с помощью которого можно получить формулу средней кинетической энергии одноатомной молекулы идеального газа:

$$\bar{w} = \int_0^{\infty} w f(w) dw = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \int_0^{\infty} w^{3/2} e^{-\frac{w}{kT}} dw = \frac{3}{2} kT. \quad (23)$$

## БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

При отыскании функции распределения по скоростям, Максвелл, предполагал, что внешние силы не действуют на молекулярную систему, и поэтому молекулы распределены равномерно в заданном объеме. Если газ находится в каком-либо силовом поле, распределение его молекул по объему не является равномерным. В качестве примера примем во внимание распределение

давления воздуха в поле земного тяготения.

Давление земной атмосферы обусловлено силой притяжения молекул воздуха к Земле. Обозначим давление воздуха на высоте  $h$  через  $p$ . Поскольку давление уменьшается с увеличением высоты, то на высоте  $h + dh$  оно меньше и равно  $p - dp$ . Отсюда имеем:  $(p - dp) - p = -dp = \rho g dh$

$$\text{или} \quad dp = -\rho g dh. \quad (24)$$

где  $\rho$  – плотность газа,  $g$  – ускорение свободного падения тел на Земле, причем,  $dh > 0$ , а  $dp < 0$ . Из уравнения состояния идеального газа  $pV = \frac{m}{M}RT$  имеем:

$$p = \frac{m}{V} \frac{RT}{M} = \rho \frac{RT}{M} \quad \text{или} \quad \rho = \frac{pM}{RT}.$$

Подставив эту плотность в (24), получим:

$$dp = -\frac{pMg}{RT} dh \quad \text{или} \quad \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh,$$

откуда, при  $T = \text{Const}$ , получим:  $\ln p = -\frac{Mgh}{RT} + \ln C$ . При  $h = 0$ ,  $C = p_0$ . Или, интегрируя последнее выражение с учетом значения константы  $C = p_0$ , имеем:

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}. \quad (25)$$

Эту формулу называют барометрической формулой. Принимая во внимание выражения:  $p = nkT$ ,  $p_0 = n_0kT$ ,  $M = m_0N_A$  и  $\frac{N_A}{R} = \frac{1}{k}$ , получим:

$$n = n_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}} = n_0 e^{-\frac{m_0N_Agh}{RT}} = n_0 e^{-\frac{m_0gh}{kT}}. \quad (26)$$

При учете, что потенциальная энергия одной молекулы на высоте  $h$  равна  $w_p = m_0gh$ , получаем распределение молекул по потенциальным энергиям – распределение Больцмана:

$$n = n_0 e^{-w_p/kT}.$$

Объединяя распределение Больцмана с распределением Максвелла, получим распределение молекул по полной энергии молекулы, согласно которому число молекул, обладающих потенциальной энергией  $w_p$ , скорости которых заключены в интервале от  $v$  до  $v + dv$ , равно:

$$dN_{w_p, v} = N 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{w_p + m_0v^2}{2kT}} dv. \quad (27)$$

В распределении Больцмана потенциальная энергия частицы может

принимать как непрерывный, так и дискретный ряд значений (например, энергии электронов в атоме). В последнем случае оно имеет вид:

$$n_i = A e^{-w_i/kT},$$

где  $n_i$  – число молекул в состоянии с энергией  $w_i$  и  $A$  – коэффициент, удовлетворяющий условию нормировки – полноты системы:

$$\sum n_i = A \sum e^{-w_i/kT} = n,$$

где  $n$  – полное число частиц в рассматриваемой системе. Выразив отсюда множитель  $A$  и подставив его в формулу распределения, получим:

$$n_i = n e^{-w_i/kT} / \sum e^{-w_i/kT}. \quad (28)$$

Формула (28) лежит в основе квантовой статистики.

### СРЕДНЯЯ ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА МОЛЕКУЛ

При определении идеального газа мы считали, что молекулы не имеют размеров и могут рассматриваться как материальные точки. На самом деле, это не так. Они имеют размеры и при соударениях их центры приближаются друг к другу на некоторое расстояние. В простейшем случае молекулы рассматриваются как сферические частицы. Наименьшее расстояние, на которое сближаются центры двух молекул, называется эффективным диаметром молекулы  $d$  (рис. 4).

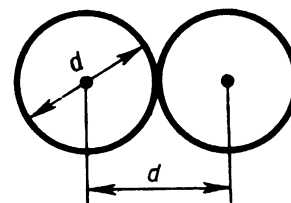


Рис. 4

Величина  $\sigma = \pi d^2$  называется эффективным сечением молекулы.

За время между двумя последовательными соударениями молекула газа проходит некоторый путь  $l$ , который называется длиной свободного пробега. Длина свободного пробега – случайная величина. Иногда молекула без столкновения с другой молекулой проходит значительный путь, иногда этот путь весьма мал.

Если за одну секунду молекула проходит в среднем путь, равный средней скорости молекул  $\bar{v}$  и претерпевает  $z$  столкновений, то средняя длина свободного пробега равна:

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{z} \quad (29)$$

Чтобы рассчитать среднее число столкновений молекул, будем полагать, что все молекулы, кроме рассматриваемой, неподвижны, движется только рассматриваемая молекула со скоростью  $\bar{v}$ . При своем движении молекула столкнется со всеми молекулами, центры которых лежат от траектории движения ее центра на расстояниях, меньших или равных эффективному диаметру молекулы (рис. 5). Иначе говоря, за единицу

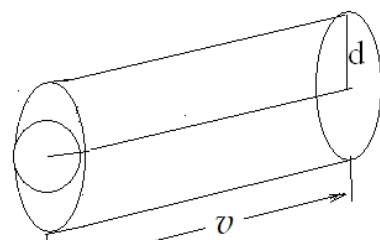


Рис. 6

времени молекула столкнется со всеми молекулами, центры которых лежат внутри цилиндра с высотой, равной  $\bar{v}$  и радиусом основания, равным  $d$  (рис. 6).

Полагая, что  $n$  – это число молекул в единице объема, то среднее число столкновений равно:

$$z = \pi d^2 n \bar{v}. \quad (30)$$

На самом деле, предположение, что в газе движется только одна молекула, а все остальные покоятся, неверно. Все молекулы двигаются, и возможность столкновения двух молекул зависит от их относительной скорости. Поэтому в формулу числа столкновений вместо средней арифметической скорости должна войти средняя относительная скорость молекул. Средняя относительная скорость, как показал Максвелл, равна:

$$\bar{v}_{\text{отн}} = \sqrt{2} \bar{v},$$

т.е. среднее число столкновений в  $\sqrt{2}$  раз больше:

$$z = \sqrt{2} \pi d^2 n \bar{v}. \quad (31)$$

С помощью формулы (29) находим среднюю длину свободного пробега

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad \text{или} \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n}. \quad (32)$$

Поскольку давление газа является однозначной функцией температуры  $p = nkT$ , то можно получить зависимость  $\lambda$  от  $p$

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}. \quad (33)$$

Из этой формулы следует, что

$$\lambda \cdot p = \text{Const}. \quad (34)$$

Эффективный диаметр молекул  $\sigma$ , а также средняя длина свободного пробега  $\lambda$  молекул зависят от температуры. В таблице 1 приведены значения  $\lambda$  молекул воздуха для комнатной температуры при разных давлениях

Таблица 1. Величина длины свободного пробега молекул воздуха для нескольких значений давления воздуха при комнатной температуре.

$p$ , мм.рт.ст.	760	1	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$
$\lambda$ , м	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,5	50

## ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Под явлениями переноса понимают явления перемещения импульса, энергии и массы вещества из одного слоя вещества в другой слой. Этим явлениям сопоставляются явления внутреннего трения, теплопроводности и диффузии. Экспериментально установлены законы для этих явлений.

1. Сила внутреннего трения:

$$F = \frac{dp}{dt} = \eta \frac{dv}{dx} \Delta S \text{ – закон Ньютона,}$$

где  $\eta$  – коэффициент внутреннего трения (вязкости),  $\frac{dv}{dx}$  – градиент скорости,  $\Delta S$

– площадь соприкосновения слоев вещества. Сила внутреннего трения направлена по касательной к поверхности соприкосновения слоев.

2. Количество тепла, перенесенного за единицу времени:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \chi \frac{dT}{dx} \Delta S \text{ – закон Фурье,}$$

где  $\chi$  – коэффициент теплопроводности,  $\frac{dT}{dx}$  – градиент температуры,  $\Delta S$  – площадь, перпендикулярная направлению переноса тепла.

3. Масса вещества, перенесенного за единицу времени через поверхность  $\Delta S$ :

$$\frac{dm}{dt} = D \frac{dc}{dx} \Delta S \text{ – закон Фика,}$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\frac{dc}{dx}$  – градиент концентрации вещества.



## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВ

Пусть между двумя параллельными стенками, перпендикулярными к оси  $x$  и имеющими температуры  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ) поддерживается постоянная разность температур. При этом через газ, находящийся между стенками, установится постоянный поток тепла с градиентом температуры  $\frac{dT}{dx}$ . Рассмотрим поток тепла через площадку  $\Delta S$ , на которой температура газа равна  $T$ . Хаотическое



движение молекул по всем направлениям заменяем их движением вдоль трех осей декартовой системы координат так, что вдоль оси  $x$  движется одна треть общего числа молекул. Из них одна половина движется слева направо другая половина справа налево. Очевидно, до площадки  $\Delta S$  достигают без столкновений, (т.е. без изменения направления движения) только те молекулы, которые отстоят от нее на расстоянии не далее длины свободного пробега молекул  $\lambda$  (рис. 7).

Через площадку  $\Delta S$  за единицу времени слева направо и справа налево проходит одинаковое число молекул, равное  $\frac{1}{6}n\bar{v}\Delta S$ . Температура на поверхности, расположенной на расстоянии  $\lambda$  от площадки  $\Delta S$  равна  $T + \frac{dT}{dx}\lambda$  и на такой же поверхности, расположенной справа –  $T - \frac{dT}{dx}\lambda$ . Энергия, которой обладают молекулы на

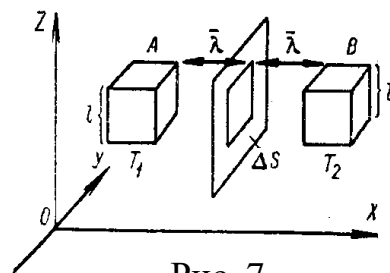


Рис. 7

той же поверхности, расположенной слева равна  $\frac{i}{2}k\left(T + \frac{dT}{dx}\lambda\right)$ , и на поверхности, расположенной справа  $\frac{i}{2}k\left(T - \frac{dT}{dx}\lambda\right)$ .

Количество теплоты, переносимое молекулами, движущимися слева направо  $Q_{12}$  и справа налево  $Q_{21}$  за время  $\Delta t$ , равно:

$$Q_{12} = \frac{1}{6}n\bar{v}\frac{i}{2}k\left(T + \frac{dT}{dx}\lambda\right)\Delta S, \quad Q_{21} = \frac{1}{6}n\bar{v}\frac{i}{2}k\left(T - \frac{dT}{dx}\lambda\right)\Delta S.$$

Общее количество тепла, переносимого через площадку равно:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{Q_{12} - Q_{21}}{\Delta t} = \frac{1}{3}n\bar{v}\lambda\frac{i}{2}k\frac{dT}{dx}\Delta S = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda c_v \rho \frac{dT}{dx}\Delta S, \quad (35)$$

где  $\frac{i}{2}kn = c_v\rho$ ,  $c_v$  – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме,  $\rho$  – плотность газа. Из сравнения (35) с законом Фурье на основе молекулярно-кинетической теории строения вещества находим выражение для коэффициента теплопроводности газа:

$$\chi = \frac{1}{3}c_v\rho\lambda\bar{v}. \quad (36)$$

## ВНУТРЕННЕ ТРЕНИЕ В ГАЗАХ

Способ расчета явления вязкости аналогичен расчету явления теплопроводности. Значения импульсов, перенесенных через площадку  $\Delta S$  слева направо  $p_1$  и справа налево  $p_2$  за время  $dt$ , могут быть записаны в виде:

$$p_1 = \frac{1}{6} n \bar{v} m_0 \left( \bar{v} + \frac{d\bar{v}}{dx} \lambda \right) \Delta S dt \quad \text{и} \quad p_2 = \frac{1}{6} n \bar{v} m_0 \left( \bar{v} - \frac{d\bar{v}}{dx} \lambda \right) \Delta S dt ,$$

и полный импульс  $dp$ , перенесенный через площадку за время  $dt$ , равен:

$$dp = F dt = p_1 - p_2 = \frac{1}{3} n \bar{v} m \lambda \frac{d\bar{v}}{dx} \Delta S dt ,$$

откуда находим выражение для силы внутреннего трения:

$$F = \frac{1}{3} n \bar{v} m \lambda \frac{d\bar{v}}{dx} \Delta S . \quad (37)$$

Из сравнения формулы (37) с законом Ньютона, находим (динамический) коэффициент вязкости газа:

$$\eta = \frac{1}{3} n m_0 \bar{v} \lambda \quad \text{или} \quad \eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda , \quad (38)$$

где  $\rho = nm$  – плотность газа.

## ДИФФУЗИЯ В ГАЗАХ

Диффузия в веществе обуславливается различием плотности числа частиц вдоль заданной оси, например,  $x$ . Количество частиц, перенесенных через площадку  $\Delta S$  слева направо  $N_1$  и справа налево  $N_2$  за единицу времени выражается в виде:

$$N_1 = \frac{1}{6} \bar{v} \left( n + \frac{dn}{dx} \lambda \right) \Delta S \quad \text{и} \quad N_2 = \frac{1}{6} \bar{v} \left( n - \frac{dn}{dx} \lambda \right) \Delta S .$$

Общее число частиц, перенесенных через площадку за единицу времени равно:

$$\Delta N = N_1 - N_2 = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda \frac{dn}{dx} \Delta S .$$

Умножая это выражение на массу одной частицы  $m_0$  и введя концентрацию вещества  $c = nm_0$ , находим массу перенесенного вещества

$$\Delta m = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda \frac{dc}{dx} \Delta S .$$

Из сравнения этой формулы с законом Фика, находим коэффициент диффузии молекул газа:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda . \quad (39)$$

## СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ПЕРЕНОСА

Теоретически полученные коэффициенты переноса

$$\chi = \frac{1}{3} c_v \rho \bar{v} \lambda, \quad \eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda \quad \text{и} \quad D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$$

можно выражать друг через друга как:

$$\eta = D\rho, \quad \chi = c_v \eta \quad \text{и} \quad \chi = c_v D\rho.$$

Подставив  $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$  и  $\rho = nm_0$  ( $m_0$  – масса молекулы газа) в формулу коэффициента вязкости, получаем:

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{m_0 \bar{v}}{\sqrt{2}\pi d^2}.$$

Видно, что коэффициент внутреннего трения газов не зависит от числа молекул в единице объема, т.е. от давления и плотности газа. Из формулы  $\chi = c_v \eta$  следует также, что и коэффициент теплопроводности  $\chi$  не зависит от давления. Это положение становится, однако, неверным для сильно разреженных газов, при котором длина свободного пробега молекул больше размеров сосуда, в котором находится газ. В этом случае молекулы газа летают от одной стенки до другой, не сталкиваясь друг с другом. Длина свободного пробега молекул становится величиной постоянной, не зависящей от давления, и формула для расчета  $\eta$  – неверной.

## **ЧИСЛО СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ**

1. Внутренняя энергия – это сумма всех видов энергии, заключенных в изолированном теле, т. е. энергия тела за исключением ее кинетической энергии движения и потенциальной энергии в поле внешних сил (например, энергия его движения вместе с сосудом и потенциальная энергия в поле земного тяготения).
2. Внутренняя энергия является однозначной функцией т.д. состояния системы. Это значит, что всякий раз, когда система оказывается в данном состоянии, внутренняя энергия принимает значение, присущее этому состоянию независимо от предшествующего состояния системы. Отсюда следует, что при переходе системы из одного состояния в другое, изменение внутренней энергии равно разности энергий начального и конечного состояний системы, независимо от процесса, приводящего к этому переходу, и от пути перехода.

Для расчета внутренней энергии газа воспользуемся понятием числа степеней свободы молекулы. Под числом степеней свободы механической системы подразумевается наименьшее число независимых координат, полностью определяющих ее положение в пространстве. В первом приближении молекула газа аппроксимируется материальной точкой, обладающей тремя степенями свободы поступательного движения. Однако такое приближение оказывается справедливым только для одноатомных молекул, для которых из-за малости их момента инерции энергией вращательного движения пренебрегают.

Многоатомные молекулы в терминах классической механики принято рассматривать как совокупность жестко связанных материальных точек.

Например, двухатомная молекула состоит из двух материальных точек. Такая молекула обладает тремя степенями свободы поступательного движения ее центра масс и двумя степенями свободы вращательного движения вокруг двух осей, перпендикулярных линии связи атомов. Вращение молекулы вокруг третьей оси, оси молекулы, не учитывается ввиду чрезвычайной малости энергии вращательного движения вокруг этой оси. Следовательно, жесткая двухатомная молекула обладает пятью степенями свободы ( $i = 5$ ). Трехатомная нелинейная молекула с жесткими валентными связями имеет шесть степеней свободы ( $i = 6$ ): три поступательные степени свободы центра масс и три вращательные степени свободы относительно трех взаимно перпендикулярных пространственных осей, проходящих через центр масс (рис. 8).

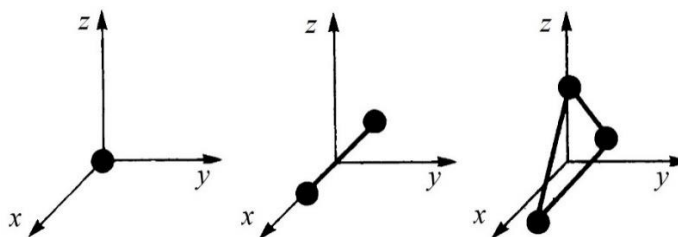


Рис. 8

Однако, в действительности, связи между атомами в молекуле не являются жесткими, и атомы совершают колебания около положений устойчивого равновесия. Поэтому в реальных молекулах следует учитывать также степени свободы колебательного движения атомов в молекулах. В классическую статистическую физику Больцман ввел теорему, согласно которой на каждую поступательную и вращательную степень свободы приходится одинаковая средняя энергия  $\bar{\omega}_1 = \frac{1}{2}kT$ , а на каждую колебательную степень свободы приходится энергия  $kT$ , т. е. в два раза большая энергия, так как колеблющаяся частица обладает как кинетической, так и потенциальной энергией, причем их средние значения одинаковые. С учетом всех степеней свободы молекулы, формула средней энергии молекулы имеет вид:

$$\bar{\omega} = \frac{i}{2}kT, \quad (40)$$

где  $i$  – сумма чисел поступательных, вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}. \quad (41)$$

В идеальном газе потенциальная энергия взаимодействия молекул равна нулю, поэтому внутренняя энергия идеального газа складывается только из кинетических энергий движения молекул. Внутренняя энергия одного моля газа складывается из энергий  $N_A$  молекул:

$$U_m = \frac{i}{2}kTN_A = \frac{i}{2}RT. \quad (42)$$

Внутренняя энергия любой массы газа запишется как:

$$U = \frac{m}{M} \cdot \frac{i}{2} k T N_A = \nu \frac{i}{2} R T. \quad (43)$$

## ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Внутренняя энергия тела может изменяться в результате двух различных процессов – совершения телом или над ним работы  $A'$  и теплообмена с окружающей средой  $Q$ . Совершение телом работы сопровождается перемещением внешних тел, действующих на тело. Например, при работе расширения газа перемещается поршень. Сообщение телу тепла не связано с перемещением тел. В этом случае изменение внутренней энергии обусловлено тем, что энергия молекул более нагретого тела передается молекулам менее нагретого тела. Этот процесс называется теплопередачей.

Таким образом, приращение внутренней энергии тела может быть выражено общей формулой:

$$U_2 - U_1 = \Delta Q + \Delta A'. \quad (44)$$

В случае, если не внешние тела совершают работу  $\Delta A'$  над данным телом, а тело само совершает работу  $\Delta A$  над внешними телами, то  $\Delta A' = -\Delta A$  и выражение (44) удобно переписать в виде:

$$\Delta Q = U_2 - U_1 + \Delta A. \quad (45)$$

Выражение (45) в дифференциальной форме принимает вид:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (46)$$

Формулы (44) – (46) отражают главный закон физики для тепловых явлений, который называется *первым началом термодинамики*. Этот закон есть не что иное, как закон сохранения и взаимного превращения механической и тепловой энергии. В последнем выражении  $dU$  является полным дифференциалом, эта величина не зависит от способа перехода между состояниями, а  $\delta A$  и  $\delta Q$  не являются таковыми. Они зависят от вида процесса, совершаемого над телом, т.е. являются функцией процесса. Поэтому их изменение не выражено в дифференциальной форме. Если система, совершающая работу, периодически возвращается в исходное состояние, то ее внутренняя энергия не изменяется  $\Delta U = 0$ , и из первого начала термодинамики следует, что  $\Delta Q = \Delta A$ . Это означает, что при любом т.д. процессе невозможно получить работу больше, чем затраченное количество теплоты. Создание периодически действующей машины, которая совершала бы работу, бóльшую, чем переданная извне энергия, невозможно, т.е. вечный двигатель первого рода не существует.

## РАБОТА ГАЗА ПРИ РАСШИРЕНИИ (СЖАТИИ) ГАЗА

Взаимодействие газа с соприкасающимися с ним телами можно характеризовать давлением  $p$ . Пусть газ заключен в цилиндрический сосуд, закрытый скользящим поршнем площадью  $S$  (рис. 9). Если газ начнет расширяться, поршень будет перемещаться, и газ над поршнем совершит работу  $\delta A = F \cdot dh$ , где  $F$  – сила давления, действующая на поршень,  $dh$  – перемещение поршня. Но сила давления равна  $F = p \cdot S$ , откуда  $\delta A = p \cdot S \cdot dh$ . Но  $S \cdot dh = dV$ , где  $dV$  – бесконечно малое изменение объема газа. Таким образом, элементарная работа расширения выражается формулой:

$$\delta A = p dV. \quad (47)$$

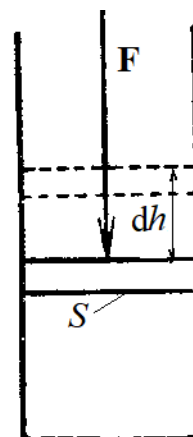


Рис. 9

Работа, совершаемая при изменении объема на конечную величину, рассчитывается интегрированием:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (48)$$

При постоянном давлении -

$$A_{12} = p(V_2 - V_1). \quad (49)$$

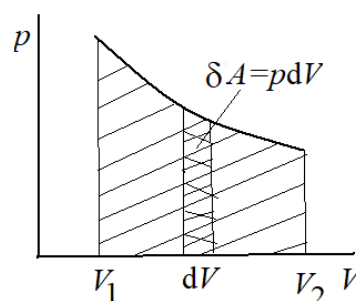


Рис. 10

На рис. 10 показан график зависимости давления газа  $p$  от объема  $V$ . Работа газа численно равна площади заштрихованной части графика. Исходя из выше изложенного, следует, что применительно к идеальному газу формула первого начала т.д. может быть представлена в виде:

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (50)$$

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

При нагревании тела его температура повышается. Теплоемкостью тела называется количество теплоты, необходимое для увеличения его температуры на 1 К и обозначается  $c$ . Удельная теплоемкость вещества  $c_{уд}$  – это количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К:

$$c = \frac{\delta Q}{dT} (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}), \quad c_{уд} = \frac{c}{m} = \frac{\delta Q}{m dT} (\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}).$$

Молярная теплоемкость вещества  $C_M$  – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля вещества на 1 К:

$$C_M = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{M}{m} \frac{\delta Q}{dT} (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}). \quad (51)$$

Из сравнения этих формул находим связь между молярной и удельной теплоемкостями вещества

$$C_M \equiv C = M \cdot c_{уд}. \quad (52)$$

Теплоемкость зависит от условий передачи тепла и совершения работы, т.е. является функцией процесса. Используя понятие теплоёмкости, представим первое начало термодинамики для одного моля газа в виде:

$$CdT = dU + p dV. \quad (53)$$

Если процесс происходит при постоянном объеме  $V = \text{Const}$ , то с учетом, что внутренняя энергия не зависит от объема, из этой формулы следует:

$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT}. \quad (54)$$

Так как  $U = \frac{i}{2} kTN_A = \frac{i}{2} RT$ , то  $dU = \frac{i}{2} R dT$  и  $C_V = \frac{i}{2} R$ . (55)

Для изобарного процесса  $p = \text{Const}$ , из (53) имеем:

$$C_p = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT}.$$

Первое слагаемое в этом выражении равно  $C_V$ . Дифференцируя уравнение Клапейрона-Менделеева  $pV = RT$  при  $p = \text{Const}$ , получаем  $\frac{dV}{dT} = \frac{R}{p}$ , и затем формулу Майера:

$$C_p = C_V + R. \quad (56)$$

Воспользовавшись формулой (55) находим зависимость  $C_p$  от числа степеней свободы молекул

$$C_p = \frac{i}{2} R + R \text{ или } C_p = \frac{i+2}{2} R. \quad (57)$$

Отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме определяется числом степеней свободы  $i$ :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}. \quad (58)$$

Из формул (55) и (57) следует, что молярные теплоемкости зависят только от числа степеней свободы молекул и не изменяются с изменением температуры газа. Однако это утверждение весьма приближенно и относится только к одноатомным газам. Количество степеней свободы и теплоемкости многоатомных газов зависят от температуры. На рис. 11 показан график примерного хода зависимости теплоемкости  $C_V$  двухатомного водорода (дейтерия) от температуры.

При низких температурах теплоемкость водорода равна  $\frac{3}{2}R$ , т.е. молекула водорода имеет три степени свободы ( $i = 3$ ), и проявляются только поступательные степени свободы, и вращательные степени свободы “заморожены”. При средних температурах теплоемкость водорода равна  $\frac{5}{2}R$ , т.е. молекула водорода имеет

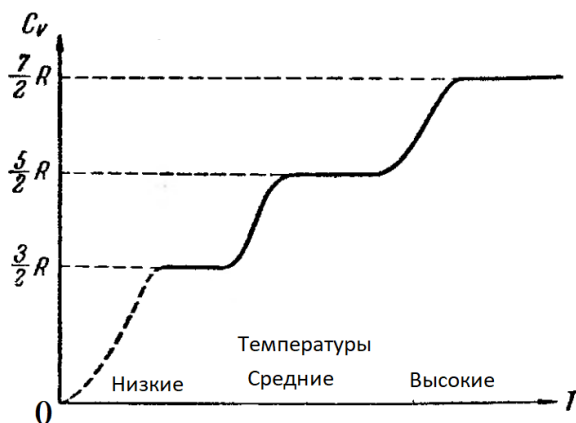


Рис. 11

пять степеней свободы ( $i = 5$ ). Добавочно к поступательным степеням свободы возбуждаются вращательные степени свободы. При высоких температурах число степеней водорода уже равно  $i = 7$ . Это означает, что при высоких температурах к 3 поступательным и 2 вращательным степеням свободы двухатомной молекулы добавляется 1 колебательная степень свободы.

Рассмотренный температурный ход теплоемкости хорошо объясняется квантовой теорией теплоемкости. Скачки в изменении теплоемкости свидетельствуют о квантовании энергии вращательного и колебательного движений молекул. Если энергии теплового движения молекул недостаточно для возбуждения вращательной и колебательной степеней свободы молекул, то они не проявляются в теплоемкости.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ К ИЗОПРОЦЕССАМ В ГАЗАХ

Состояние газа определяется тремя параметрами, например, температурой  $T$ , объемом  $V$  и давлением  $p$ . Среди равновесных процессов, происходящих в т.д. системах, существуют, так называемые, изопроцессы, при которых один из основных параметров состояния системы сохраняется постоянным. Так, если объем не меняется, т.е.  $V = \text{Const}$ , то процесс – изохорный или изохорический, при  $T = \text{Const}$ , он – изотермический, и изобарный или изобарический, если  $p = \text{Const}$ . Рассмотрим основные свойства изопроцессов:

### 1. Изохорный (изохорический) процесс.

На рис. 12 показана диаграмма изохорного процесса в переменных  $p$  и  $V$ . Работа, совершаемая при изохорном процессе равна нулю:  $\delta A = p dV = 0$ .

В соответствии с первым началом т.д. следует, что вся теплота, сообщаемая идеальному газу, идет на увеличение его внутренней энергии:

$$\delta Q = dU \quad \text{или} \quad \delta Q = dU = \frac{m}{M} C_V dT. \quad (59)$$



## 2. Изобарный (изобарический) процесс.

На рис. 12 показана диаграмма изобарного процесса на осях  $p$  и  $V$ . Работа, совершаемая при изобарном процессе равна:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1), \quad (60)$$

и изображается площадью заштрихованного прямоугольника. Пользуясь уравнением Клапейрона-Менделеева  $pV = \frac{m}{M}RT$  формулу работы можно выразить через разность температур:

$$A = \frac{m}{M}R(T_2 - T_1). \quad (61)$$

При сообщении газу количества теплоты  $\delta Q$  в изобарном процессе получаем:

$$\delta Q = \frac{m}{M}C_p dT = \frac{m}{M}C_v dT + \frac{m}{M}RdT,$$

и его внутренняя энергия увеличивается на величину:  $dU = \frac{m}{M}C_v dT,$

и газ совершает работу:  $\delta A = \frac{m}{M}RdT.$

## 3. Изотермический процесс.

На рис.13 показана диаграмма изотермического процесса в переменных  $p$  и  $V$ . Уравнение изотермического процесса  $pV = \text{Const}$ . Работу, совершаемую газом при изотермическом процессе, находим по формуле  $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ :

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M}RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{M}RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M}RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (62)$$

При изотермическом процессе внутренняя энергия газа не меняется:

$$dU = \frac{m}{M}C_v dT = 0,$$

и все тепло, сообщаемое газу, превращается в работу:

$$\delta Q = \delta A.$$

## АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Адиабатическим процессом называется процесс, происходящий без теплообмена с окружающей средой. Такой процесс может быть осуществлен в

теплоизолированных системах или при очень быстром протекании процесса. Теплообмен не происходит между газом и окружающей средой. Примером адиабатического процесса является распространение звука – из-за большой скорости распространения волны теплообмен не успевает происходить между волной и средой.

При этом процессе, т.к.  $\delta Q = dU + \delta A = 0$ , имеем:

$$\delta A = -dU, \quad (63)$$

т.е. работа совершается за счет убыли внутренней энергии системы.

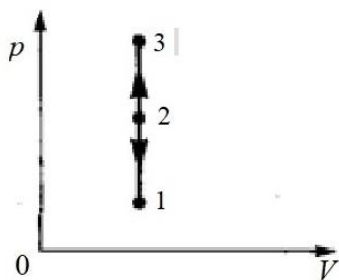


Рис. 12

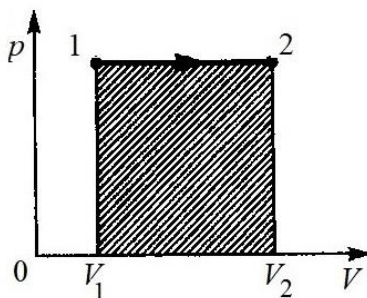


Рис. 13

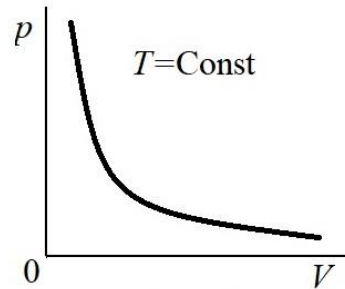


Рис. 14

Запишем уравнение адиабатического процесса (63) в виде:

$$pdV = -\frac{m}{M}C_V dT. \quad (*)$$

Продифференцируем уравнение Клапейрона-Менделеева  $pV = \frac{m}{M}RT$ :

$$pdV + Vdp = \frac{m}{M}RdT. \quad (**)$$

Поделив левые и правые части выражений (\*\*\*) и (\*) друг на друга и, осуществляя замену  $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$ , получим:

$$\frac{pdV + Vdp}{pdV} = -\frac{R}{C_V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V} = -\frac{C_p}{C_V} + C_V = 1 - \gamma.$$

Из последнего выражения следует соотношение:  $\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$  и, наконец, уравнение адиабатического процесса в переменных  $p$  и  $V$ :

$$\boxed{pV^\gamma = \text{Const}}. \quad (64)$$

где  $\gamma$  – показатель адиабаты или коэффициент Пуассона. С помощью уравнения Клапейрона-Менделеева уравнение адиабатического процесса может быть представлено также в виде:

$$\boxed{T V^{\gamma-1} = \text{Const}} \quad (65)$$

и/или

$$\boxed{T^{\gamma} p^{1-\gamma} = \text{Const}}. \quad (66)$$

На рис. 15 представлены сравнительные графики адиабатического ( $pV^{\gamma} = \text{Const}$ ) и изотермического ( $pV = \text{Const}$ ) процессов. Оба графика – ниспадающие, но отличаются по крутизне: адиабата – более крутая, нежели изотерма, т.к.  $\gamma > 1$ . Это объясняется тем, что изменение давления при адиабатическом процессе вызвано не только изменением объема, но и изменением температуры. Работу, совершаемую при адиабатическом процессе,

можно найти из выражения (63):  $\delta A = -\frac{m}{M} C_V dT$ . Интегрируя это выражение, получим:

$$A = -\frac{m}{M} C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2). \quad (67)$$

Это выражение можно преобразовать к виду:

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \frac{m}{M} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (68)$$

## КРУГОВЫЕ ПРОЦЕССЫ

Круговым процессом или циклом называется такой процесс, при котором термодинамическая система после ряда последовательных преобразований вновь возвращается в исходное состояние (рис.16). Круговые процессы лежат в основе действия всех тепловых двигателей.

Рассмотрим работу при круговом процессе на примере диаграммного графика зависимости  $p$  от  $V$ . Разобьем круговой процесс на два последовательных процесса: процесс расширения  $1a2$  (работа, выполненная при расширении  $A_1$  равна площади фигуры  $1a2V_2V_11$ ) и процесс сжатия  $2b1$  (работа сжатия  $A_2$  равна площади фигуры  $2b1V_1V_22$ ), причем  $A_1 > A_2$ . Видно, что работа за цикл  $A = A_1 - A_2$  равна площади, заключенной между кривыми  $a$  и  $b$ . В рассмотренном круговом процессе работа – положительная и цикл называется прямым циклом. Если процесс протекает в обратном направлении, то цикл называется обратным циклом, и работа в обратном цикле будет отрицательной.

Применим первое начало термодинамики  $\delta Q = dU + \delta A$  к круговому процессу. Система в круговом процессе возвращается в исходное состояние, поэтому  $dU = 0$ . Значит, количество теплоты, использованное за цикл равно выполненной работе  $\delta Q = \delta A$ . В прямом процессе  $\delta Q > 0$  и  $\delta A < 0$ , значит, газ сам совершает работу за счет полученного количества теплоты. В обратном процессе работа совершается над газом и от газа отводится эквивалентное количество теплоты. Первая машина называется тепловой машиной, вторая – холодильной машиной.

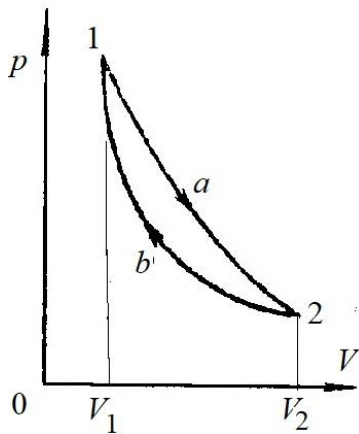


Рис. 15

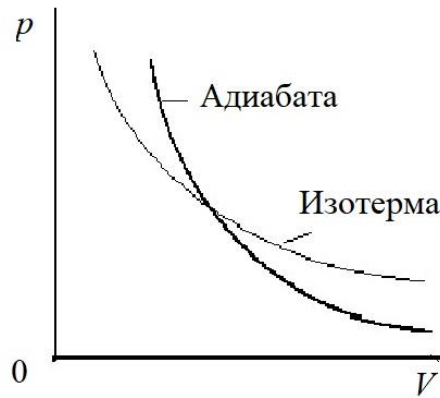


Рис. 16

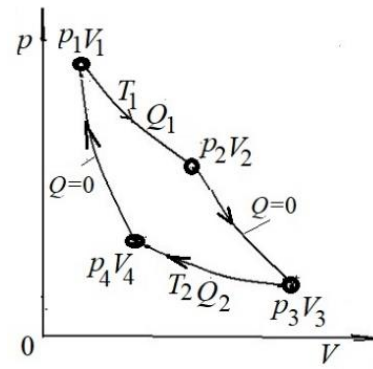


Рис. 17

### ЦИКЛ КАРНО

Французский ученый Сади Карно (1796-1832) теоретически исследовал наиболее экономичный цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (рис. 17). При изотермическом процессе внутренняя энергия газа не изменяется, поэтому количество теплоты, полученное от нагревателя равно работе расширения газа из состояния 1 в состояние 2:

$$A_{12} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1.$$

При адиабатическом расширении 2-3 теплообмен с окружающей средой отсутствует, и работа расширения равна изменению внутренней энергии газа:

$$A_{23} = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1).$$

Работа, совершаемая при изотермическом сжатии 3-4:

$$A_{34} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2.$$

Работа адиабатического сжатия 4-1:

$$A_{41} = \frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2) = -A_{23}.$$

Работа, совершаемая при круговом процессе, равна:

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Докажем, что  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ . В самом деле,

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}.$$

Поделив одно уравнение на другое, получим:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4},$$

Отсюда:

$$A = \frac{m}{M} R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Очевидно, что при круговом процессе работа, совершаемая газом за цикл, меньше энергии, полученной от нагревателя. Часть энергии передается холодильнику. Коэффициент полезного действия цикла равен:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (69)$$

Заменяя  $Q_1$  и  $Q_2$  вышеприведенными выражениями, получаем выражение термического коэффициента полезного действия идеальной тепловой машины:

$$\boxed{\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}}. \quad (70)$$

Вывод: к.п.д. идеальной машины, работающей по циклу Карно, зависит только от температур нагревателя и холодильника.

Поскольку  $T_1 - T_2 \leq T_1$ , то  $0 \leq \eta \leq 1$ .



## ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Обратимым называется такой процесс, который может быть проведен в обратном порядке так, что система пройдет через те же состояния, что и в прямом процессе, причем какие-либо изменения в окружающей среде при возвращении в исходное состояние не остаются. Всякий процесс, не удовлетворяющий этим условиям, является необратимым.

Примером обратимого процесса является гармоническое колебательное движение, необратимого процесса – затухающие колебания. Процесс теплопередачи тоже является необратимым процессом. Необратимым процессом является расширение газа в пустоту. Необратимые процессы протекают только в одном направлении. Чтобы необратимые процессы могли идти в обратном направлении, необходим какой-либо компенсирующий

процесс. Например, необходимо периодически восполнять убыль энергии колебаний при затухающих колебаниях, что обычно осуществляется в часах за счет энергии поднятого груза или сжатой пружины. Путем совершения работы можно передавать тепло от холодного тела нагретому телу. Все реальные процессы необратимы.

## ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики представляет собой применение закона сохранения энергии к тепловым процессам. Однако этот закон не позволяет установить направление протекания процессов. Например, от холодного тела можно взять какое-то количество теплоты и передать его более нагретому телу, но для осуществления такого процесса внешние тела должны совершить работу. Закон сохранения энергии в таком случае соблюдается. В природе передача тепла от холодного тела к горячему самопроизвольно не осуществляется, для этого нужно совершить работу. Так, например, в тепловых машинах рабочему телу передается от нагревателя количество тепла  $Q_1$ , рабочее тело совершает работу  $A$ , и часть тепла  $Q_2$  передается холодильнику. Очевидно, такая машина будет тем выгоднее, чем большая часть полученного от нагревателя тепла будет превращена в полезную работу, т.е. чем ближе ее коэффициент полезного действия  $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$  к единице, в пределе КПД был бы равен:  $\eta = 1$ . Для такой

тепловой машины не требовался бы холодильник. Он мог бы работать за счет охлаждения любых окружающих тел, например, за счет охлаждения океанов. Прибор такого вида называют вечным двигателем второго рода. Однако все попытки построить такую машину терпели неудачу.

Обобщая результаты попыток построения такой машины, Кельвин выдвинул формулировку второго начала термодинамики как принцип невозможности такого кругового процесса, единственным результатом которого является превращение теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу. Клаузиус сформулировал второе начало термодинамики как принцип невозможности такого кругового процесса, единственным результатом которого является передача тепла от холодного тела к более нагретому. Из формулировки Клаузиуса следует, что невозможно отобрать теплоту от менее нагретого тела и передать ее более нагретому телу, не совершив для этого работу. Нетрудно показать, эти формулировки эквивалентны друг другу. Из отрицания первой формулировки следует отрицание второй формулировки.

## ПРИВЕДЕННОЕ КОЛИЧЕСТВО ТЕПЛА

Карно показал, что коэффициенты полезного действия (КПД) всех обратимых машин, работающих между одинаковыми нагревателями и одинаковыми холодильниками, – одинаковые и не зависят от рабочего вещества. КПД необратимой машины всегда меньше, чем КПД обратимой

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \frac{-Q_2}{Q_1} \leq \frac{-T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}.$$

Знаки равенства относятся к обратимым процессам и неравенства – к необратимым. Отсюда имеем:

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1} \quad \text{или} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0.$$

Если считать, что тепло от холодильника принимается, а не отдается холодильнику, то следует выражение – неравенство Клаузиуса:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0,$$

Отношение  $Q/T$  называется приведенным количеством теплоты. Знак равенства относится к обратимым процессам, знак неравенства – к необратимым.

Если система в ходе цикла вступает в теплообмен не с двумя, а с  $N$  телами, причем от тела с температурой  $T_i$  получает количество тепла  $Q_i$  (которое может быть, как положительным, так и отрицательным), естественно, что должно выполняться условие: сумма всех приведенных количеств тепла не может быть

больше нуля

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0.$$

Более строгая запись неравенства Клаузиуса – это его дифференциальная форма:

$$\oint_L \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

## ЭНТРОПИЯ

Сумму приведенных количеств тепла можно образовать не только для круговых, но и для любых обратимых переходов из одного состояния в другое.

Рассмотрим обратимый цикл  $L = 1a2b1$  (рис. 16). Интеграл  $\oint_L \frac{\delta Q}{T}$  представим в

виде:

$$\oint_L \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_a + \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b = 0. \quad (71)$$

Учитывая обратимость процесса, можно записать:

$$\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_a = - \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b.$$

Таким образом, мы пришли к весьма важному выводу: сумма приведенных количеств тепла, полученных системой при обратимом переходе из одного

(начального) состояния в другое (конечное), не зависит от пути, по которому совершается переход, и, следовательно, зависит только от начального и конечного состояний. Независимость интеграла типа  $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$  от пути обратимого перехода между двумя заданными состояниями означает, что этот интеграл выражает некоторую функцию состояния тела, которую Клаузиус назвал энтропией и обозначил буквой  $S$ . Тогда, изменение энтропии равно:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}). \quad (72)$$

Каждое состояние тела характеризуется определенным значением энтропии подобно тому, как оно характеризуется значением внутренней энергии. Энтропия, как и внутренняя энергия, является полным дифференциалом.

Согласно (71) изменение энтропии при обратимом круговом процессе равно нулю:

$$S_2 - S_1 = \oint_L \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (73)$$

### ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПРИ НЕОБРАТИМОМ ПРОЦЕССЕ

Рассмотрим в замкнутой системе цикл  $1a2b1$  (рис. 18), часть которой, например,  $1a2$  необратима, она осуществляется неравновесным процессом, часть  $1b2$  обратима (равновесный процесс). Тогда,

$$\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{необр}} + \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} < 0$$

или 
$$\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{необр}} < - \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}$$

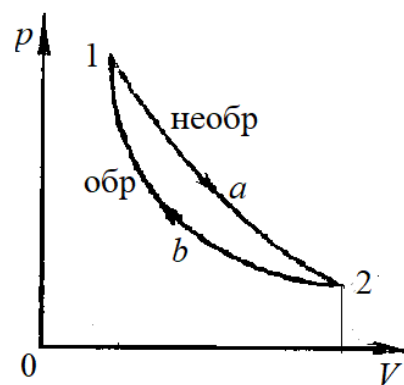


Рис. 18

Интеграл в правой части неравенства равен изменению энтропии между состояниями 1 и 2, т.е.

$$\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{необр}} < (S_2 - S_1).$$

Для бесконечно малого необратимого процесса имеем:  $\frac{\delta Q}{T} < dS$ .

Для бесконечно малого обратимого процесса получаем:  $\frac{\delta Q}{T} = dS$ .

Обобщая последние выражения для обоих процессов, имеем:  $\frac{\delta Q}{T} \leq dS$ .



Знак равенства относится к обратимым процессам и знак неравенства – к необратимым процессам.

Принимая во внимание выражение первого начала т.д.  $\delta Q = dU + pdV$ , получим символическое выражение **основного уравнения термодинамики для обратимых процессов**:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}.$$

Следует отметить, что полученные выражения изменения энтропии относятся только к процессам, происходящим в замкнутых системах, т.е. к системам, которые не обмениваются теплом с внешней средой. Если теплообмен с внешней средой происходит, то энтропия системы может вести себя различным образом. Энтропия замкнутой системы может оставаться постоянной (при обратимых процессах), либо возрастать (при необратимых процессах), указывая тем самым на степень равновесности протекающего процесса. Используя понятие энтропии, второе начало термодинамики можно сформулировать как закон возрастания энтропии замкнутой системы при необратимых процессах: **всякий необратимый процесс в замкнутой системе приводит к возрастанию энтропии системы.**

Понятию энтропии Больцман придал более «глубокий», статистический смысл. Он ввел понятие термодинамической вероятности  $W$  *состояния* системы – число микросостояний в системе, осуществляющих данное макросостояние системы. Термодинамическая вероятность отличается от ее математического определения – она больше единицы. По Больцману термодинамическая вероятность и энтропия связаны соотношением:

$$S = k \ln W.$$

Значит, энтропия рассматривается здесь как мера вероятности состояния системы. Формула Больцмана дает статистическое толкование энтропии системы как меры ее неупорядоченности. Чем больше число микросостояний, тем в большей степени не упорядочена система. Равновесное состояние – это наиболее вероятное состояние и число микросостояний – максимальное. Если замкнутая система состоит из нескольких подсистем, то энтропия системы равна сумме их энтропий, т.е. энтропия – аддитивная величина.

Все реальные процессы – необратимые. Отсюда можно утверждать, что реальные процессы ведут к увеличению энтропии. Все выше сказанное относится к системам, состоящим из большого числа частиц. Это утверждение может нарушиться в системах с малым числом частиц из-за флуктуаций вероятности состояний.

Пусть система (идеальный газ) осуществляет равновесный переход из состояния 1 в состояние 2. Тогда, применяя первое начало термодинамики, можно записать:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}.$$

Используя выражения

$$dU = \frac{m}{M} C_V dT \quad \text{и} \quad \delta A = p dV = \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V},$$

рассмотрим изменение энтропии идеального газа:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \frac{m}{M} C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \frac{m}{M} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}.$$

Интегрируя, получим:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \frac{m}{M} \left( C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right).$$

Изменение энтропии идеального газа зависит от вида процесса. Например, для *адиабатического* процесса  $\delta Q = 0$  и  $\Delta S = 0$ , поэтому  $S = \text{Const}$ , т.е. при адиабатическом процессе энтропия газа не изменяется.

При *изотермическом* процессе  $T_1 = T_2$  и  $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}$ ,

При *изохорном* процессе  $V_1 = V_2$  и  $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \frac{m}{M} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$ .

## РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ, ОТКЛОНЕНИЕ СВОЙСТВ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ ОТ ИДЕАЛЬНОСТИ

Уравнением состояния идеальных газов является уравнение Клапейрона-Менделеева:

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

Однако реальные газы этому уравнению подчиняются лишь приближенно. Их поведение следует этому уравнению при низких давлениях и высоких температурах. При высоких давлениях наблюдаются значительные отклонения от этого закона. Например, произведение  $pV$  при  $p = 1000$  атм приблизительно в два раза превышает  $pV$  при давлении  $p = 1$  атм.

Отклонение от идеальности объясняется так. При получении уравнения состояния идеальных газов считалось, что молекулы не обладают размерами, собственным объемом и не взаимодействуют между собой. На самом деле, это не справедливо. Приведем расчеты.

Радиус молекул большинства газов составляет порядка  $r = 1 \text{ \AA} = 10^{-10}$  м, следовательно, объем молекулы – порядка  $V_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot 10^{-30} \approx 4 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ . В одном кубическом метре газа при нормальных условиях содержится  $2,68 \cdot 10^{25}$  молекул, следовательно, собственный объем всех молекул в  $1 \text{ м}^3$  при нормальных условиях будет порядка  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ , т. е. около 0,0001 от объема, занятого газом.

Согласно уравнению состояния идеального газа, если при неизменной температуре давление увеличить до 5000 атм, то объем газа уменьшится в 5000 раз, т.е. плотность газа возрастет 5000 раз и собственный объем молекул, заключенных в 1 м<sup>3</sup> составил бы  $10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^3 \approx 0,5$  м<sup>3</sup>. Таким образом, на долю самих молекул приходилась бы половина всего объема газа. Естественно, при таких условиях закон Бойля–Мариотта  $pV = \text{Const}$  не будет выполняться.

Как это было отмечено, свойства газов зависят от межмолекулярного взаимодействия. Установлено, что силы межмолекулярного взаимодействия действуют на расстояниях не более  $10^{-9}$  м и проявляются как силы притяжения, так и силы отталкивания. На рис. 19а показаны качественные зависимости сил отталкивания  $F_0$  и сил притяжения  $F_{\Pi}$  от расстояния между атомами-молекулами и на рис. 19b – их результирующая  $F$ . Силы отталкивания – положительные, силы притяжения – отрицательные. На расстоянии  $r = r_0$  результирующая сила равна нулю, т. е. на этом расстоянии силы притяжения и отталкивания уравновешивают друг друга. При  $r > r_0$  преобладают силы притяжения, отрицательные силы, при  $r < r_0$  – силы отталкивания, положительные силы. На рис. 20 показана зависимость потенциальной энергии взаимодействия молекул  $W_p$  от расстояния. На больших расстояниях  $r \gg r_0$  межмолекулярные силы почти не действуют, и потенциальная энергия взаимодействия близка к нулю.

При сближении молекул появляются силы притяжения, которым соответствует отрицательная по знаку потенциальная энергия взаимодействия молекул. По мере сближения, потенциальная энергия взаимодействия уменьшается, достигая минимума при  $r = r_0$ . При  $r < r_0$  силы отталкивания возрастают. Потенциальная энергия взаимодействия становится положительной и резко возрастает.

Критерием различных агрегатных состояний вещества является соотношение между величинами минимального значения потенциальной энергии взаимодействия молекул  $(W_p)_{\text{мин}}$  и энергией теплового движения молекул  $kT$ .

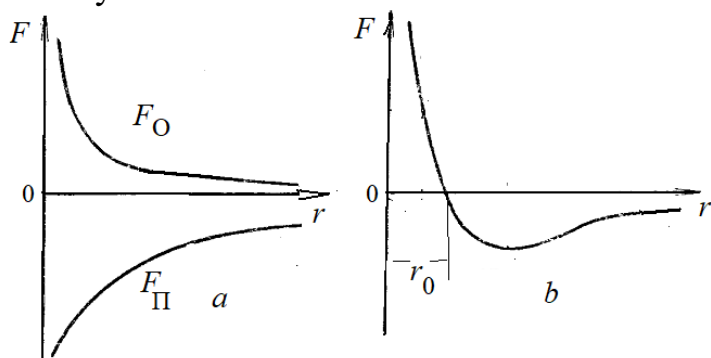


Рис.19

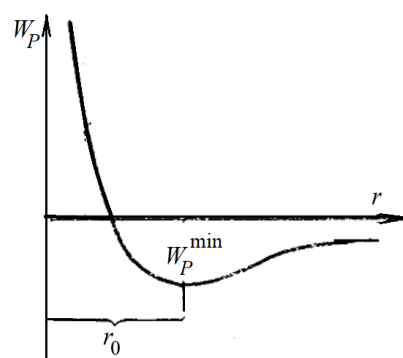


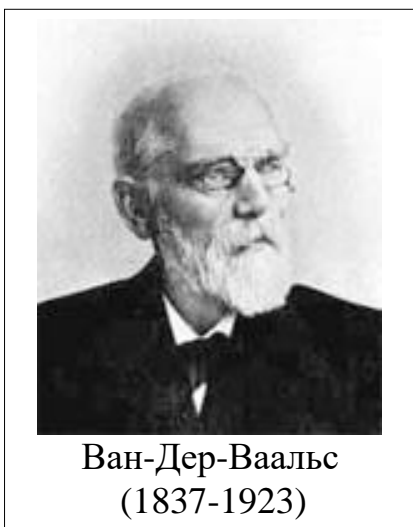
Рис. 20

Если  $(W_p)_{\text{мин}} \ll kT$  вещество находится в состоянии газа. Кинетическая энергия теплового движения молекул не дает молекулам прицепиться друг к другу, и они разлетаются, не образуя молекулярные комплексы. Если

$(W_p)_{\text{мин}} \gg kT$ , то вещество находится в твердом состоянии, кинетической энергии теплового движения недостаточно, чтобы разорвать образовавшиеся связи между молекулами. Если  $(W_p)_{\text{мин}} \approx kT$  вещество находится в жидком состоянии, молекулы имеют возможность перемещаться в пространстве, не отдаляясь на значительные расстояния.

### УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Для описания т.д. состояния реальных газов было предложено много уравнений. Среди них наиболее распространенным является уравнение Ван-дер-Ваальса, в котором, чтобы учесть роль собственного объема молекул и межмолекулярных взаимодействий на основные т.д. параметры, в уравнение



Клапейрона-Менделеева были введены поправки, поправки Ван-дер-Ваальса.

Ввиду наличия собственного объема молекул, объем, предоставленный молекулам для движения, оказывается меньше объема сосуда, в котором находится газ. Свободный объем, в котором могут двигаться молекулы одного моля газа, будет равен  $V_M - b$ , где  $b$  – объем, занимаемый самими молекулами. Поправка  $b$  приблизительно равна учетверенному собственному объему молекул. Дело в том, что центры двух молекул не могут приблизиться друг к другу на расстояние меньше, чем эффективный диаметр молекул  $d$ . Это значит,

что для центров обеих молекул недоступен сферический объем  $V'$  радиуса  $d$ .

Этот объем в  $\frac{V'}{V_M} = \frac{(4/3)\pi d^3}{(4/3)\pi r^3} = 8$  раз больше собственного объема молекулы газа.

На долю одной молекулы приходится объем в два раза меньший, т.е.  $V = 4V_M$ .

Силы притяжения между молекулами приводят к появлению дополнительного давления, которое получило название внутреннего давления. Согласно Ван-дер-Ваальсу, это давление пропорционально квадрату числовой плотности молекул, которая, в свою очередь, обратно пропорциональна объему.

Поэтому добавочное давление выражается в виде  $p' = \frac{a}{V}$ . С учетом этих

поправок уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа записывается в виде:

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (74)$$

Для произвольного количества газа  $\nu = \frac{m}{M}$  объемом  $V_m = \nu V$  уравнение (74)

принимает вид: 
$$\left(p + \frac{v^2 a}{V_m^2}\right)(V_m - vb) = vRT \quad (75)$$

или 
$$\left(p + \frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V_m^2}\right)\left(V_m - \frac{m}{M} b\right) = \frac{m}{M} RT. \quad (76)$$

Величины  $a$  и  $b$  называются поправками Ван-дер-Ваальса.

### ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

На рис. 21 показаны изотермы Ван-дер-Ваальса для ряда температур. Изотермы имеют различные формы. При высоких температурах ( $T > T_K$ ) изотермы реального газа подобны изотермам идеального газа с некоторым искажением формы. На изотерме, соответствующей температуре  $T_K$ , имеется точка перегиба, обозначенная буквой К. Эта изотерма называется критической изотермой. Точка перегиба К называется критической точкой, в этой точке производная равна нулю:  $\frac{dp}{dV} = 0$ . Соответствующие этой точке температура  $T_K$ ,

объем  $V_K$  и давление  $p_K$ , называются критическими параметрами, состояние вещества, соответствующее критической точке, называется критическим состоянием. При температурах ниже критической ( $T < T_K$ ) изотермы имеют волнообразный участок. Стремясь разобраться в характере изотерм при  $T < T_K$ , приведем уравнение Ван-дер-Ваальса (74) к общему знаменателю:

$$pV_M^3 - (RT + pb)V_M^2 + aV_M - ab = 0. \quad (77)$$



Эндрюс (1813-1885)

При заданных  $p$  и  $T$  это уравнение представляет собой уравнение третьей степени относительно объема. Оно может иметь три вещественных корня или один вещественный и два мнимых корня. Первому случаю соответствуют изотермы при низких температурах  $T < T_K$ , в которых одному значению давления соответствует три значения объема  $V_1, V_2, V_3$ , а второму – изотермы при температурах  $T > T_K$ . На участке 1-2 и 4-6 (рис. 22) с уменьшением объема давление растет, это закономерно, на участке же 3-4 с уменьшением объема давление уменьшается. В природе такая зависимость не встречается. Известно, что при сжатии газа в цилиндре с поршнем при некотором давлении начинается переход вещества в двухфазное состояние и изотерма принимает вид кривой 1-2-5-6, на участке 2-5 вещество находится в состоянии равновесия жидкой и газообразной фаз. Вещество в газообразном состоянии при температуре ниже критической называется паром, а пар, находящийся в равновесии с жидкостью – насыщенным паром. Этот вывод был подтвержден

опытами ирландского ученого Эндрюса, который, сжимая углекислоту (CO<sub>2</sub>), получил при температурах  $T < T_k$  кривые (рис. 23) аналогичные кривой 1-2-5-6 (рис. 22).

Уравнение (77) дает возможность определять критические параметры вещества. Подставим в него критические параметры:

$$p_k V_k^3 - (RT_k + p_k b)V_k^2 + aV_k - ab = 0.$$

При критической температуре все три корня становятся одинаковыми, поэтому это уравнение может быть представлено в виде:

$$p_k (V - V_k)^3 = 0 \quad \text{или} \quad p_k V^3 - 3p_k V_k V^2 + 3p_k V_k^2 V - p_k V_k^3 = 0.$$

Поскольку эти уравнения тождественны, то в них должны быть равны и коэффициенты при одинаковых степенях  $V$ :

$$p_k V_k^3 = ab, \quad 3p_k V_k^2 = a, \quad 3p_k V_k = RT_k + p_k b.$$

Совместное решение этих уравнений дает:

$$V_k = 3b, \quad p_k = a/(27b^2), \quad T_k = 8a/(27Rb). \quad (78)$$

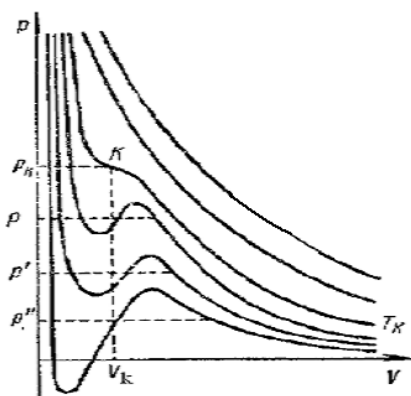


Рис. 21

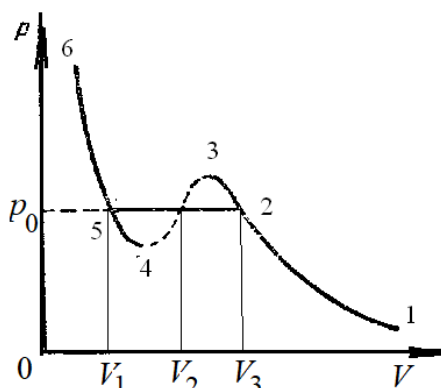


Рис. 22

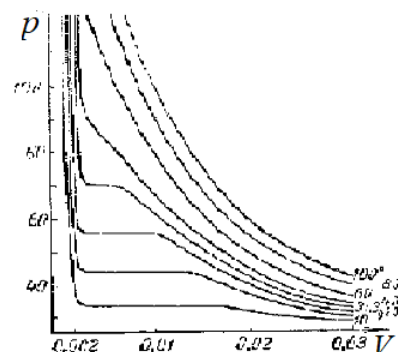


Рис. 23

Если по крайним точкам горизонтальных участков семейства кривых, полученных при разных температурах, провести линию, то получается колоколообразная кривая (рис. 24), ограничивающая область двухфазных состояний вещества. Эта линия и критическая изотерма делят  $p$ - $V$ -диаграмму на три области: под колоколообразной частью располагается область двухфазных состояний, слева от нее область жидкого состояния, справа – область пара. Пар от газа отличается тем, что при изотермическом сжатии он превращается в жидкость. Газ не может быть превращен в жидкость при температуре выше критической ни при каком давлении.

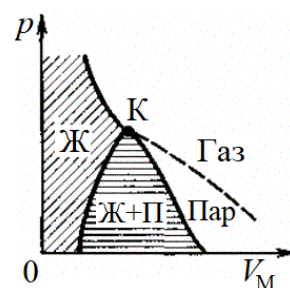


Рис. 24

При сравнении теоретических изотерм Ван-дер-Ваальса с экспериментальными изотермами Эндрюса видно (рис. 22), что участок 2-5 соответствует двухфазному состоянию вещества. При некоторых условиях

могут быть получены состояния, изображаемые участками изотерм Ван-дер-Ваальса 2-3 и 4-5. Эти состояния неустойчивы и называются метастабильными. Участок 2-3 изображает пересыщенный пар, участок 4-5 – перегретую жидкость. При низких температурах получаются изотермы, которые пересекают ось объема  $V_M$ , переходя в область отрицательных давлений. Эта область соответствует растянутой жидкости и при некоторых условиях тоже реализуется на практике.

### КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА.

Понятие о критической температуре впервые ввел Менделеев (1861). Эту температуру он назвал температурой абсолютного кипения жидкости и считал, что при этой температуре исчезают силы сцепления между молекулами и жидкость превращается в пар независимо от давления и температуры.

Построим диаграмму зависимости плотности жидкости в герметично закрытом сосуде и находящегося в равновесии с ней насыщенного пара от температуры (рис. 25). В результате расширения жидкости с повышением температуры, ее плотность уменьшается. Поэтому кривая «ж» изогнута вниз. Изменение плотности насыщенного пара изображается кривой «п». При повышении температуры плотность насыщенного пара возрастает. В некоторой точке К обе кривые сливаются. Эта кривая соответствует минимальной плотности жидкости и максимальной плотности насыщенного пара, следовательно, она представляет такое состояние вещества, при котором теряется всякое различие между парообразным и жидким состоянием. Переход из жидкого в газообразное состояние и из газообразного в жидкое состояние происходит непрерывно и теплота парообразования в этой точке равна нулю. Поверхностное натяжение жидкости также равно нулю.

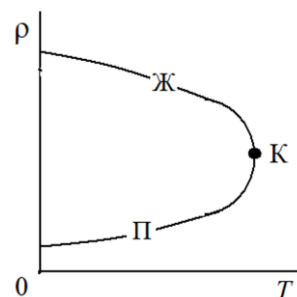


Рис. 25

В критической точке кривая зависимости давления вещества от объема горизонтальна, поэтому случайные изменения объема  $\Delta V$  не приводят к серьезным изменениям давления, а отклонения  $\Delta V$  от среднего значения могут быть довольно большими. Этим объясняется неоднородность вещества при критической температуре. Вблизи критической температуры во всем объеме вещества образуются и распадаются локальные сгущения молекул, вследствие чего вещество становится мутным и непрозрачным. Это явление называется *критической опалесценцией*.

### ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА

Внутренняя энергия идеального газа определяется кинетической энергией теплового движения молекул и для одного моля вещества выражается формулой  $U_M = C_V T$ . Внутренняя энергия реального газа включает в себя кинетическую энергию теплового движения молекул и потенциальную энергию их взаимодействия. Потенциальная энергия реального газа обусловлена только

силами притяжения молекул, обуславливающими внутреннее давление  $p' = a/V^2$ . Поэтому часть внутренней энергии, обусловленной межмолекулярным взаимодействием, может быть вычислена как работа, совершаемая по преодолению сил внутреннего давления т.е.

$$dU_M = \delta A = p' dV = \frac{a}{V^2} dV,$$

откуда:

$$U_M = -\frac{a}{V_M}.$$

Знак минус в этом выражении указывает, что межмолекулярные силы, создающие внутреннее давление, являются силами притяжения. С учетом обеих составляющих внутренняя энергия реального газа выражается в виде:

$$U_M = C_V T - \frac{a}{V_M},$$

она растет с повышением температуры и увеличением объема.

Пусть газ расширяется адиабатически в вакуум без совершения внешней работы из состояния с объемом  $V_{M1}$  до объема  $V_{M2}$ . Тогда из выражения первого начала т.д.  $\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A$  получим, что при адиабатическом расширении без совершения работы внутренняя энергия газа не изменяется  $U_1 = U_2$ . Это равенство формально справедливо и для идеальных, и для реальных газов. Однако физический смысл этого равенства для обоих газов различен. Для идеального газа равенство  $U_1 = U_2$  означает равенство температур  $T_1 = T_2$ , т.е. при расширении идеального газа в вакуум его температура не изменяется. В случае реального газа с учетом выражений внутренней энергии для двух состояний:

$$U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1} \text{ и } U_2 = C_V T_2 - \frac{a}{V_2}$$

получим:

$$T_1 - T_2 = \frac{a}{C_V} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right). \quad (79)$$

При расширении газа  $V_2 > V_1$ , поэтому  $T_1 > T_2$ . Реальный газ при адиабатическом расширении в вакуум охлаждается, при сжатии нагревается.

### ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ-ТОМСОНА

При адиабатическом расширении идеального газа с совершением работы он охлаждается, причем, работа совершается за счет убыли внутренней энергии. Английские ученые Джоуль и Томсон исследовали изменение температуры реального газа при адиабатическом расширении. На рис. 26 показана схема их экспериментальной установки. Она состоит из теплоизолированной трубки, внутри которой находится пористая перегородка (дроссель) и два поршня 1 и 2,



которые могут перемещаться без трения. Исследуемый газ сначала находится на левой стороне от перегородки под давлением  $p_1$ , создаваемым поршнем 1, газ имеет объем  $V_1$  и температуру  $T_1$ . Справа поршень 2 вплотную прижат к перегородке. Нажатием на поршень 1 газ через перегородку перегоняется в правую сторону перегородки, в которой состояние газа характеризуется давлением  $p_2$ , объемом  $V_2$  и температурой  $T_2$ . Давления  $p_1$  и  $p_2$  поддерживаются постоянными. Такой опыт называют дросселированием газа.

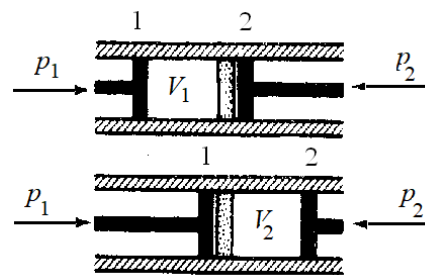


Рис.26



В зависимости от условий дросселирования газ может охлаждаться  $T_2 < T_1$ , и такое изменение температуры называется положительным эффектом ( $\Delta T < 0$ ). Если газ нагревается  $T_2 > T_1$ , то такое изменение температуры называется отрицательным эффектом ( $\Delta T > 0$ ).

Применим к рассматриваемому процессу первое начало термодинамики. Поскольку процесс происходит без теплообмена с окружающей средой, то

$$\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A = 0. \quad (80)$$

Работа, совершаемая при расширении газа в правой части положительна и равна  $A_2 = p_2 V_2$ , работа над газом в левой части отрицательна:  $A_1 = p_1 V_1$ . Полная работа в процессе равна  $\delta A = A_2 - A_1$ . Подставив  $\delta A$  в (2.80), получаем:

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2. \quad (81)$$

Для удобства расчетов положим, что количество газа равно одному молю. Пусть  $V_2 \gg V_1$ . Тогда можно считать, что изменение состояния газа в левой части описывается уравнением Ван-дер-Ваальса, а в правой части – уравнением Клапейрона-Менделеева, т.е.

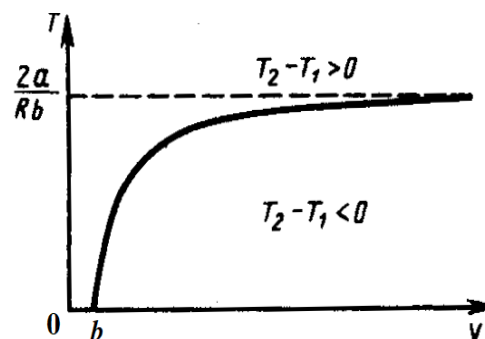


Рис. 27

$$U_2 = C_V T_2, \quad p_2 V_2 = R T_2,$$

$$U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1}, \quad p_1 V_1 = \left( \frac{R T_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2} \right) \cdot V_1.$$

Подставив эти выражения в (81), получим:

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + \frac{R T_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} = C_V T_2 + R T_2.$$

Преобразуем слагаемое  $\frac{R T_1 V_1}{V_1 - b}$ :

$$\frac{R T_1 V_1}{V_1 - b} = \frac{R T_1 (V_1 - b + b)}{V_1 - b} = R T_1 + \frac{R T_1 b}{V_1 - b}.$$

С учетом этого получаем:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_V + R} \left( \frac{R T_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right).$$

Знак  $\Delta T$  зависит от знака выражения в скобках:

- а)  $\frac{R T_1 b}{V_1 - b} > \frac{2a}{V_1}$ , то  $\Delta T > 0$  – эффект отрицательный,  
 б)  $\frac{R T_1 b}{V_1 - b} < \frac{2a}{V_1}$ , то  $\Delta T < 0$  – эффект положительный.

Уравнение  $\frac{R T_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} = 0$  связывает  $T_1$  и  $V_1$  в одном выражении. На графике

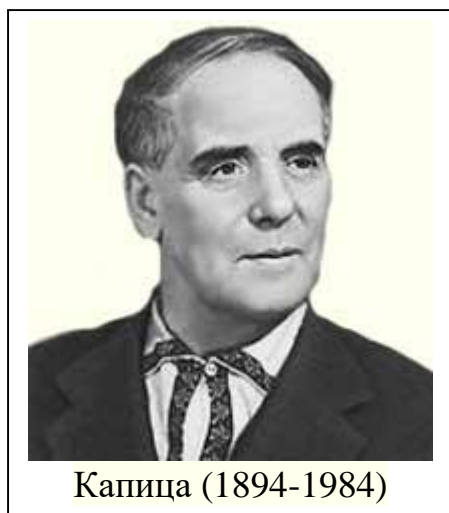
$T = f(V)$  это уравнение описывает кривую называемую кривой инверсии (рис. 27). Область выше этой кривой соответствует отрицательному эффекту Джоуля-Томсона, ниже кривой – положительному.

Эффект Джоуля-Томсона обусловлен отклонением свойств реального газа от идеальности. Для идеального газа  $p V_M = R T$ , поэтому выражение (61) примет вид:  $C_V T_1 + R T_1 = C_V T_2 + R T_2$ , откуда следует  $T_1 = T_2$ . Эффект Джоуля-Томсона находит широкое применение при сжижении газов.

## СЖИЖЕНИЕ ГАЗОВ

Превращение любого газа в жидкость – сжижение газа – возможно лишь при температуре ниже критической. При ранних попытках сжижения газов оказалось, что некоторые газы ( $Cl_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ) легко сжижались изотермическим сжатием, а целый ряд газов ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $He$ ) сжижению не поддавался. Подобные неудачные попытки объяснил Д. И. Менделеев, показавший, что сжижение этих газов производилось при температуре, большей критической, и поэтому заранее

было обречено на неудачу. Впоследствии удалось получить жидкий кислород, азот и водород (их критические температуры равны соответственно 154,4, 126,1 и 33 К), а в 1908 г. нидерландский физик Г. Камерлинг-Оннес добился сжижения гелия, имеющего самую низкую критическую температуру 5,3 К.



Капица (1894-1984)

Для сжижения газов чаще всего применяются два промышленных метода, в основе которых используется либо эффект Джоуля – Томсона, либо охлаждение газа при совершении им работы.

Схема одной из установок, в которой используется эффект Джоуля–Томсона, – машины Линде представлена на рис. 28. Воздух в компрессоре (К) сжимается до давления в десятки мегапаскаль и охлаждается в холодильнике (Х) до температуры ниже температуры инверсии, в результате чего при дальнейшем расширении газа наблюдается положительный эффект Джоуля–Томсона (охлаждение газа при его расширении). Затем сжатый воздух проходит по внутренней трубе теплообменника (ТО) и пропускается через дроссель (Др), при этом он сильно расширяется и охлаждается. Расширившийся воздух вновь засасывается по внешней трубе теплообменника, охлаждая вторую порцию сжатого воздуха, текущего по внутренней трубе. Так как каждая следующая порция воздуха предварительно охлаждается, а затем пропускается через дроссель, то температура понижается все больше и больше. В результате (6–8)-часового цикла часть воздуха ( $\approx 5\%$ ), охлаждаясь до температуры ниже критической, сжижается и поступает в дьюаровский сосуд (ДС), а остальная его часть возвращается в теплообменник.

Второй метод сжижения газов основан на охлаждении газа при совершении им работы. Сжатый газ, поступая в поршневую машину (**детандер**), расширяется и совершает при этом работу по передвижению поршня. Так как работа совершается за счет внутренней энергии газа, то его температура при этом понижается.

Академик П.Л. Капица предложил вместо детандера применять турбодетандер, в котором газ, сжатый всего лишь до 500 – 600 кПа ( $\approx 5 - 6$  атм), охлаждается, совершая работу по вращению турбины. Этот метод был успешно применен Капицей для сжижения гелия, предварительное охлаждение которого производилось жидким азотом. Современные мощные холодильные установки работают по принципу турбодетандера.

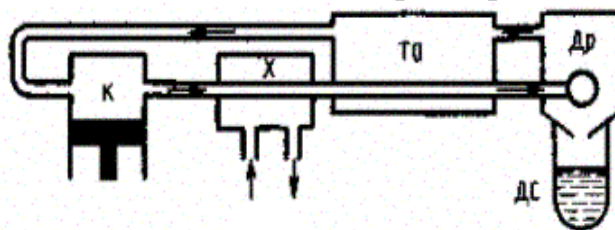


Рис. 28

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Все расчеты в термодинамике основываются на использовании функций состояния, называемых термодинамическими потенциалами. Каждому набору независимых параметров соответствует свой термодинамический потенциал. Изменения потенциалов, происходящие в ходе каких-либо процессов, определяют либо совершаемую системой работу, либо получаемую системой теплоту. Термодинамические потенциалы являются функциями состояния. Поэтому приращение любого из потенциалов равно полному дифференциалу этой функции. При рассмотрении термодинамических потенциалов будем пользоваться соотношением 2-го начала термодинамики, представив его в виде:

$$TdS \geq \delta Q.$$

Знак равенства относится к обратимым, знак неравенства - к необратимым процессам. Поэтому, если в ходе преобразований получим для приращения некоторой величины выражение вида

$$df = X(\zeta, \eta)d\zeta + Y(\zeta, \eta)d\eta, \quad (82)$$

то можно утверждать, что эта величина является функцией параметров  $\zeta$  и  $\eta$ , причем функции  $X(\zeta, \eta)$  и  $Y(\zeta, \eta)$  представляют собой частные производные функции  $f(\zeta, \eta)$ :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \zeta}\right)_{\eta} = X(\zeta, \eta); \quad \left(\frac{\partial f}{\partial \eta}\right)_{\zeta} = Y(\zeta, \eta). \quad (83)$$

## ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

Выражение первого начала т.д. для обратимого процесса можно представить в виде:

$$dU = TdS - pdV. \quad (84)$$

Сравнение с (82) показывает, что в качестве естественных переменных для потенциала  $U$  выступают переменные  $S$  и  $V$ .

$$\text{Из (83) следует, что } \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (85)$$

Из выражения первого начала т.д.  $\delta Q = dU + \delta A$  следует, что:

$$\delta A = -dU \quad \text{или} \quad A = U_1 - U_2. \quad (86)$$

Таким образом, при отсутствии теплообмена с внешней средой, работа равна убыли внутренней энергии тела. При постоянном объеме имеем:  $\delta Q = dU$ , т.е. теплоемкость при постоянном объеме равна:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (87)$$

## СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Согласно (84) работа, производимая телом при обратимом изотермическом процессе, может быть представлена в виде:

$$\delta A = -dU + TdS = -d(U - TS) \quad (88)$$

Функцию состояния:

$$F = U - TS \quad (89)$$

называют свободной энергией тела.

В соответствии с формулами (88) и (89) при обратимом изотермическом процессе работа равна убыли свободной энергии тела:

$$\delta A = -dF$$

или

$$A = (F_1 - F_2)_{T=\text{const, обратимый}} \quad (90)$$

Сравнение с формулой (86) показывает, что при изотермических процессах свободная энергия играет такую же роль, как внутренняя энергия при адиабатических процессах. Заметим, что формула (86) справедлива как при обратимых, так и при необратимых процессах. Формула же (90) справедлива только для обратимых процессов. При необратимых процессах  $\delta Q < TdS$ .

Подставив это неравенство в соотношение  $\delta A = \delta Q - dU$  получаем, что при необратимых изотермических процессах

$$A < (F_1 - F_2)_{T=\text{const, необратимый}}.$$

Следовательно, убыль свободной энергии определяет верхний предел количества работы, которую может совершить система при изотермическом процессе.

Возьмем дифференциал от функции (89). Принимая во внимание (84), получим:

$$dF = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV. \quad (91)$$

Из сравнения с (82) заключаем, что естественными переменными для свободной энергии являются  $T$  и  $V$ . В согласии с (83),

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p.$$

Заменим  $\delta Q$  на  $dU + pdV$  в неравенстве  $TdS \geq \delta Q$ , разделим результат на  $dt$ , где  $t$  – время. Получаем:

$$T \frac{dS}{dt} \geq \frac{dU}{dt} + p \frac{dV}{dt}. \quad (92)$$

Если температура и объем остаются постоянными, то выражение (92) может быть преобразовано к виду:

$$\frac{d(U - TS)}{dt} = \frac{dF}{dt} \leq 0_{(T, V = \text{const})}.$$

Из этой формулы следует, что необратимый процесс, протекающий при постоянных температуре и объеме, сопровождается уменьшением свободной энергии тела. По достижении равновесия т.д. потенциал, свободная энергия, не меняется со временем. Таким образом, при неизменных  $T$  и  $V$  равновесным является состояние, для которого свободная энергия минимальна.

### ЭНТАЛЬПИЯ.

Если процесс происходит при постоянном давлении, то количество получаемой телом теплоты можно представить следующим образом:

$$\delta Q = dU + pdV = d(U + pV) \quad (93)$$

Функцию состояния:

$$H = U + pV \quad (94)$$

называют энтальпией или тепловой функцией. Из (93) и (94) вытекает, что количество теплоты, получаемой телом в ходе изобарического процесса, равно:

$$\delta Q = dH \quad \text{или} \quad Q = H_2 - H_1. \quad (95)$$

Следовательно, если давление остается постоянным, количество получаемой телом теплоты равно приращению энтальпии.

Дифференцирование выражения (94) с учетом (84) приводит к выражению:

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp.$$

Отсюда заключаем, что энтальпия – это есть т.д. потенциал в переменных  $S$  и  $p$ .

Его частные производные равны:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

В соответствии с (95), теплоемкость при постоянном давлении равна:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p.$$

Сравнивая между собой формулы производных от энтальпии и внутренней энергии по температуре, можно сделать заключение, что при постоянном давлении энтальпия обладает свойствами, аналогичными тем, какие внутренняя энергия при постоянном объеме.

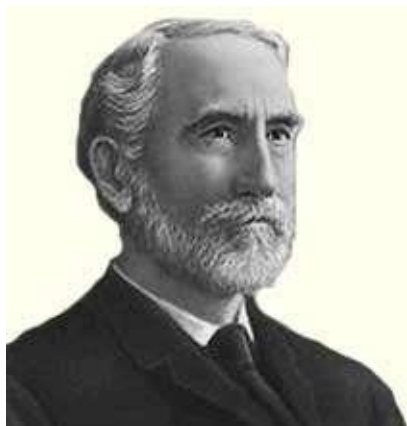
## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ГИББСА

Так называется функция состояния, определяемая следующим образом:

$$G = H - TS = U + pV - TS.$$

(Гиббс – американский физик-теоретик, один из создателей термодинамики и статистической физики). Ее полный дифференциал равен:

$$dG = dH - TdS - SdT = TdS + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT.$$



Гиббс (1839-1903)

Следовательно, естественными переменными для потенциала Гиббса являются  $p$  и  $T$ . Частные производные этой функции равны:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S.$$

Если температура и давление остаются постоянными, соотношение (92) можно записать в виде:

$$\frac{d(U + pV - TS)}{dt} = \frac{dG}{dt} \leq 0 \quad (T, p = \text{const}).$$

Из этой формулы следует, что необратимый процесс, протекающий при постоянных температуре и давлении, сопровождается уменьшением термодинамического потенциала Гиббса. По достижении равновесия функция Гиббса перестает изменяться со временем. Таким образом, при неизменных  $p$  и  $T$  равновесным является состояние, для которого термодинамический потенциал Гиббса минимален.

Таблица 2.

## ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Название и обозначение термодинамического потенциала	Свойства	
Внутренняя энергия $U = U(S, V)$	$U_1 - U_2 = A$	при адиабатическом процессе: $Q = 0$
	$U_2 - U_1 = Q$	при изохорическом процессе: $V = \text{const}$
Свободная энергия $F = F(T, V)$	$F_1 - F_2 = A$	при обратимом изотермическом процессе
	$F = F_{\min}$	для равновесного состояния при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$
Энтальпия $H = H(S, p)$	$H_2 - H_1 = Q$	при $p = \text{const}$
Термодинамический потенциал Гиббса $G = G(T, p)$	$G = G_{\min}$	для равновесного состояния при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$

## ЛИТЕРАТУРА.

1. Савельев, И.В. Курс общей физики. Том 3. Молекулярная физика и термодинамика [Электронный ресурс]: учеб. пособие. С.-Пб: Лань, 2011. , 224 с. <https://e.lanbook.com/book/706>.
2. Кузнецов. С.И. Физика: Механика. Механические колебания и волны. Молекулярная физика. Термодинамика: Учебное пособие. - 4-е изд., испр. и доп. - М.: Вузовский учебник: НИЦ ИНФРА-М, 2014. – 248 с.: ISBN 978-5-9558-0317-3, <http://znanium.com/bookread.php/book=412940>
3. Скородумов В.Ф., Шепелев А.В., Молекулярная физика и термодинамика. – Изд. Тривант, 142191, г. Троицк, Моск. обл.: 2006, 49 с.
4. Демидченко В.И., Демидченко И.В. Физика: учебник - 6-е изд., перераб. и доп. – М. : ИНФРА-М, 2018. – 581 с. + Доп. материалы [Электронный ресурс; Режим доступа <http://www.znanium.com>].