

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО**

**Е. Н. Боборыкина М. А. Соколов**

**ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ**

**Учебное пособие**

**Санкт-Петербург**

**2021**

## Аннотация

УДК 536

Боборыкина Е. Н. Элементы термодинамики: учеб. пособие /  
Е. Н. Боборыкина, М. А. Соколов. – СПб., 2021. – 59 с.

Учебное пособие содержит краткое изложение определений и законов элементарной термодинамики, необходимых для изучения статистической физики. Теоретическая часть пособия примерно соответствует материалу двух лекций. В практической части, приводятся несколько типичных термодинамических задач с подробными решениями.

Пособие предназначено в первую очередь для студентов специальностей, лекционный курс физики которых включает не более 90 академических часов.

Ил. 18. Библиогр.: 5 назв.

## Содержание

<b>1</b>	<b>Введение</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Предварительные сведения</b>	<b>4</b>
2.1	Атомы и молекулы . . . . .	4
2.2	О кинетической теории газов . . . . .	7
2.3	Теорема о равномерном распределении энергии молекул по степеням свободы . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Элементы феноменологической термодинамики</b>	<b>9</b>
3.1	Термодинамическое описание физических систем . . . . .	9
3.2	Температура и ее измерение. Абсолютная температурная шкала . . . . .	10
3.3	Простейшие газовые процессы . . . . .	12
3.4	Уравнение состояния идеального газа . . . . .	14
3.5	Газ Ван дер Ваальса . . . . .	15
3.6	Работа в термодинамике . . . . .	16
3.7	Работа в элементарных газовых процессах . . . . .	18
3.7.1	Изобарический процесс . . . . .	18
3.7.2	Изотермический процесс . . . . .	18
3.7.3	Политропический процесс . . . . .	19
3.8	Внутренняя энергия термодинамической системы . . . . .	19
3.8.1	Внутренняя энергия идеального газа . . . . .	19
3.8.2	Внутренняя энергия газа Ван дер Ваальса . . . . .	20
3.9	Теплообмен в термодинамике . . . . .	21
3.10	Первый закон термодинамики . . . . .	22
3.11	Теплоемкость . . . . .	24
3.12	Теплоемкость идеального газа. $C_P$ и $C_V$ . . . . .	25
3.13	Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона . . . . .	27
3.14	Уравнение политропического процесса . . . . .	29
3.15	Циклические процессы. Необратимость тепловых процессов . . . . .	30

3.16	Принцип действия теплового двигателя. КПД теплового двигателя . . . . .	31
3.17	Идеальные тепловые машины. КПД машины Карно. . . . .	32
3.18	Второй закон термодинамики . . . . .	34
3.19	Теорема Карно . . . . .	35
3.20	Холодильная машина . . . . .	36
3.21	Термодинамическая энтропия . . . . .	37
3.22	Закон возрастания энтропии . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Фазовые переходы</b>	<b>39</b>
4.1	Изотермы реальных газов. Конденсация . . . . .	39
4.2	Испарение. Насыщенные и ненасыщенные пары . . . . .	42
4.3	Водяной пар в атмосфере. Влажность воздуха. Зависимость температуры кипения жидкости от давления . . . . .	43
4.4	Кристаллические и аморфные твердые тела . . . . .	44
4.5	Плавление. Тройная точка . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Примеры решения задач по термодинамике</b>	<b>48</b>
5.1	Изотермический процесс в идеальном газе . . . . .	48
5.2	Смесь газов . . . . .	49
5.3	Вычисление работы . . . . .	49
5.4	КПД цикла . . . . .	51
5.5	Уравнение теплового баланса . . . . .	52
5.6	Тепловой баланс при фазовом переходе . . . . .	53
5.7	Вывод уравнения процесса . . . . .	54
5.8	Вычисление энтропии . . . . .	55
5.9	Политропический процесс . . . . .	55
5.10	Влажность воздуха . . . . .	57
5.11	Газ Ван-дер-Ваальса . . . . .	58

## 1 Введение

Термодинамика является одним из важнейших разделов вузовского курса общей физики. Знание основ этой науки необходимо при изучении различных спецкурсов, не говоря уже о том, что она составляет ядро термодинамики технической.

Основной целью настоящего пособия является систематизация знаний по предмету и подготовка студентов к экзамену в рамках курса общей физики. Наряду с теоретическим материалом в нем даются практические советы по решению задач и приводятся типичные примеры.

Пособие не может заменить лекционный курс и учебники по охвату материала. Наиболее эффективный способ его использования состоит в параллельном с конспектом и учебником изучении материала.

Хотя предметом настоящего пособия является собственно термодинамика, которую в принципе можно излагать не обращаясь к атомно-молекулярному строению вещества, тем не менее учет этого обстоятельства может значительно облегчить понимание предмета. Именно, трактовка теплоты, внутренней энергии, энтропии и т.д. с позиций молекулярно-кинетической теории делает эти понятия более прозрачными, "осязаемыми". По этой причине в пособие включен короткий раздел, в котором даются некоторые сведения о свойствах атомов и их коллективном поведении. Последнее является предметом статистической физики и подробнее излагается в многих учебных пособиях.

Термодинамика является разделом физике в котором сохранилось большое количество несистемных единиц измерения (градусы Цельсия, мм.рт.ст., литры и пр.). Поэтому здесь как нигде важна аккуратность и внимательность при вычислениях, связанная с переводом этих единиц в систему СИ.

## 2 Предварительные сведения

### 2.1 Атомы и молекулы

Как говорилось во Введении, термодинамику можно излагать не обращаясь к атомно-молекулярным представлениям о строении вещества, тем не менее учет этих представлений значительно облегчает понимание предмета. Поэтому мы начнем с краткого напоминания простых сведений об атомах и молекулах.

Идеи об атомно-молекулярном строении вещества появились в античности в учениях древнегреческих философов Левкиппа и Демокрита, однако научное обоснование этим идеям дали химические исследования нового времени. Из фактов, ставших известными к началу XIX века, выделим **закон сохранения вещества Ломоносова** (*при любых химических превращениях общий вес реагирующих веществ остается постоянным*) и **закон постоянных и кратных отношений Проута и Дальтона** (*одни и те же вещества вступают в реакции всегда в одинаковых весовых пропорциях*).

В химических реакциях газов простые закономерности выполняются не только для их весов, но и для объемов. Например, два объема водорода и один объем кислорода, взятые при одинаковых давлении и температуре, дают в результате реакции один объем водяного пара.

Приведенные факты получили естественное объяснение в предположении, что все вещество состоит из мельчайших неделимых "кирпичиков" – атомов. Некоторые атомы могут объединяться в более крупные структурные элементы – молекулы<sup>1</sup>. Принимая гипотезу атомно-молекулярного строения вещества, как следствие, получаем, что

- атомы и молекулы имеют определенную массу;
- в химических реакциях атомы не исчезают а, комбинируя, вместо старых молекул образуют новые;
- **закон Авогадро:** при равных температуре и давлении равные объемы газов содержат одинаковое количество частиц.

Количество вещества в системе СИ измеряют в **молях**. По определению, в одном моле содержится столько молекул, сколько атомов содер-

---

<sup>1</sup>Далее в тексте для краткости будем говорить только о молекулах и упоминать атомы когда это необходимо

жит 0,012 кг изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . Число молекул в одном моле вещества называется **числом Авогадро** и сейчас оно принимается равным  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ . Величину числа Авогадро первым вычислил Лошмидт в 1866 г. и, на несколько лет позднее, Ван дер Ваальс. Значение  $N_A$ , полученное Ван дер Ваальсом, близко к приведенному выше.

**Атомной (молярной) массой** называется масса одного моля вещества. Атомные массы элементов можно узнать из периодической таблицы Менделеева. Молярные массы определяются исходя из химических формул вещества и атомных масс, входящих в него элементов.

Знание числа Авогадро  $N_A$  позволяет определить массу любой молекулы. Для этого достаточно поделить молярную массу интересующего нас вещества на  $N_A$ . Например, для массы молекулы водорода ( $\text{H}_2$ ) получаем

$$m_{\text{H}_2} = \frac{\mu_{\text{H}_2}}{N_A} = 3.3 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Крошечная масса молекул и огромное их число даже в небольшом количестве вещества говорит о том, что размеры молекул очень малы. Оценить максимальный размер молекул можно следующим образом. Рассмотрим куб с ребром  $a = 10$  см ( $V = 1$  литр) заполненный водой. Масса такого количества воды около  $m = 1$  кг. Поскольку молярная масса воды  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}$ , то в 1 литре содержится  $\nu = m/\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  молей воды и, соответственно,

$$N = N_A \frac{m}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}$$

молекул. Поделив объем воды на количество молекул, получаем объем приходящийся на одну молекулу

$$V_0 = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}} V}{m N_A}.$$

Извлекая кубический корень

$$a = V_0^{1/3} = \left( \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}} V}{m N_A} \right)^{1/3},$$

получаем, что одна молекула воды "помещается" в кубе с ребром  $a \approx 3.1 \cdot 10^{-10}$  м. Это грубая оценка диаметра молекулы воды, однако она достаточно близка к табличной  $3.5 \cdot 10^{-10}$  м [5].

Физические эксперименты указывают на существование потенциальных сил, действующих между молекулами. Характерная кривая энергии парного межмолекулярного взаимодействия приведена на Рис. 1.

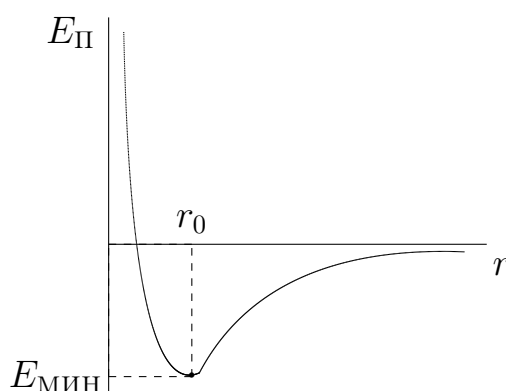


Рис. 1

На этом рисунке по оси абсцисс откладывается расстояние между атомами, по оси ординат - потенциальная энергия их взаимодействия. Из формулы

$$F = -\frac{dE_{\Pi}}{dr},$$

связывающей силу, действующую на тело с градиентом его потенциальной энергии следует, что кривая на Рис. 1 соответствует взаимному отталкиванию молекул на малых расстояниях и притяжению на больших. На некотором межатомном расстоянии  $r_0$  кривая имеет минимум, что соответствует нулевой силе взаимодействия.

Точный вид потенциальной кривой очень сложен и определится большим количеством факторов, поэтому обычно используют простые модели. Примером такой модели является потенциал Леннарда-Джонса

$$E_{\Pi} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6},$$

который неплохо описывает энергию парного взаимодействия некоторых молекул. Постоянные  $a$  и  $b$  подбираются в этой формуле для каждого сорта молекул.

Соотношение между  $E_{\text{МИН}}$  и средней энергией молекул вещества  $\langle E \rangle \approx kT$  позволяет охарактеризовать его агрегатное состояние. Именно, если  $E_{\text{МИН}} \ll kT$ , то вещество газообразно, если  $E_{\text{МИН}} \gg kT$ , то вещество находится в твердом состоянии, если же  $E_{\text{МИН}} \approx kT$ , то вещество - в жид-

КОМ СОСТОЯНИИ.

## 2.2 О кинетической теории газов

Газы играют в курсе термодинамики важнейшую роль, поэтому полезно взглянуть на них с точки зрения молекулярно-кинетической теории. Для этого необходимо выбрать **модель** газа, отражающую его основные свойства. Простейшей моделью является **идеальный газ**, т. е. газ частиц, взаимодействие между которыми настолько слабо, что в большинстве случаев этим взаимодействием вообще можно пренебречь. При комнатных температурах и обычном атмосферном давлении воздух приближенно можно считать таким газом.

Рассматривая молекулы идеального газа как упругие шарики, которые, сталкиваясь со стенками содержащего их сосуда, создают давление, можно получить уравнение, называемое **основным уравнением молекулярно-кинетической теории идеального газа**

$$p = \frac{2}{3}n\langle E_0 \rangle. \quad (1)$$

В уравнении (1)  $n$  – количество молекул в единице объема,  $\langle E_0 \rangle$  – средняя кинетическая энергия поступательного движения, приходящаяся на одну молекулу

$$\langle E_0 \rangle = \frac{1}{2}m_0\langle v^2 \rangle, \quad (2)$$

$m_0$  – масса молекулы,  $\langle v^2 \rangle$  – средний квадрат скорости молекул газа.

Говоря о средних значениях физических величин, мы имеем в виду их средние арифметические. Если в сосуде находится  $N$  молекул газа, каждая из которых имеет скорость  $v_i$  и энергию  $E_{0,i}$ , то средний квадрат скорости молекул и их средняя энергия определяются, соответственно, по формулам

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}, \quad \langle E_0 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N E_{0,i}}{N}.$$

Важность основного уравнения молекулярно-кинетической теории прежде всего состоит в том, что оно связывает давление со средней кинетической энергией молекул, т.е. термодинамический параметр  $P$ , описывающий всю макроскопическую систему в целом, с величиной  $\langle E_0 \rangle$ , относящейся к микроскопическим составляющим этой системы – молекулам.



### 2.3 Теорема о равномерном распределении энергии молекул по степеням свободы

Оценки размеров атомов и молекул приводят к выводу, что их можно рассматривать как материальные точки. С классической точки зрения это справедливо для атомов, однако для молекул - не всегда. Дело в том, что кинетическая энергия атома фактически является энергией поступательного движения по сравнению с которой энергия вращательного движения (из-за малости момента инерции атома) очень мала.

Молекула является более протяженным по сравнению с атомом объектом, состоящим из нескольких атомов. Атомы могут совершать колебания внутри молекулы, а сама молекула может вращаться. При этом энергия внутренних колебаний и энергия вращения уже не являются малыми по сравнению с энергией поступательного движения. Более того, в классической физике выполняется теорема, которая говорит что энергия поступательного, вращательного и колебательного движений сравнимы по порядку величины.

Чтобы точно сформулировать эту теорему, напомним определение количества степеней свободы физической системы. Именно, *количество степеней свободы называется количество независимых координат полностью определяющих пространственную конфигурацию системы*. В соответствии с этим определением, материальная точка, движущаяся по прямой имеет одну степень свободы, а при пространственном движении - три. Если  $n$  независимых материальных точек движутся в пространстве - они имеют  $3n$  степеней свободы. Если материальные точки связаны друг с другом жесткой связью, то количество степеней свободы уменьшается. Например, две частицы скрепленные недеформируемым стержнем имеют пять степеней свободы: три поступательные, связанные с положением центра масс частиц, и две вращательные, фиксирующие ориентацию стержня в пространстве. У трех и более частиц, скрепленных стержнями так, что частицы не могут двигаться друг относительно друга - шесть степеней свободы (докажите в качестве упражнения). Однако жесткие связи реализуются не всегда и частицы могут совершать колебания друг относительно друга. В этом случае связь можно представлять как пружинку, соединяющую частицы и говорить о колебательных степенях свободы.

Теперь можно сформулировать **теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекулы**: *в тепловом равновесии на каж-*

дую поступательную или вращательную степень свободы молекулы в среднем приходится энергия, равная  $\frac{1}{2}kT$ , на каждую колебательную степень свободы приходится энергия равная  $kT$ , где  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура. Таким образом, средняя энергия молекулы вычисляется по формуле

$$\langle E_0 \rangle = \frac{i}{2}kT, \quad i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}, \quad (3)$$

где  $i_{\text{пост}}$ ,  $i_{\text{вращ}}$  и  $i_{\text{колеб}}$  - количество поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы, соответственно.

### 3 Элементы феноменологической термодинамики

#### 3.1 Термодинамическое описание физических систем

Физические системы, состоящие из большого количества частиц, называются **термодинамическими** (сокращенно: **тмд - системами**). Изучать тепловые свойства тмд-систем можно отвлекаясь от их молекулярного строения. При этом состояние таких систем описывается **термодинамическими параметрами**. Примерами тмд-параметров являются объем  $V$ , давление  $P$ , температура  $T$  и т.д.

Соотношение, связывающее тмд-параметры некоторой макроскопической системы, называется **уравнением состояния** этой системы. Примером уравнения состояния является уравнение Менделеева-Клапейрона для идеального газа

$$PV = \frac{m}{\mu}RT.$$

Тмд-система, полностью изолированная от внешней среды, называется **замкнутой**. Если тмд-состояние незамкнутой макроскопической системы не изменяется со временем, то говорят, что она находится в состоянии **теплового равновесия** со внешней средой. Также можно говорить о тепловом равновесии двух разных тмд-систем или о равновесии макроскопических частей одной большой тмд-системы. *При тепловом равновесии температуры тмд - систем, находящихся в контакте, должны быть равны.*

Переход тмд-системы из одного тмд-состояния в другое называется **термодинамическим процессом**. В термодинамике изучаются только такие

тмд-процессы, которые протекают очень медленно и в которых все промежуточные состояния тмд-системы являются почти равновесными. Такие процессы носят название **квазистационарных**.

### 3.2 Температура и ее измерение. Абсолютная температурная шкала

Количественное выражение свойства тела быть "теплым" или "холодным" дает **температура**. Для измерения температуры можно использовать свойства тел расширяться при нагревании. Одним из первых приборов, регистрирующих изменение температуры, был воздушный термометр Галилея. Он представлял собой стеклянный шар с тонкой трубкой, опущенной вниз и погруженной в чашу с водой. Действие атмосферного давления приводило к тому, что трубка частично заполнялась водой. От контакта шара с горячим телом воздух в шаре нагревался и увеличивалось его давление. Как следствие, высота столбика воды в трубке уменьшалась. Такой термометр был очень несовершенен, так как его показания зависели от атмосферного давления. Более современный вид термометры приобрели в первой половине XVIII века, когда в них в качестве расширяющегося тела была использована ртуть, а трубка стала запаиваться.

Для того чтобы разные термометры в одинаковых внешних условиях показывали одинаковую температуру, их надо **проградуировать**, т.е. снабдить температурной шкалой. Для согласования шкал прежде всего необходимо выбрать **опорные точки**, т.е. температуры, легко воспроизводимые в разных лабораториях. В хорошо знакомой нам шкале Цельсия (1742 г.) в качестве опорных точек были взяты точки кипения и замерзания воды ( $100^{\circ}C$  и  $0^{\circ}C$  соответственно). Интересно, что сам Цельсий использовал "перевернутую" шкалу, в которой температура  $100^{\circ}C$  была сопоставлена температуре замерзания воды.

Закон, описывающий расширение газа при постоянном давлении (закон Гей-Люссака, см. ниже формулу (7)), можно записать в виде

$$V = V_0(1 + \alpha t),$$

где  $V$  и  $V_0$  – объемы газа при температурах, соответственно,  $t$  и  $0^{\circ}$  в градусах Цельсия,  $\alpha$  - коэффициент, равный  $1/273,15^{\circ}$ . Зависимость объема от температуры в приведенной формуле линейна. Чтобы сделать эту формулу более удобной, определим **абсолютную температуру**  $T$  с помощью

соотношения

$$T = \frac{1}{\alpha} + t.$$

Подставляя в это соотношение значение  $\alpha$ , получаем

$$T = 273,15^\circ \text{C} + t.$$

Таким образом, величина градуса, измеряющего абсолютную температуру, остается той же, что и величина градуса Цельсия, но абсолютный нуль смещен по отношению к нулю традиционной шкалы. Абсолютная температура в системе СИ измеряется в **кельвинах** (К). Кельвин определяется как  $1/273,15$  доля температурного интервала от абсолютного нуля ( $T_0 = 0 \text{ K}$ ) до температуры **тройной точки** воды ( $T_{\text{тр}} = 273,15 \text{ K}$ )

$$1 \text{ K} = \frac{T_{\text{тр}} - T_0}{273,15},$$

т.е. до температуры состояния, в котором одновременно могут сосуществовать все три агрегатных состояния воды.

Сравнивая уравнение Менделеева-Клапейрона, записанное в форме (12)

$$p = nkT,$$

с основным уравнением молекулярно-кинетической теории (1), получаем соотношение

$$\langle E_0 \rangle = \frac{3}{2}kT. \quad (4)$$

Соотношение (4) линейно связывает среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул газа  $\langle E_0 \rangle$  с абсолютной температурой этого газа  $T$ . Таким образом, *абсолютная температура выступает в качестве меры средней кинетической энергии поступательного движения молекул газа*. Формула (4), как и основное уравнение молекулярно-кинетической теории, сопоставляет физической величине, относящейся к микромиру - энергии  $\langle E_0 \rangle$ , температуру, характеризующую тмд - состояние макроскопической системы в целом.

### 3.3 Простейшие газовые процессы

Перечислим простейшие процессы с газами и соответствующие им **газовые законы**. Будем считать, что некоторое количество газа заключено в цилиндрическом сосуде с поршнем (Рис. 2). Двигаясь, поршень может менять объем сосуда, а газ в сосуде можно нагревать или охлаждать, подводя или отводя от сосуда тепло.



Рис. 2

Элементарные процессы удобно изображать графически в системах координат, по осям которых отложены давление  $P$ , температура  $T$  или объем  $V$ . На рис. 3 – рис. 5 изображены графики этих процессов в координатных сетках  $P - V$ ,  $P - T$  и  $V - T$ . Обратим внимание, что положение начальных и конечных точек линий на графиках выбрано произвольно. В конкретных процессах положение этих точек зависит от начальных и конечных значений тмд - параметров.

- **Изотермический процесс** – изменение состояния газа, при котором остается постоянной его температура  $T = const$ . В изотермическом процессе выполняется **закон Бойля-Мариотта**

$$PV = const \quad \text{или} \quad P_1V_1 = P_2V_2. \quad (5)$$

В формуле (5) индексы 1 и 2 относятся к давлению  $P$  и объему  $V$  газа в начале и в конце процесса, соответственно.

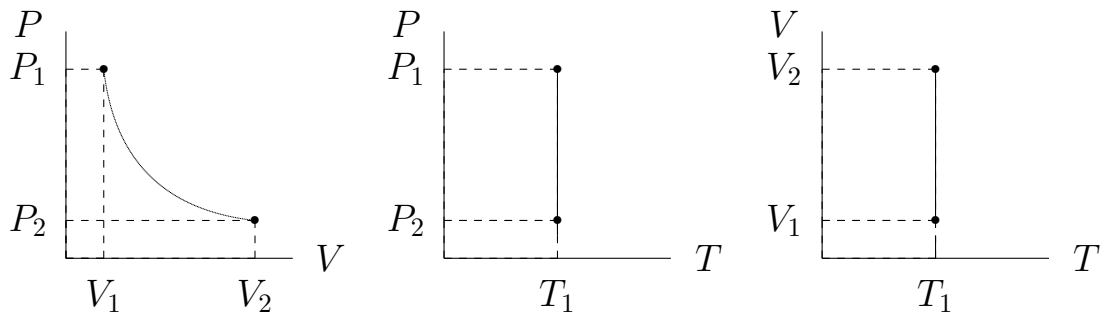


Рис. 3.

- **Изохорический процесс** – изменение состояния газа, при котором остается постоянным его объем  $V = const$ . В изохорическом процессе выполняется **закон Шарля**:

$$\frac{P}{T} = const \quad \text{или} \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}. \quad (6)$$

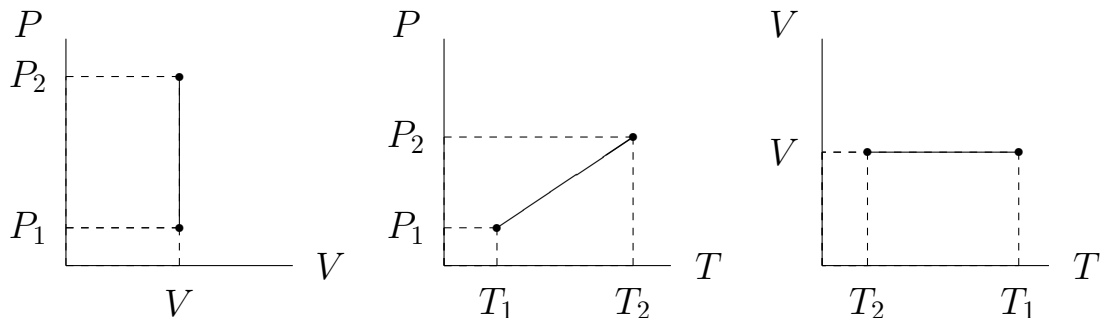


Рис. 4.

- **Изобарический процесс** – изменение состояния газа, при котором остается постоянным его давление  $P = const$ . В изобарическом процессе выполняется **закон Гей-Люссака**

$$\frac{V}{T} = const \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}. \quad (7)$$

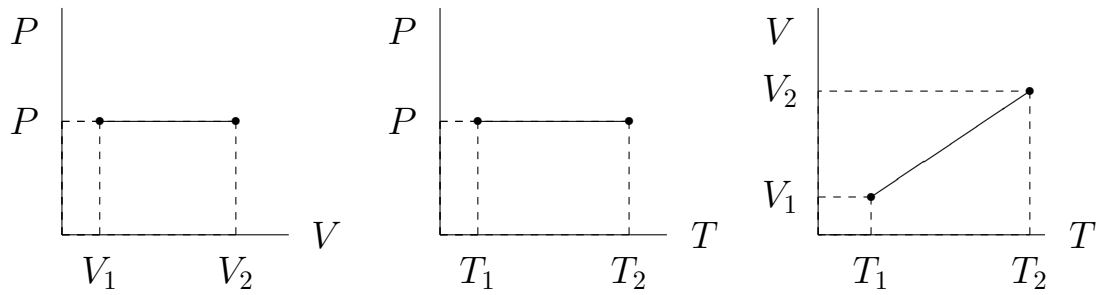


Рис. 5.

### 3.4 Уравнение состояния идеального газа

Комбинируя формулы (5) - (7), описывающие элементарные газовые процессы, получаем уравнение

$$\frac{PV}{T} = const \quad \text{или} \quad \frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}. \quad (8)$$

Постоянная из уравнения (8) зависит от полной массы газа  $m$  и от его молярной массы  $\mu$ . Выражая эту зависимость явно, запишем первое из соотношений (8) в виде

$$PV = \frac{m}{\mu}RT. \quad (9)$$

Уравнение (9) называется **уравнением Менделеева-Клапейрона** или **уравнением состояния идеального газа**. В него входит **универсальная газовая постоянная**  $R = 8.31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ . Так как отношение  $\nu = \frac{m}{\mu}$  определяет количество молей газа, уравнение состояния (9) может быть записано еще в виде

$$PV = \nu RT.$$

Для смесей газов выполняется **закон парциальных давлений**: полное давление  $P$  смеси газов в сосуде равно сумме их парциальных давлений  $P_i$ , т.е. давлений, которые оказывали бы эти газы на стенки сосуда каждый в отдельности

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n. \quad (10)$$

Заметим, что все парциальные давления  $P_i$  измеряются при одной и той же температуре, а смешиваемые газы химически не реагируют.

Из закона парциальных давлений и уравнения Менделеева-Клапейрона немедленно следует уравнение состояния смеси газов

$$PV = \left( \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} + \dots + \frac{m_n}{\mu_n} \right) RT \quad \text{или} \quad PV = (\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n) RT. \quad (11)$$

Получим еще одно полезное соотношение, тесно связанное с уравнением состояния идеального газа. Пусть некоторый газ заполняет сосуд объемом  $V$  и полное число молекул в сосуде равно  $N$ . Если  $\nu$  – количество молей газа, то  $N = N_A \nu$ , где  $N_A$  – число Авогадро. Тогда из уравнения Менделеева-Клапейрона вытекает

$$PV = \nu RT = N \frac{R}{N_A} T = NkT.$$

В полученном соотношении  $k = \frac{R}{N_A}$  есть **постоянная Больцмана** (ее численное значение  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К). Введем  $n = \frac{N}{V}$  – **плотность числа частиц**, т.е. количество частиц в единице объема. Тогда приходим к уравнению

$$P = nkT. \quad (12)$$

### 3.5 Газ Ван дер Ваальса

Модель идеального газа не предполагает интенсивного взаимодействия молекул газа и не учитывает их размеры. Приняв во внимание эти факторы Ван дер Ваальс пришел к уравнению (1873 г.)

$$\left( P + \frac{a}{V_\nu^2} \right) (V_\nu - b) = RT, \quad (13)$$

называемое ныне его именем. Уравнение (13) справедливо для молярного объема  $V_\nu$ , т.е. для объема одного моля газа. Чтобы перейти к уравнению, выполняющемуся для любого объема, необходимо заменить  $V_\nu \rightarrow \frac{1}{\nu} V$

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



Сравнивая уравнение (13) с уравнением состояния 1 моля идеального газа

$$PV_\nu = RT$$

нетрудно заметить, что уравнение Ван дер Ваальса включает две поправки: к объему и к давлению. Первая из этих поправок  $b$  позволяет учесть конечный объем молекул газа или, более общо, отталкивание молекул на малых расстояниях друг от друга. Вторая поправка  $\frac{a}{V_\nu^2}$  учитывает взаимное притяжение молекул на больших расстояниях. Более подробно об уравнении Ван дер Ваальса будет сказано ниже.

### 3.6 Работа в термодинамике

Рассмотрим некоторое количество идеального газа, заключенного в сосуде с поршнем (Рис. 6). Пусть газ совершает работу  $\Delta A$ , поднимая поршень. При перемещении поршня на небольшое расстояние  $\Delta x$ , в соответствии с определением механической работы, имеем

$$\Delta A = F \Delta x,$$

где  $F$  – сила, с которой газ действует на поршень. Силу  $F$  можно рассчитать, умножив давление  $P$  на площадь сечения поршня  $S$

$$F = PS.$$

Подставляя это выражение в формулу для работы и учитывая, что  $\Delta V = S \Delta x$  есть изменение объема системы, связанное с перемещением поршня, получаем окончательно

$$\Delta A = P \Delta V. \tag{14}$$

Отметим, что формула (14) точна только в случае изобарического расширения газа, в котором давление постоянно  $P = const$ . Если изменение объема сосуда сопровождается изменением давления, то (14) выполняется лишь приближенно для малых  $\Delta V$ . Для вычисления работы при больших изменениях объема и переменном давлении необходимо применять интегральную формулу (15), к которой приводят следующие рассуждения.

Рассмотрим произвольный процесс расширения идеального газа (см. график процесса в  $P - V$  координатах на Рис. 7). Пусть газ расширяется от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ . Какая при этом будет совершена работа? Разобьем весь интервал изменения объема на  $N$  маленьких частей  $\Delta V_i$  (индекс  $i$

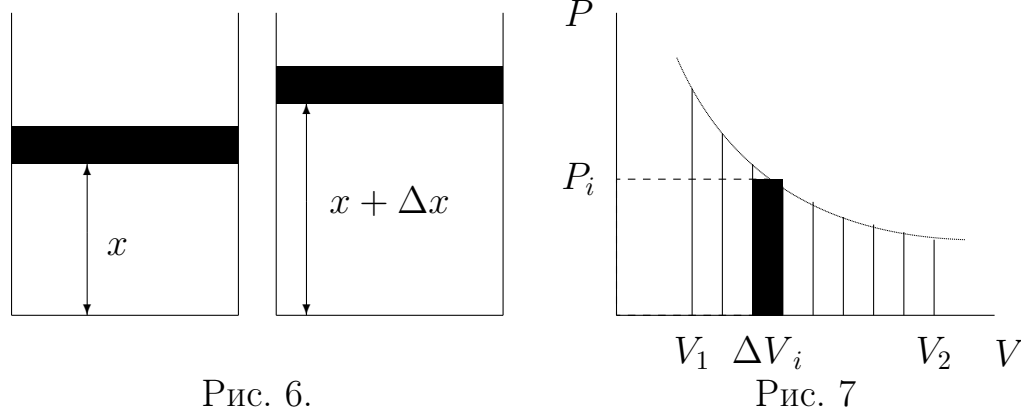


Рис. 6.

Рис. 7

нумерует эти части, поэтому он может принимать значения  $i = 1, 2, \dots, N$ ). Восстанавливая перпендикуляры к оси абсцисс в точках  $V_1, V_1 + \Delta V_1, V_1 + \Delta V_1 + \Delta V_2, \dots, V_2$ , разобьем площадь под графиком на  $N$  узких криволинейных трапеций. Площадь каждой трапеции приближенно можно найти по формуле  $\Delta S_i \approx P_i \Delta V_i$ , где  $P_i$  - среднее давление газа на интервале  $\Delta V_i$ . Так как произведение  $P_i \Delta V_i$  дает приближенно работу газа  $\Delta A_i$  на участке  $\Delta V_i$ , то сумма таких произведений приближенно составит работу газа при его расширении от  $V_1$  до  $V_2$

$$\Delta A \approx \sum_{i=1}^N \Delta A_i.$$

Из Рис. 7 понятно, что суммарная площадь прямоугольников, возникающая при разбиении, приближенно равна площади фигуры, ограниченной осью абсцисс, перпендикулярами, восстановленными к точкам  $V_1$  и  $V_2$ , и кривой процесса. Если делать разбиение более мелким, уменьшая  $\Delta V_i$  и увеличивая  $N$ , то ошибка вычисления площади фигуры также будет уменьшаться. В пределе  $N \rightarrow \infty$  и в соответствии с определением интеграла, получаем

$$A_{12} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N \Delta A_i = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (15)$$

В полученной формуле давление под знаком интеграла рассматривается

как функция объема  $P = P(V)$ .

Таким образом, работа расширения газа соответствует площади фигуры под графиком процесса в  $P - V$  координатах. Если давление и объем выражать в единицах системы СИ (в паскалях (Па) и кубических метрах ( $\text{м}^3$ ), соответственно), то площадь под графиком будет выражена в джоулях (Дж).

### 3.7 Работа в элементарных газовых процессах

Найдем работу совершенную идеальным газом в некоторых процессах. Так как работа связывается с увеличением объема газа, то изохорический процесс не рассматривается.

#### 3.7.1 Изобарический процесс

Давление газа при изобарическом расширении остается неизменным, поэтому формула (15) дает

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1).$$

Следовательно в изобарическом процессе газ совершает работу

$$A_{\text{изобар}} = P(V_2 - V_1). \quad (16)$$

#### 3.7.2 Изотермический процесс

Выразим давление идеального газа через его объем и температуру с помощью уравнения состояния идеального газа (9)

$$P = \nu RT \frac{1}{V}.$$

Подставляя это выражение в формулу (15) получаем

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Таким образом, работа в изотермическом процессе дается формулой

$$A_{\text{изотерм}} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (17)$$

### 3.7.3 Политропический процесс

По определению, политропическим процессом называется изменение состояния газа при котором его теплоемкость остается постоянной. Уравнение политропического процесса имеет вид (вывод см. ниже)

$$PV^\kappa = \text{const} \quad \text{или} \quad P_1V_1^\kappa = P_2V_2^\kappa. \quad (18)$$

В приведенной формуле  $\kappa$  - положительное число. Одним из представителей политропического процесса является адиабатический процесс. Для удобства положим в формуле (18)  $\text{const} = S$ . Тогда, применяя определение (15), получаем

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} PdV = S \int_{V_1}^{V_2} V^{-\kappa} dV = S \left( \frac{V_2^{1-\kappa}}{1-\kappa} - \frac{V_1^{1-\kappa}}{1-\kappa} \right).$$

Используя формулу (18) и обозначение  $S$ , приходим окончательно к результату

$$A_{\text{политр}} = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{1-\kappa}. \quad (19)$$

## 3.8 Внутренняя энергия термодинамической системы

Сумма кинетической и потенциальной энергий молекул тмд - системы называется ее **внутренней энергией**. В этом определении кинетическая энергия молекул рассчитывается в той системе отсчета, в которой центр масс системы покоится, а потенциальная энергия включает только энергию межмолекулярного взаимодействия.

### 3.8.1 Внутренняя энергия идеального газа

В модели идеального газа потенциальной энергией межмолекулярного взаимодействия пренебрегается и, следовательно, внутренняя энергия такого газа вычисляется как сумма энергий отдельных молекул. Из теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул следует, что средняя энергия молекулы равна  $\langle E_0 \rangle = \frac{i}{2}kT$  (см. (3)). В этом случае вычисление внутренней энергии газа сводится к умножению числа молекул газа в сосуде  $N$  на среднюю энергию

$$U = N\langle E_0 \rangle.$$

Выражая полное число молекул в сосуде через число Авогадро  $N = \frac{m}{\mu} N_A$  ( $\frac{m}{\mu} = \nu$  - количество молей газа) и учитывая связь универсальной газовой постоянной с постоянной Больцмана  $R = N_A k$ , получаем формулу для внутренней энергии идеального газа

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} RT. \quad (20)$$

Из формулы (20) следует, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от его количества (выраженного в молях  $\nu$ ) и температуры  $T$ , и не зависит ни от объема сосуда, ни от давления. Если температура газа остается постоянной, то не изменяется и его внутренняя энергия. Это важное свойство выделяет идеальный газ среди других тмд - систем.

### 3.8.2 Внутренняя энергия газа Ван дер Ваальса

Внутренняя энергия газа Ван дер Ваальса включает не только кинетическую энергию его молекул, выражающуюся формулой (20) как у идеального газа, но и потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия. Именно силы притяжения между молекулами обуславливают поправку к давлению  $\delta P = \nu^2 \frac{a}{V^2}$  в уравнении Ван дер Ваальса. Следовательно, внутренняя энергия реального газа зависит не только от температуры, но и от объема, так как изменение объема ведет к изменению среднего расстояния между молекулами. Рассчитаем потенциальную часть внутренней энергии.

Бесконечно малое изменение потенциальной энергии молекул газа определяется работой внешних сил по изменению объема

$$dU_{\Pi} = dA_{\text{внеш}}.$$

В свою очередь, при постоянной температуре эта работа совершается против сил молекулярного притяжения, поэтому справедливы равенства

$$dA_{\text{внеш}} = -dA_{\text{мол.вз}} = -\delta P dV = -\nu^2 \frac{a}{V^2} dV.$$

Расчет работы сил молекулярного взаимодействия при изменении объема от  $V_1$  до  $V_2$  по формуле (15) дает

$$A_{\text{МОЛ.ВЗ}} = \int_{V_1}^{V_2} \nu^2 \frac{a}{V^2} dV = -\left(\nu^2 \frac{a}{V_2} - \nu^2 \frac{a}{V_1}\right).$$

Из полученного выражения вытекает, что, в соответствии с определением потенциальной энергии, выражение

$$U_{\Pi} = -\nu^2 \frac{a}{V} \quad (21)$$

следует принять за потенциальную энергию взаимодействия молекул в  $\nu$  молях газа Ван дер Ваальса. Полная внутренняя энергия этого газа дается формулой

$$U_{\text{ВДВ}} = \frac{i}{2} \nu RT - \nu^2 \frac{a}{V}. \quad (22)$$

### 3.9 Теплообмен в термодинамике

Изменить внутреннюю энергию тмд - системы, не разрушая ее, можно двумя способами. Первый способ связан с совершением механической работы, второй – с теплообменом. Обсудим его подробнее.

Из опыта известно, что в результате контакта двух тмд - систем, имеющих разные температуры, эти температуры выравниваются. Говорят, что такое выравнивание температур происходит в результате процесса **теплообмена** между макроскопическими системами. Природу теплообмена долгое время пытались объяснить переходом от тела к телу особой жидкости – "теплорода". С точки зрения молекулярно - кинетической теории теплообмен объясняется передачей энергии от молекул одной системы молекулам другой. Действительно, если одно из тел нагрето больше, то кинетическая энергия его молекул будет в среднем больше кинетической энергии молекул менее нагретого тела. При контакте молекулы обоих тел взаимодействуют. Результатом такого взаимодействия и является передача части энергии молекул одного тела молекулам другого без совершения макроскопической работы. Конечностью скоростей молекул объясняется тот факт, что одинаковая температура в обеих системах устанавливается не мгновенно, а спустя некоторое время, называемое **временем релаксации**.

### 3.10 Первый закон термодинамики

**Первый закон (или первое начало) термодинамики** является расширением механического закона сохранения энергии применительно к тмд - системам

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A. \quad (23)$$

Смысл первого закона термодинамики очень прост: тмд-система может "потратить" полученное ею тепло только на увеличение своей внутренней энергии  $\Delta U$  и на совершение работы против внешних сил  $\Delta A$ . Важно подчеркнуть, что все входящие в первый закон термодинамики величины являются **алгебраическими**, т.е. могут быть как положительными, так и отрицательными или равняться нулю. Например, отрицательность  $\Delta Q$  означает, что тепло **отнимается** от тмд - системы, а отрицательность  $\Delta A$  – что работу **над** системой совершают внешние силы. Алгебраический характер величин, входящих в соотношение (23), проявляется особенно ярко при анализе циклических процессов.

Закон (23) можно переписать в форме

$$\Delta A = \Delta Q - \Delta U,$$

из которой следует, что **не существует вечного двигателя первого рода**, который совершает работу без полученного извне тепла или за счет собственной внутренней энергии. Вычисляя внутреннюю энергию идеального газа (формула (20)),

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} RT,$$

мы получили, что она зависит только от количества газа и его температуры, и больше ни от каких тмд - параметров. Следовательно, изменение внутренней энергии определяется лишь значениями температуры газа в начале и в конце процесса. Обобщая этот пример, говорят, что некоторая физическая величина, характеризующая тмд - систему, является **функцией ее состояния**, если при произвольном тмд - процессе изменение этой величины определяется только значениями тмд - параметров начального и конечного состояний. Внутренняя энергия любой тмд - системы является

функцией состояния, но она может более сложно зависеть от температуры, объема системы и давления в ней, чем в случае идеального газа. Один из примеров нам встретился выше - это внутренняя энергия газа Ван дер Ваальса. Она зависит не только от температуры, но и от объема, поскольку учитывает потенциальную энергию взаимодействия отдельных молекул.

В противоположность внутренней энергии, переданное тепло  $\Delta Q$  и совершенная работа  $\Delta A$  не являются функциями состояния, а определяются видом тмд - процесса. Поясним сказанное на примере. Рассмотрим два одинаковых сосуда с одинаковыми количествами идеального газа, в одном из которых поршень закреплен. Пусть этим сосудам передано одинаковое количество теплоты  $\Delta Q$ . При передаче тепла в сосуде, с закрепленным поршнем, объем газа не изменяется, т.е. происходит изохорический процесс. Во втором сосуде поршень не закреплен, и по мере нагревания газа, увеличение его давления компенсируется увеличением объема (изобарический процесс). Следовательно, в первом случае все поступившее в газ тепло пойдет на увеличение его внутренней энергии, тогда как во втором случае на эту цель будет израсходована только часть тепла (другая часть пойдет на совершение газом работы против внешних сил). Таким образом, несмотря на одинаковое начальное состояние газа в сосудах и на одинаковое количество полученного сосудами тепла, конечное состояние рассматриваемых систем оказалось неодинаковым из-за различия процессов, протекающих в них.

Чтобы отметить неравноправие внутренней энергии с одной стороны и переданного тепла и совершенной работы с другой, первое начало термодинамики в дифференциальной форме записывают используя для бесконечно малой работы и переданного тепла символы отличные от дифференциала  $d$ , например  $\delta$

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (24)$$

Рассмотрим ограничения, к которым приводит первый закон термодинамики применительно к конкретным изопротессам в идеальном газе.

Напомним, что в идеальном газе внутренняя энергия  $U$  складывается из кинетических энергий отдельных молекул и справедлива формула (20) Из этой формулы видно, что, если температура газа в сосуде остается постоянной, то не изменяется и его внутренняя энергия. Таким образом, первый



закон термодинамики (23), примененный к идеальному газу, совершающему изотермический процесс, не включает слагаемого  $\Delta U$  и имеет вид

$$\Delta Q = \Delta A. \quad (25)$$

Исходя из (25) можно сказать, что при изотермическом процессе все тепло, полученное идеальным газом, тратится им на совершение работы против внешних сил.

Если тмд - система совершает изохорический процесс, то ее объем не изменяется  $\Delta V = 0$  и, следовательно, работа системы  $\Delta A = 0$ . Поэтому первый закон термодинамики в этом случае имеет вид

$$\Delta Q = \Delta U. \quad (26)$$

Из этой формулы следует, что в изохорическом процессе все тепло, поступающее в газ, идет на увеличение его внутренней энергии.

При изобарическом процессе тепло, поступающее в тмд - систему, расходуется как на увеличение ее внутренней энергии, так и на совершение системой работы против внешних сил. Первый закон термодинамики в этом случае будет иметь вид

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V. \quad (27)$$

### 3.11 Теплоемкость

Количество тепла, необходимое для увеличения температуры тела на один кельвин, называется **теплоемкостью тела**. Теплоемкость пропорциональна массе тела, поэтому для ее вычисления удобно использовать понятие **удельной теплоемкости**. По определению, удельной теплоемкостью вещества  $c$  называется количества тепла, необходимое для нагревания 1 кг этого вещества на 1 K. Количество тепла, необходимое для нагревания некоторой массы вещества  $m$  от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$ , можно рассчитать по формуле

$$\Delta Q = mc\Delta T, \quad (28)$$

где  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Такое же количество тепла выделится при остывании тела от температуры  $T_2$  до температуры  $T_1$ . Так как в формуле (28) фигу-

рирует разность температур  $\Delta T$ , а температурные шкалы Цельсия и Кельвина различаются только положением нуля, то  $\Delta T = T_2 - T_1 = t_2 - t_1 = \Delta t$  и (28) можно переписать в виде

$$\Delta Q = mc\Delta t.$$

Заметим, что теплоемкость вещества зависит, вообще говоря, от температуры. Эта зависимость вдали от температур фазовых переходов слаба и формула (28) в большинстве случаев может быть использована без ограничений. В частности, ее можно использовать для вычисления тепла, переданного идеальному газу. Однако когда температурной зависимостью теплоемкости пренебречь нельзя, для вычисления тепла, необходимого для нагревания вещества следует использовать интегральную формулу

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT. \quad (29)$$

### 3.12 Теплоемкость идеального газа. $C_P$ и $C_V$

Рассматривая теплоемкость газов оказывается удобнее использовать молярную теплоемкость, т. е. теплоемкость одного моля. Обычно молярная теплоемкость обозначается заглавной буквой  $C$ , в то время как удельная теплоемкость - строчной  $c$ . Связь между ними очень проста

$$C = \mu c, \quad (30)$$

где  $\mu$  - молярная масса газа.

Рассмотрим сосуд с одним молем ( $\frac{m}{\mu} = 1$ ) идеального газа. В соответствии с формулой (20), его внутренняя энергия зависит только от температуры и следовательно бесконечно малое изменение внутренней энергии дается формулой

$$dU = \frac{i}{2} R dT. \quad (31)$$

Будем нагревать сосуд не меняя при этом его объем (это обстоятельство отмечается у теплоемкости индексом  $V$ ). Для молярной теплоемкости можно записать по определению

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{V=const, \nu=1}.$$

Вспоминая, что при изохорическом процессе работа не совершается, из первого закона термодинамики  $dQ = dU$  получаем

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{V=const, \nu=1} = \left( \frac{dU}{dT} \right)_{V=const, \nu=1} = \frac{i}{2}R.$$

Последнее равенство получено с использованием формулы (31). Итак, молярная теплоемкость при постоянном объеме для идеального газа равна

$$C_V = \frac{i}{2}R, \quad (32)$$

и, следовательно, одинакова для всех идеальных газов, молекулы которых обладают одинаковым количеством степеней свободы. По этой причине молярную теплоемкость для газов использовать удобнее, чем удельную.

Найдем теперь молярную теплоемкость идеального газа при постоянном давлении  $C_P$ . По определению

$$C_P = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{P=const, \nu=1}.$$

Из первого закона термодинамики для изобарического процесса (см. (27))

$$dQ = dU + PdV.$$

Подставляя это соотношение в предыдущую формулу, получаем

$$C_P = \left( \frac{dU}{dT} \right)_{P=const, \nu=1} + P \left( \frac{dV}{dT} \right)_{P=const, \nu=1}.$$

Поскольку внутренняя энергия идеального газа не зависит ни от давления, ни от объема, первое слагаемое в полученной формуле дает теплоемкость при постоянном объеме. Чтобы вычислить второе слагаемое, выразим объем 1 моля идеального газа из уравнения (9)

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

и возьмем производную по  $T$

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_{P=const, \nu=1} = \frac{R}{P}.$$

Учитывая эти промежуточные результаты, получаем для молярной теплоемкости при постоянном давлении

$$C_P = C_V + R. \quad (33)$$

Теплоемкость  $C_P$  больше чем  $C_V$ , поскольку в изобарическом процессе часть тепла расходуется на работу против внешних сил.

### 3.13 Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона

Процесс при котором тмд-система не обменивается теплом с внешней средой ( $\Delta Q = 0$ ) называется **адиабатическим**. Первый закон термодинамики в этом случае принимает вид

$$0 = \Delta U + \Delta A. \quad (34)$$

Из равенства (34) следует, что эквивалентным образом адиабатический процесс можно определить как процесс совершения работы тмд-системой только за счет своей внутренней энергии  $\Delta A = -\Delta U$ . При адиабатическом процессе в идеальном газе изменяются все основные тмд - параметры: температура, давление и объем.

Выведем уравнение адиабатического процесса. Для этого запишем равенство (34) в бесконечно малых

$$dU + PdV = 0.$$

Подставляя изменение внутренней энергии  $dU = C_V \nu dT$  из формулы (31), получаем

$$C_V \nu dT + PdV = 0.$$

Чтобы вывести дифференциальное уравнение, выразим давление из уравнения состояния идеального газа

$$P = \nu RT \frac{1}{V},$$

и, после подстановки, получим

$$C_V dT + RT \frac{1}{V} dV = 0.$$

Поделив это соотношение на  $T$  и перенося второе слагаемое в правую часть, приходим к уравнению

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

После интегрирования

$$C_V \int \frac{dT}{T} = -R \int \frac{dV}{V}$$

получаем

$$C_V \ln T = -R \ln V + const.$$

Используя свойства логарифмов, приходим к соотношению

$$T^{C_V} V^R = const. \quad (35)$$

Поскольку в адиабатическом процессе одновременно выполняется уравнение состояния идеального газа и уравнение (35), можно заменить температуру

$$T = const PV.$$

После подстановки  $T$  в соотношение (35) и простых преобразований получаем уравнение Пуассона

$$PV^\gamma = const \quad \text{или} \quad P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma, \quad (36)$$

где  $\gamma$  - отношение молярных теплоемкостей газа при постоянном давлении  $C_P$  и при постоянном объеме  $C_V$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}. \quad (37)$$

Поскольку  $C_P > C_V$ , то  $\gamma > 1$ . Учитывая явные выражения для молярных теплоемкостей идеального газа (32) и (33), получаем

$$\gamma = \frac{i + 2}{i}. \quad (38)$$

Для одноатомного газа  $i = 3$ , поэтому  $\gamma = \frac{5}{3}$ , в других случаях подсчет дает другое значение  $\gamma$ . Так как  $\gamma > 1$ , то график адиабатического процесса (кривая  $a$  на Рис. 8) в  $P - V$  координатах проходит круче, чем график изотермического процесса (кривая  $b$  на том же Рис. 8)

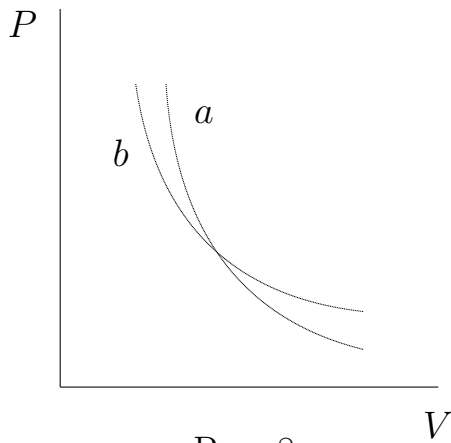


Рис. 8.

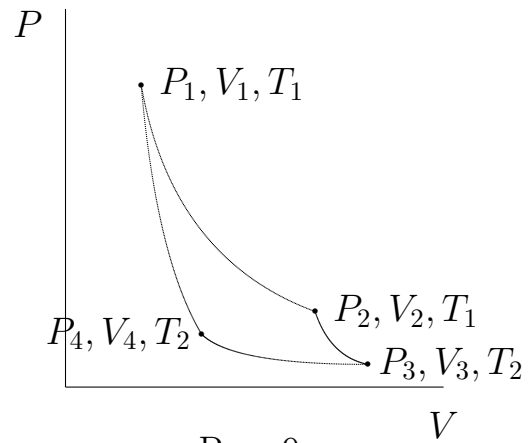


Рис. 9.

### 3.14 Уравнение политропического процесса

Как говорилось выше, политропическим процессом называется изменение состояния газа при котором его теплоемкость остается постоянной. В этом разделе выведем уравнение политропического процесса.

Учитывая определение теплоемкости

$$C = \frac{dQ}{dT},$$

и вспоминая формулу (31)

$$dU = \frac{i}{2}RdT = C_V dT,$$

запишем первый закон термодинамики (24) в виде

$$(C - C_V)dT = PdV. \quad (a)$$

Дифференцируя уравнение состояния идеального газа (для одного моля), получаем

$$RdT - VdP = PdV.$$

Приравнивая левые части двух последних соотношений и учитывая выражение молярной теплоемкости идеального газа при постоянном давлении (33), приходим к формуле

$$(C_P - C)dT = VdP. \quad (b)$$

Исключая  $dT$  из соотношений (a) и (b), приходим к дифференциальному уравнению с разделенными переменными

$$\frac{dP}{P} = -\frac{C_P - C}{C_V - C} \frac{dV}{V}.$$

Интегрирование этого уравнения приводит к уравнению (18)

$$PV^\kappa = const, \quad \kappa = \frac{C_P - C}{C_V - C}.$$

Сравнение полученного уравнения с уравнениями изотермического и адиабатического процессов формально дает теплоемкости

$$C_{\text{изотерм}} = \infty, \quad C_{\text{адиаб}} = 0.$$

Заметим, что некоторым процессам соответствует отрицательная теплоемкость.

### 3.15 Циклические процессы. Необратимость тепловых процессов

Среди всех тмд-процессов выделяются **циклические**, в которых система многократно проходит последовательность одних и тех же тмд-состояний, все время возвращаясь в исходное. Именно такие процессы протекают в тепловых двигателях. На любых диаграммах график циклического процесса выглядит как замкнутая кривая. Примером такого процесса является знаменитый и очень важный для термодинамики **цикл Карно** (см. Рис. 9), состоящий из двух изотерм (переходы из  $(P_1, V_1, T_1)$  в  $(P_2, V_2, T_1)$  и из  $(P_3, V_3, T_2)$  в  $(P_4, V_4, T_2)$ ) и двух адиабат (переходы из  $(P_2, V_2, T_1)$  в  $(P_3, V_3, T_2)$  и из  $(P_4, V_4, T_2)$  в  $(P_1, V_1, T_1)$ ). На Рис. 10 и 11 в  $P - V$  и  $V - T$  координатах приведены еще два примера циклических процессов

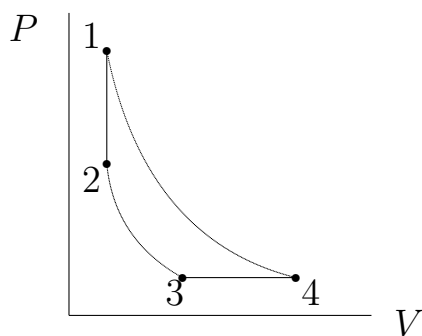


Рис. 10.

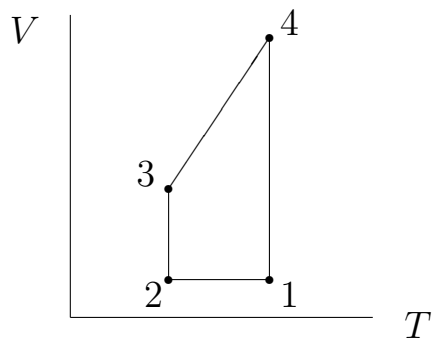


Рис. 11.

В качестве упражнения установите, из каких элементарных процессов состоят циклы на этих рисунках.

Термодинамический процесс называется **обратимым**, если он может проходить между двумя состояниями как в прямом, так и в обратном направлении, причем при возвращении в исходное состояние в окружающей среде не происходит никаких изменений. В природе обратимых процессов не существует. Однако, процесс, проходящий настолько медленно, что система в каждый момент времени находится в состоянии, близком к состоянию тмд - равновесия, считается обратимым. Процессы такого рода называются **квазистатическими**. Примерами идеальных обратимых процессов являются все рассмотренные нами элементарные процессы: изотермический, изобарический, изохорический и адиабатический. В качестве яркого примера необратимого процесса приведем процесс диффузии (например, процесс растворения капельки сиропа в воде). Процессы теплопередачи при **конечной** разности температур также являются необратимыми.

Циклический процесс называется **обратимым** или **идеальным**, если все составляющие его процессы обратимы. Например, циклы представленные на Рис. 9 - 11 – идеальны.

### 3.16 Принцип действия теплового двигателя. КПД теплового двигателя

**Тепловым двигателем или машиной** называется периодически действующее устройство, которое позволяет за счет полученного тепла совершать механическую работу. С точки зрения термодинамики, тепловая машина состоит из трех основных элементов: **нагревателя, рабочего тела и холодильника** (Рис. 12).



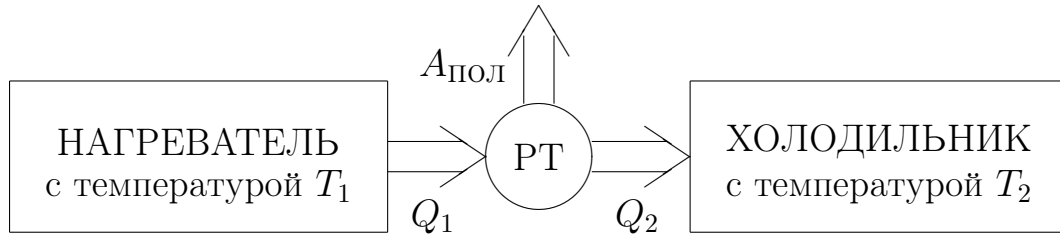


Рис. 12

Нагреватель представляется неограниченным резервуаром тепла, которое поступает к рабочему телу. Рабочее тело с поступлением тепла расширяется и совершает работу. Затем часть тепла передается холодильнику и рабочее тело возвращается в исходное тмд-состояние.

Отношение совершенной полезной работы к работе затраченной называется коэффициентом полезного действия (КПД) тепловой машины

$$\eta = \frac{A_{\text{пол}}}{A_{\text{затр}}}$$

Пусть в течение цикла нагреватель передает рабочему телу количество тепла  $Q_1$ , а рабочее тело возвращает холодильнику  $Q_2$ . Тогда полезная работа, совершенная машиной, находится как разность

$$A_{\text{пол}} = Q_1 - Q_2.$$

Затраченной работой следует считать эквивалентное ей количество тепла  $A_{\text{затр}} = Q_1$ , взятое у нагревателя. Таким образом, коэффициент полезного действия тепловой машины вычисляется по формуле

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (39)$$

Обратим внимание на то, что полезную работу двигателя уменьшает необходимость передавать тепло холодильнику. Поэтому естественно задать вопрос: зачем это делать? Ответ достаточно прост - чтобы вернуть рабочее тело в исходное состояние.

### 3.17 Идеальные тепловые машины. КПД машины Карно.

Для иллюстрации сказанного, рассмотрим подробнее идеальную тепловую машину, работающую на цикле Карно (см. Рис. 9). Вообще, тепловая

машина называется идеальной, если ее рабочее тело совершает идеальный цикл.

Пусть рабочее тело машины Карно (идеальный газ) находится в состоянии, характеризующемся параметрами  $P_1, V_1, T_1$ . На первом этапе цикла газ получает от нагревателя тепло  $Q_1$  и изотермически расширяется. Напомним, что при таком расширении изменение внутренней энергии газа равно нулю ( $\Delta U = 0$ ) и все полученное рабочим телом тепло идет на совершение работы против внешних сил ( $\Delta A = \Delta Q$ ). Достигнув состояния  $P_2, V_2, T_1$ , газ начинает расширяться адиабатически ( $\Delta Q = 0$ ) и переходит в состояние  $P_3, V_3, T_2$ . При этом, как мы помним, работа тепловой машины против внешних сил совершается только за счет уменьшения внутренней энергии газа ( $\Delta A = -\Delta U$ ). Как следствие, при адиабатическом расширении уменьшается температура газа (см. формулу (35)) и его давление (см. (36)). Изотермический переход системы из состояния  $P_3, V_3, T_2$  в состояние  $P_4, V_4, T_2$  требует передачи тепла холодильнику. Поскольку давление на каждом этапе этого процесса меньше, чем давление на верхней изотерме, то работа внешних сил по сжатию системы и равное ей тепло  $Q_2$ , переданное холодильнику, будут меньше  $Q_1$ . Адиабатный процесс на последнем этапе возвращает рабочее тело в исходное состояние, при этом повышается температура газа до первоначальной за счет совершения над газом работы.

Работа, совершенная тепловой машиной за цикл Карно, может быть численно выражена как площадь фигуры, ограниченной кривой цикла в  $P-V$  координатах (это справедливо для любого цикла). Действительно, выше было установлено, что работа тмд - системы в произвольном процессе численно равна площади под кривой, изображающей процесс в  $P-V$  координатах. В цикле Карно рабочее тело имеет наименьший объем  $V_1$  в начале цикла и наибольший объем  $V_3$  в конце первого адиабатического процесса. Следовательно, положительная работа, совершенная газом при переходе из  $(P_1, V_1, T_1)$  в  $(P_3, V_3, T_2)$ , соответствует площади фигуры, ограниченной верхней кривой цикла  $(P_1, V_1, T_1) \rightarrow (P_2, V_2, T_1) \rightarrow (P_3, V_3, T_2)$ , осью  $OV$  и перпендикулярами, опущенными из точек  $(P_1, V_1, T_1)$  и  $(P_3, V_3, T_2)$  на ось  $OV$ . При возвращении в исходное состояние по нижней кривой цикла Карно внешние силы совершают работу, соответствующую площади фигуры, ограниченной кривой  $(P_3, V_3, T_2) \rightarrow (P_4, V_4, T_2) \rightarrow (P_1, V_1, T_1)$ , теми же перпендикулярами, что и первая трапеция и осью  $OV$ . Таким образом, полезная работа, совершенная рабочим телом за цикл Карно, соответствует

площади фигуры, ограниченной кривой цикла.

Вычислим величину КПД машины Карно. Из определения (39) и разъяснений, данных в начале настоящего раздела, следует, что

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A_1 - A_2}{A_1},$$

где  $A_1$  - работа совершенная рабочим телом при изотермическом расширении, и  $A_2$  - работа совершенная над рабочим телом при изотермическом сжатии. Используя формулу для работы идеального газа в изотермическом процессе (17), получаем после сокращений

$$\frac{A_1 - A_2}{A_1} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}.$$

Из закона Бойля-Мариотта (5) и уравнения Пуассона (36) имеем равенства

$$P_1 V_1 = P_2 V_2, \quad P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma, \quad P_3 V_3 = P_4 V_4, \quad P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma$$

для всех четырех звеньев цикла. Перемножив по отдельности левые части этих равенств и их правые части, после простых алгебраических преобразований приходим к пропорции

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

откуда немедленно следует формула

$$\eta_{\text{Карно}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (40)$$

### 3.18 Второй закон термодинамики

Анализ, проведенный для тепловой машины работающей на цикле Карно, можно повторить для любой тепловой машины как идеальной, так и неидеальной. Вывод, который можно сделать из этого анализа, носит название **второго закона термодинамики: невозможно создание периодически действующей тепловой машины, которая совершала бы работу за счет переданного ей тепла, не возвращая части тепла холодильнику.** Эта формулировка принадлежит Кельвину и Планку.

Иногда тепловую машину, нарушающую второй закон термодинамики, называют вечным двигателем первого рода.

Наряду с приведенной формулировкой Кельвина и Планка, существует эквивалентная ей формулировка Клаузиуса: **невозможно самопроизвольная передача тепла от менее нагретого тела более нагретому**. Эквивалентность формулировок означает, что, принимая за истину первую из них, можно доказать вторую, и наоборот. Докажем эту эквивалентность. Метод доказательства - от противного - типичен для термодинамики.

Допустим, в нарушение формулировки Клаузиуса, тепло переходит от менее нагретого тела (1), к более нагретому телу (2). Пусть все тепло, полученное телом (2) от тела (1) за некоторый промежуток времени будет израсходовано частично на работу, частично будет возвращено телу (1) как холодильнику. Поскольку при этом тмд-состояние тела (2) не изменилось, получается, что тепловой двигатель, в нарушении утверждения Кельвина-Планка, совершил механическую работу только за счет тепла тела (1).

Обратно, пусть с помощью тепловой машины, в нарушение формулировки Кельвина - Планка, за цикл совершена механическая работа за счет всего тепла, полученного рабочим телом от теплового резервуара (1). Но всю эту работу можно, например, с помощью трения, превратить в тепло внутри более нагретого резервуара (2). Т.е. в нарушение формулировки Клаузиуса, передать тепло без совершения работы от менее нагретого тела более нагретому.

### 3.19 Теорема Карно

Коэффициент полезного действия тепловой машины (39)

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1},$$

из-за ограничения, накладываемого вторым законом термодинамики, не может достигать 1. Его величина определяется отношением  $Q_2$  к  $Q_1$ . Можно ли сделать это отношение сколь угодно малым? Ответ оказывается отрицательным и дается **теоремой Карно: среди всех тепловых машин, работающих с нагревателем, имеющим температуру  $T_1$ , и холодильником, с температурой  $T_2$ , максимальным КПД (40)**

$$\eta_{\text{ид}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

обладают идеальные тепловые машины, т.е. машины, работающие на обратимом цикле. Подчеркнем, что **все** идеальные тепловые машины, на каких бы обратимых циклах они не работали, обладают одинаковым КПД (40). Из формул (39) и (40) получаем следующее ограничение на количество тепла, передаваемого тепловым двигателем холодильнику

$$\eta \leq \eta_{\text{ид}}.$$

Знак равенства в этой формуле достигается когда КПД  $\eta$  относится к другой идеальной тепловой машине.

### 3.20 Холодильная машина

Рассмотрим тепловую машину рабочее тело которой (идеальный газ) проходит цикл Карно в обратном направлении (см. Рис. 9), т.е. против часовой стрелки. При этом у холодильника (с температурой  $T_2$ ) отнимается тепло  $Q_2$ , за счет которого изотермически расширяющийся газ совершает работу против внешних сил. Внешние силы совершают работу сжатия (при температуре  $T_1 > T_2$ ) и тепло  $Q_1$  передается нагревателю. Переданное нагревателю количество тепла  $Q_1$  больше тепла  $Q_2$ , отнятого у холодильника вследствие совершенной над газом работы. Таким образом, благодаря совершаемой работе, тепло от менее нагретого тела передается более нагретому.

КПД любой холодильной машины определяется отношением отнятого от холодильника (менее нагретого тела) тепла  $Q_2$ , к совершенной при этом работе  $A = Q_1 - Q_2$

$$\eta_{\text{холод}} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}. \quad (41)$$

В случае идеальной машины, получаем

$$\eta_{\text{ид. холод}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (42)$$

Из приведенных формул следует, при  $T_1 > T_2$  КПД холодильной машины может принимать и значения близкие к абсолютному нулю, и сколь угодно большие.

### 3.21 Термодинамическая энтропия

Рассмотрим тепловую машину, нагреватель которой имеет температуру  $T_1$ , а холодильник - температуру  $T_2$ . КПД такой машины дается формулой (39)

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Если тепловая машина идеальна, то ее КПД

$$\eta_{\text{ид}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

и, соответствии с теоремой Карно,

$$\eta \leq \eta_{\text{ид}}.$$

Для дальнейших рассуждений нам удобно несколько модифицировать обозначения. Будем считать тепло, которым обменивается рабочее тело с нагревателем и холодильником, алгебраической величиной. Это означает, что тепло полученное рабочим телом положительно, а тепло отданное - отрицательным. Следовательно, в формуле (39) надо заменить  $Q_2 \rightarrow -Q_2$ .

Подставив в неравенство  $\eta \leq \eta_{\text{ид}}$  выражения для КПД и выполнив простые преобразования, получим

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

Итак, если цикл обратим (идеален), то это неравенство становится равенством. Если цикл неидеален, то нестрогое неравенство становится строгим.

Обобщение предыдущих рассуждений на случай произвольного циклического процесса (уже не рассматриваемого как цикл какой-либо тепловой машины) приводит к неравенству

$$\oint_{\gamma} \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (43)$$

называемому неравенством Клаузиуса. Интеграл в (43) берется по циклу  $\gamma$ . Если цикл обратим, то интеграл равен нулю.

В определении механической потенциальной энергии мы сталкивались с контурными интегралами, подобными (43), когда давали определение консервативных силовых полей. Именно, поле называется консервативным, если работа его сил по любому замкнутому контуру равна нулю

$$\oint(\mathbf{F}, d\mathbf{l}) = 0. \quad (44)$$

Это свойство консервативных полей можно переформулировать как независимость работы, совершенной такими полями от пути. Если на тело действуют диссипативные силы (например, сила трения), то интеграл (44) отрицателен.

Для тела, движущегося в консервативном поле, можно определить потенциальную энергию, изменением которой измеряется работа сил этого поля.

В термодинамике, руководствуясь подобными соображениями, можно ввести физическую величину, называемую **энтропией**. Поскольку равенство контурного интеграла (43) нулю имеет место для любого обратимого процесса, можно сказать, что интеграл

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (45)$$

не зависит от вида обратимого процесса, который переводит тмд-систему из состояния  $A$  в состояние  $B$ . Величина  $\Delta S_{AB} = S_B - S_A$  называется изменением энтропии системы при переходе из состояния  $A$  в состояние  $B$ . Бесконечно малое изменение энтропии определяется формулой

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (46)$$

Учитывая (46), первый закон термодинамики для обратимых процессов можно переписать в виде

$$TdS = dU + dA. \quad (47)$$

### 3.22 Закон возрастания энтропии

Пусть тмд-система переходит из состояния  $A$  в состояние  $B$  посредством необратимого процесса, а возвращается в состояние  $A$  обратимым процессом. Из неравенства Клаузиуса следует

$$\int_{A(\text{необр})}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B(\text{обр})}^A \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

Из формулы (45) получаем

$$\int_{A(\text{необр})}^B \frac{dQ}{T} \leq S_B - S_A. \quad (48)$$

Если тмд-система не обменивается теплом с внешней средой, т.е. она замкнута, то  $\delta Q = 0$  и, следовательно, интеграл в (48) равен нулю. Получаем неравенство

$$S_A \leq S_B, \quad (49)$$

которое означает возрастание энтропии замкнутой тмд-системы при необратимых процессах. Равенство в соотношении (49) реализуется только в обратимых процессах.

## 4 Фазовые переходы

### 4.1 Изотермы реальных газов. Конденсация

Поместим в замкнутый сосуд с поршнем некоторое количество газа и будем его сжимать, поддерживая постоянной температуру. Изотермический процесс с **идеальным** газом описывается законом Бойля-Мариотта и его график в  $P - V$  координатах представляет собой гиперболу (см. левый график на Рис. 3) при любой температуре.

Вид изотермы реального газа зависит от температуры  $T$ . Изотермическое сжатие проведенное при температурах **выше** некоторого **критического** значения  $T_K$ , дает монотонную кривую, которая похожа на гиперболу тем больше, чем выше температура газа (Рис. 13, верхняя кривая). Этот же опыт, проведенный с реальным газом при температуре **ниже** критической, приводит к качественно иному результату – **конденсации**, то есть к



переходу вещества из газообразного состояния в жидкое. Процессу конденсации газа в жидкость соответствует горизонтальный участок на нижней кривой Рис. 13. На этом участке не только температура, но и давление газа остаются постоянными при уменьшении объема. Физически, при сжатии газа от объема  $V_2$  до объема  $V_1$  происходит постепенное превращение газа в жидкость. Любая точка на горизонтальном участке между объемами  $V_1$  и  $V_2$  соответствует некоторому соотношению масс газа и жидкости в сосуде, при объемах  $V \geq V_2$  все вещество находится в газообразном состоянии, при объемах  $V \leq V_1$  все вещество является жидкостью. Таким образом, изотермическое сжатие газа приводит к изменению его **агрегатного состояния**. В этом случае говорят о **фазовом переходе** вещества из газообразного в жидкое состояние.

Напомним, что жидкости обладают многими свойствами, отличающими их от газов:

- в обычных условиях плотности жидкостей значительно больше плотностей газов. На Рис. 13 вещество в жидкой фазе имеет меньший объем, чем в газообразной;
- жидкости менее сжимаемы, чем газы. Из Рис. 13 видно, что уменьшение объема газа на некоторую величину  $\Delta V$  приводит к значительно меньшему изменению давления, чем сжатие жидкости на такую же величину (из-за разного наклона графика в областях  $V < V_1$  и  $V > V_2$ );
- жидкости сохраняют свой объем, и не стремятся заполнить сосуд полностью как газы.

Для объяснения такого различия свойств жидкостей и газов необходимо принять во внимание взаимодействие молекул друг с другом. Напомним, что, обсуждая свойства идеальных газов, мы пренебрегали взаимодействием между молекулами.

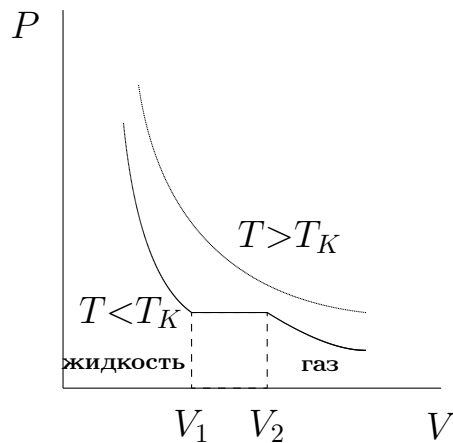


Рис. 13

Типичный график зависимости потенциальной энергии системы двух молекул представлен на рис. 45. Эта зависимость имеет следующие характерные черты:

- потенциальная энергия системы двух молекул достигает минимума  $E_{\text{мин}}$  на некотором расстоянии  $r_0$  между молекулами. Величина расстояния  $r_0$  имеет порядок  $10^{-10}$  м;
- потенциальная энергия увеличивается с увеличением расстояния между молекулами. Следовательно, молекулы на больших расстояниях притягиваются друг к другу (объясните!). Однако, это притяжение на расстояниях между молекулами больших  $10^{-9}$  м настолько мало, что им можно полностью пренебречь;
- потенциальная энергия резко увеличивается при уменьшении расстояния между молекулами. Следовательно, на расстояниях, меньших  $r_0$ , молекулы испытывают сильное отталкивание друг от друга.

Поскольку на расстояниях больших  $r_0$  молекулы притягиваются, то  $E_{\text{мин}}$  можно интерпретировать как работу, которую необходимо совершить, чтобы удалить две молекулы с расстояния  $r_0$  на бесконечно большое расстояние.

Взглянем теперь, используя приведенные выше сведения, на изотермическое сжатие газа с микроскопической точки зрения. Уменьшая объем сосуда, мы уменьшаем среднее расстояние между молекулами и, как следствие, межмолекулярное взаимодействие становится более интенсивным. Мерой

интенсивности является соотношение между величинами  $E_{\text{мин}}$  и средней кинетической энергии молекул газа  $\langle E_{\text{к}} \rangle$ . Напомним, что  $\langle E_{\text{к}} \rangle$  по порядку величины определяется температурой  $\langle E_{\text{к}} \rangle \sim kT$ . Если средняя кинетическая энергия молекул газа много больше  $E_{\text{мин}}$ , то конденсации не произойдет. Если выполняется приближенное равенство  $E_{\text{мин}} \approx kT$ , то молекулам станет энергетически выгодно располагаться на расстояниях, близких к  $r_0$  и газ конденсируется в жидкость. Молекулы жидкости выстраиваются таким образом, что каждая из них окружена связанными с ней соседями. Поскольку подвижность молекул сохраняется, то с течением времени соседние с рассматриваемой молекулой частицы оказываются замененными на другие. Дальнейшее сжатие жидкости вызывает сильное противодействие молекул, поскольку даже при небольшом уменьшении расстояния силы взаимного отталкивания становятся очень большими.

#### 4.2 Испарение. Насыщенные и ненасыщенные пары

Переход вещества из жидкого состояния в газообразное называется **испарением**. Конденсацию и испарение надо рассматривать как противоположные процессы. Для испарения жидкости ей нужно сообщить некоторое количество тепла. С точки зрения молекулярной теории тепло идет на увеличение кинетической энергии молекул до величин, значительно превышающих  $E_{\text{мин}}$ . При выполнении условия  $E_{\text{мин}} \ll kT$  силы взаимного притяжения не могут удержать молекулы от интенсивного движения. Эти молекулы, покидая жидкость, переходят в пар.

Количество теплоты  $q$ , необходимое для испарения 1 кг жидкости, называется **удельной теплотой парообразования**. Вычислить количество теплоты  $\Delta Q$ , необходимое для испарения жидкости массы  $\Delta m$ , можно по формуле

$$\Delta Q = q\Delta m. \quad (50)$$

Так как  $\Delta Q$  измеряется в джоулях, а  $\Delta m$  в килограммах, из формулы (50) следует, что  $q$  имеет размерность Дж/кг. Необходимо заметить, что количество энергии, выделяющееся при конденсации 1 кг газа, также равно  $q$ .

Поместим некоторое количество жидкости в сосуд с откачанным воздухом. Наиболее энергичные молекулы начнут покидать жидкость и перехо-

дуть в пар. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока давление пара не достигнет некоторого критического значения  $P_n$ . По достижении давления  $P_n$ , количество пара в сосуде будет оставаться неизменным. Это не означает, что молекулы перестанут переходить из жидкости в пар или возвращаться из пара в жидкость. Однако в любой интервал времени количество молекул, перешедших из жидкости в пар, будет равно количеству молекул, вернувшихся из пара в жидкость. Равновесие такого рода называется **динамическим**.

Пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью, называется **насыщенным**. Давление насыщенного пара увеличивается при повышении температуры. С другой стороны, давление насыщенного пара не зависит от наличия в сосуде других газов. Если из сосуда откачать предварительно воздух, то давление насыщенного водяного пара не изменится по сравнению с давлением пара в сосуде с воздухом.

#### 4.3 Водяной пар в атмосфере. Влажность воздуха. Зависимость температуры кипения жидкости от давления

В окружающем нас воздухе всегда присутствует водяной пар. Это связано с тем, что большая часть поверхности Земли покрыта водой. **Абсолютной влажностью** называют парциальное давление водяного пара в воздухе  $P_{вп}$ . Иногда абсолютную влажность определяют как **массу** водяного пара в  $1 \text{ м}^3$  воздуха и тогда ее измеряют в  $\text{кг}/\text{м}^3$ . **Относительной влажностью** называют отношение абсолютной влажности к давлению водяного пара  $P_n$ , необходимого для насыщения воздуха при той же температуре, и выраженное в процентах

$$\phi = \frac{P_{вп}}{P_n} 100\%. \quad (51)$$

Измерить влажность воздуха можно с помощью **гигрометра** или **психрометра**. Действие первого из этих приборов основано на свойстве волос удлиняться при увеличении влажности. Психрометр показывает разность температур сухого и влажного термометров, которая, в свою очередь, зависит от разности давлений насыщенного пара и водяного пара в воздухе в данных условиях.

По мере нагревания воды в открытом сосуде увеличивается ее испарение. При приближении температуры к некоторому критическому значению называемому **температурой кипения** на стенках и дне сосуда начинают интенсивно образовываться пузырьки водяного пара, которые растут и, отрываясь от стенок, поднимаются к поверхности воды. Такое явление называется **кипением**. Рост объема пузырьков возможен только в том случае, если давление пара в них не меньше, чем атмосферное давление. Это обусловлено тем, что при увеличении объема пузырька внутри жидкости совершается работа против сил атмосферного давления по подъему уровня воды в сосуде. Следовательно, температура кипения уменьшается с уменьшением атмосферного давления. При нормальном атмосферном давлении вода закипает при  $100^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.4 Кристаллические и аморфные твердые тела

Если достаточно охладить вещество, находившееся в жидком состоянии, то оно **кристаллизуется**, т.е. перейдет в твердое состояние. Среди физических свойств твердых тел, отличающих их от жидкостей, назовем:

- сохранение твердыми телами своей формы и объема при неразрушающих нагрузках;
- анизотропия физических свойств.

С точки зрения молекулярной теории, кинетическая энергия микроскопических частиц, составляющих твердое тело, мала, т.е. выполняется условие  $kT \ll E_{\text{мин}}$ . Следовательно, тепловое движение настолько слабо, что молекулы теряют способность перемещаться на большие расстояния и могут только совершать колебания около точек в пространстве, в которых действие всех соседних молекул уравновешено. Эти точки равновесия расположены очень регулярно, поэтому говорят, что молекулы движутся вблизи **узлов кристаллической решетки**, а сами тела называются **кристаллическими**. На Рис. 14 изображена кристаллическая решетка поваренной соли  $\text{NaCl}$  (большие кружки соответствуют атомам хлора, меньшие – атомам натрия. Любую кристаллическую решетку можно разбить (несколькими разными способами) на элементарные ячейки или "кирпичи из которых она вся строится. Пример ячейки, из которой можно построить кристаллическую решетку  $\text{CsCl}$ , приведен на Рис. 15. Приведенные рисунки

очень условны. Во-первых, атомы не стоят на месте, а совершают тепловые движения около своих положений равновесия (узлов решетки). Во-вторых, атомы в кристаллах расположены значительно ближе друг к другу, чем на рисунках. Расстояние между атомами по порядку величины равно размеру самих атомов.

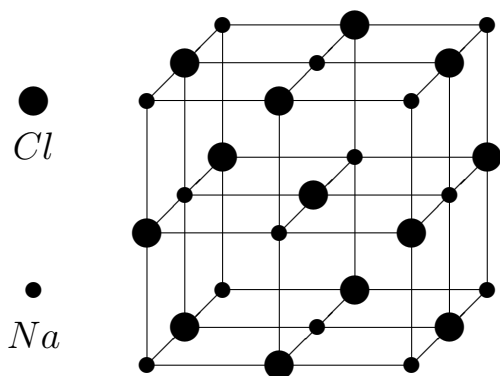


Рис. 14

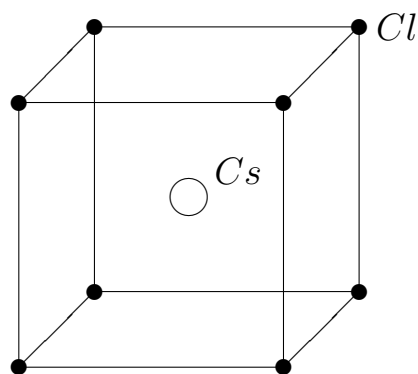


Рис. 15

Если весь объем тела составляет одна кристаллическая решетка, то мы имеем дело с **монокристаллом**. Монокристаллические тела характеризуются **анизотропией** физических свойств. Под этим подразумевается, что в различных направлениях могут быть разные упругие, тепловые, оптические и другие свойства.

Монокристаллы в природе встречаются редко, но их можно успешно выращивать в искусственных условиях. В естественных условиях тела чаще состоят из большого числа монокристаллов, хаотично сплавленных в одном теле. Такие тела называются **поликристаллами**. У поликристаллов анизотропия свойств отсутствует.

Маленькие кусочки кристаллических тел всегда имеют форму многогранников, грани которых расположены по отношению друг к другу под определенными углами. Это свойство отражает атомное строение кристаллов. Кристаллы бывают нескольких типов:

- ионные, в которых в узлах кристаллической решетки находятся ионы (пример  $NaCl$ , где в узлах решетки  $Na^+$  и  $Cl^-$ );
- атомные и молекулярные, в узлах которых расположены нейтральные атомы и молекулы (алмаз - пример атомного кристалла, лед - пример молекулярного);

- металлические, кристаллическую решетку которых составляют положительные ионы, отрицательные валентные электроны оказываются не связанными с конкретными атомами.

Другой тип твердых тел составляют **аморфные** тела, не имеющие кристаллической решетки и не обладающие анизотропией свойств (стекло). Аморфные тела неустойчивы и с большей или меньшей скоростью кристаллизуются (яркий пример, кристаллизация старых леденцов).

#### 4.5 Плавление. Тройная точка

Напомним, что теплоемкостью тела называется количество тепла, необходимое для его нагревания на один кельвин. Количество тепла, необходимое для увеличения температуры тела на  $\Delta T$ , можно найти по формуле (28)

$$\Delta Q = mc\Delta T,$$

где  $c$  - удельная теплоемкость вещества, из которого состоит тело.

По достижении определенной температуры  $T_{\text{пл}}$ , дальнейшее нагревание твердого тела приводит к его **плавлению**. Обратный процесс перехода тела из жидкого состояния в твердое называется **кристаллизацией** или **отвердеванием**. Количество теплоты  $\lambda$ , необходимое для плавления 1 кг вещества, называется **удельной теплотой плавления**. Количество теплоты, необходимое для плавления массы вещества  $\Delta m$ , вычисляется по формуле

$$\Delta Q = \lambda \Delta m. \quad (52)$$

Из этой формулы следует, что  $\lambda$  измеряется в Дж/кг. В процессе кристаллизации 1 кг жидкости выделяется такое же количество энергии  $\lambda$ , которое требуется для плавления 1 кг кристаллического вещества.

На Рис. 16 представлен график зависимости температуры некоторого тела от количества переданного ему тепла. Пусть тело находилось при температуре  $T_0$ . В области, где температура тела ниже температуры плавления, нагревание происходит по линейному закону в соответствии с формулой (28). При температуре  $T_{\text{пл}}$  начинается фазовый переход из кристаллического состояния в жидкое, и пока все тело не будет расплавлено, температура

$T_{пл}$  не изменится. На Рис. 16 промежуточным состояниям смеси жидкой и кристаллической фаз соответствует область ТЖ. Дальнейшая передача тепла будет сопровождаться линейным ростом температуры жидкости также в соответствии с формулой (28), но с другим значением удельной теплоемкости.

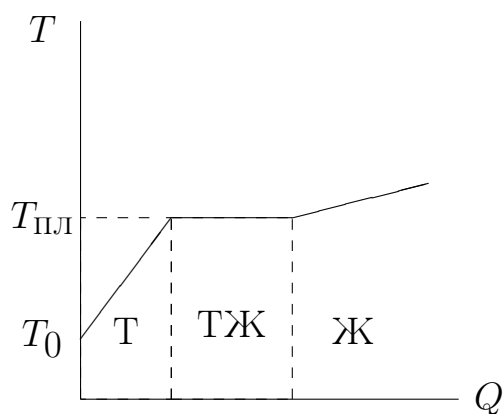


Рис. 16

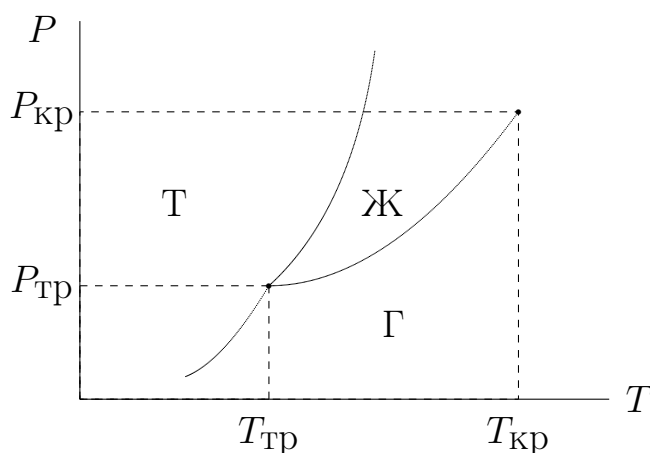


Рис. 17

Итак, при переходе из одного агрегатного состояния в другое возможны такие значения тмд - параметров, при которых в равновесии находится вещество в разных фазах. Изобразим эти значения на **диаграмме состояния** в  $P - T$  координатах (Рис. 17). На этой диаграмме области, где все вещество однородно и находится либо в газообразном состоянии Г, либо в жидком Ж, либо в твердом Т, разделены **кривыми фазового равновесия**. Эти кривые разделяют не только жидкость с паром и твердое тело с жидкостью, но и газ с твердым телом. Процесс перехода молекул из твердого состояния в жидкое называется **сублимацией**. Кривая, разделяющая твердую и газообразную фазы, соответствует такому набору тмд - параметров, при котором газ сосуществует с кристаллом. Точка на диаграмме Рис. 17, в которой пересекаются все три кривые фазового равновесия, называется **тройной точкой**. При термодинамических условиях, соответствующих этой точке, могут одновременно сосуществовать, находясь в равновесии, все три агрегатных состояния вещества. Тройная точка для любого вещества только одна, и набор тмд - параметров  $(T_{тр}, P_{тр})$  является важной характеристикой вещества. Для воды  $T_{тр} = 273,16$  К при нормальном давлении.

Выше мы видели, что изотермическое сжатие газа не приводит к кон-



денсации при температурах выше некоторого критического значения. На Рис. 17 отражением этого свойства является существование **критической точки**, которой заканчивается кривая фазового равновесия между жидкостью и паром. Для любого состояния газа можно выбрать такой тмд - процесс, последовательность состояний в котором обходит критическую точку и, минуя кривую фазового равновесия, переводит пар в жидкость. Для воды критическая точка характеризуется следующими параметрами  $T_{кр} = 647,4 \text{ К}$  и  $P_{кр} = 22,13 \text{ МПа}$ .

## 5 Примеры решения задач по термодинамике

### 5.1 Изотермический процесс в идеальном газе

#### Задача 1

Поршневым насосом откачивают воздух из сосуда емкостью  $V = 4 \text{ л}$  от давления  $P_0$  до давления  $P = P_0/4$ . За какое число ходов поршня будет откачан воздух? Объем поршня  $\Delta V = 200 \text{ см}^3$ . Откачивание считать изотермическим.

#### Решение

Пусть на  $(n - 1)$ -м ходу поршня давление в сосуде достигло значения  $P_{n-1}$ . Тогда давление на  $(n)$ -м ходу находим из закона Бойля-Мариотта (5)

$$P_{n-1}V = P_n(V + \Delta V), \quad P_n = \frac{V}{V + \Delta V} P_{n-1}.$$

Из последней формулы следует

$$P_n = \left( \frac{V}{V + \Delta V} \right)^n P_0.$$

Так как после  $(n)$ -го хода поршня давление должно стать меньше  $P$ , приходим к неравенству

$$P \geq P_n = \left( \frac{V}{V + \Delta V} \right)^n P_0,$$

откуда, после простого преобразования и взятия логарифма, получаем

$$n \geq \frac{\ln \left( \frac{P_0}{P} \right)}{\ln \left( \frac{V + \Delta V}{V} \right)} \approx 29.$$

## 5.2 Смесь газов

### Задача 2

В сосуде содержится смесь водорода и гелия. Определите плотность смеси, если ее температура  $t = 20^\circ C$  и давление  $P = 10^3$  мм рт.ст. Масса водорода  $m_1 = 5$  г, масса гелия  $m_2 = 8$  г.

### Решение

Запишем уравнение Менделеева-Клапейрона для смеси двух газов (11)

$$PV = \left( \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right) RT.$$

Плотность вещества определяется соотношением  $\rho = m/V$ , где  $m$  – масса вещества,  $V$  – его объем. В рассматриваемом случае полная масса смеси газов равна  $m = m_1 + m_2$ , а объем находится из уравнения Менделеева-Клапейрона

$$V = \left( \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right) \frac{RT}{P}.$$

Окончательно получаем формулу

$$\rho = \frac{m_1 + m_2}{V} = \frac{(m_1 + m_2)P}{\left( \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right) RT}.$$

Подставляя в эту формулу числовые данные (предварительно представленные в системе СИ):  $T = 293$  К,  $P = 1,33 \cdot 10^5$  Па,  $m_1 = 5 \cdot 10^{-3}$  кг,  $m_2 = 8 \cdot 10^{-3}$  кг, получаем плотность  $\rho = 0.16$  кг/м<sup>3</sup>.

## 5.3 Вычисление работы

### Задача 3

Вычислить работу, совершаемую газом при расширении от объема  $V_0$  до объема  $2V_0$ , если давление зависит от объема по закону

$$p = p_0 e^{-\alpha \frac{V-V_0}{V_0}},$$

где  $\alpha$  – безразмерная постоянная,  $p_0$  – начальное давление.

## Решение

В настоящей задаче требуется прямое вычисление работы по формуле (15)

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Подставим в нее давление  $p = p(V)$  из условия и вынесем за знак интеграла постоянные множители

$$A_{12} = \int_{V_0}^{2V_0} p dV = p_0 e^\alpha \int_{V_0}^{2V_0} e^{-\alpha \frac{V}{V_0}} dV.$$

Полученный интеграл берется без труда

$$\int_{V_0}^{2V_0} e^{-\alpha \frac{V}{V_0}} dV = -\frac{V_0}{\alpha} \int_{V_0}^{2V_0} d(e^{-\alpha \frac{V}{V_0}}) = \frac{V_0}{\alpha} (e^{-\alpha} - e^{-2\alpha}).$$

Учитывая ранее вынесенный множитель, приходим к окончательному результату

$$A_{12} = \frac{p_0 V_0}{\alpha} (1 - e^{-\alpha}).$$

Из полученного результата можно извлечь формулу работы в изобарическом процессе. Поскольку при нулевом значении  $\alpha$  давление в условии Задачи 2 изменяться не будет, может показаться, что в ответе достаточно просто положить  $\alpha = 0$ . В этом случае, однако, мы сталкиваемся с неопределенностью  $\frac{0}{0}$ . Поэтому следует взять корректный предел, используя правило Лопиталья

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{1 - e^{-\alpha}}{\alpha} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} e^{-\alpha} = 1.$$

Получаем выражение для работы в изобарическом процессе  $A_{12} = p_0 V_0$ , которое согласуется с формулой (16).

## Упражнение

Получите из формулы работы в политропическом процессе формулу работы в процессе изотермическом.

## 5.4 КПД цикла

### Задача 4

Найти КПД цикла, состоящего из двух изотерм и двух изобар (предельные значения температур -  $T_2 > T_1$ , давлений -  $p_1 > p_2$ ). Рабочее тело - азот.

### Решение

Чтобы использовать определение КПД

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

необходимо выяснить, на каких этапах цикла рабочее тело обменивалось теплом с нагревателем и холодильником и вычислить  $Q_1$  и  $Q_2$ . Начнем с

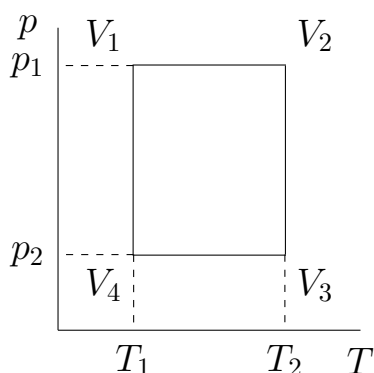


Рис. 18

изобарического перехода  $(p_1, T_1, V_1) \rightarrow (p_1, T_2, V_2)$ . Это процесс с увеличением температуры и, следовательно, с увеличением объема (7). Такой процесс происходит с поглощением тепла, которое можно вычислить по формуле

$$Q'_1 = C_p \nu (T_2 - T_1).$$

Переход  $(p_1, T_2, V_2) \rightarrow (p_2, T_2, V_3)$  является изотермическим процессом с уменьшением давления, следовательно - с увеличением объема.

Поскольку газ считается идеальным, в этом процессе не изменяется его внутренняя энергия, а работа расширения (17) совершается за счет полученного тепла - следствие первого закона термодинамики

$$Q_1'' = A_{23} = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_2}.$$

Поскольку для изотермического процесса  $p_1 V_2 = p_2 V_3$ , последнюю формулу можно переписать в виде

$$Q_1'' = \nu RT_2 \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Из вида цикла ясно, что переход  $(p_2, T_2, V_3) \rightarrow (p_2, T_1, V_4)$  есть изобарический процесс с передачей тепла

$$Q_2' = C_p \nu (T_2 - T_1) = Q_1'$$

холодильной установке (способной обратимо обмениваться теплом с рабочим телом), а переход  $(p_2, T_1, V_4) \rightarrow (p_1, T_1, V_1)$  есть изотермический процесс сжатия, при котором холодильной установке передается тепло

$$Q_2'' = \nu RT_1 \ln \frac{V_4}{V_1} = \nu RT_1 \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Осталось воспользоваться формулой КПД, учитывая  $Q_1 = Q_1' + Q_1''$  и  $Q_2 = Q_2' + Q_2''$ . После простых сокращений, получаем

$$\eta = \frac{(T_2 - T_1) \ln \frac{p_1}{p_2}}{\frac{i+2}{2}(T_2 - T_1) + T_2 \ln \frac{p_1}{p_2}},$$

где было учтено, что  $C_p = \frac{i+2}{2}R$ .

Еще несколько задач на вычисление КПД различных циклов можно найти в пособии [4].

## 5.5 Уравнение теплового баланса

### Задача 5

В термостат с  $m_1 = 200$  г воды при температуре  $t_1 = 20^\circ\text{C}$  добавили  $m_2 = 400$  г воды при температуре  $t_2 = 80^\circ\text{C}$ . Определите температуру смеси, установившуюся в термостате. Утечкой тепла через стенки термостата пренебречь.

## Решение

Обозначим за  $t$  установившуюся в термостате температуру. Поскольку тепло всегда переходит от более нагретого тела к менее нагретому, имеем  $t_1 < t < t_2$ . Тогда тепло, полученное более холодной водой при смешивании, можно записать как  $\Delta Q_1 = cm_1(t - t_1)$ , где  $c$  - удельная теплоемкость воды. С другой стороны, тепло, отданное более нагретой водой, вычисляется по формуле  $\Delta Q_2 = cm_2(t_2 - t)$ . Из закона сохранения энергии следует, что  $\Delta Q_1 = \Delta Q_2$ . Это дает уравнение

$$cm_1(t - t_1) = cm_2(t_2 - t),$$

называемое уравнением теплового баланса. Решая полученное уравнение относительно  $t$ , получаем

$$t = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2} = 60^\circ C.$$

### 5.6 Тепловой баланс при фазовом переходе

#### Задача 6

В калориметр, содержащий 250 г воды при температуре  $15^\circ C$ , брошено 20 г мокрого снега (смесь льда и воды). Температура в калориметре понизилась на  $5^\circ C$ . Сколько воды было в снеге? Теплоемкостью калориметра пренебречь. Удельная теплоемкость воды  $4,19 \cdot 10^3$  Дж/(кг·К), удельная теплота плавления льда  $3,35 \cdot 10^5$  Дж/кг.

#### Решение

Из условия задачи следует, что вода массы  $m_1 = 250$  г остыла на  $\Delta t_1 = t_1 - t = 5^\circ C$ . При этом она потеряла количество тепла, равное  $\Delta Q = m_1 c_B \Delta t_1$ , где  $c_B$  - теплоемкость воды. С другой стороны, это количество тепла пошло на плавление массы  $m$  льда и на последующее нагревание полученной воды массы  $m_2 = 20$  г. Уравнение теплового баланса в этом случае имеет вид

$$m_1 c_B \Delta t_1 = m \lambda + m_2 c_B \Delta t_2.$$

Здесь  $\lambda$  - удельная теплота плавления льда,  $\Delta t_2 = 10^0 C$  - температурный интервал, на который нагрелся мокрый снег. Разрешая полученное уравнение относительно  $m$  и подставляя исходные данные в системе СИ, получаем

$$m = \frac{(m_1 \Delta t_1 - m_2 \Delta t_2) c_B}{\lambda} = 0,013 \text{ кг.}$$

## 5.7 Вывод уравнения процесса

### Задача 7

Выведите уравнение процесса в идеальном газе, если его молярная теплоемкость изменяется по закону  $C = C_V + \alpha p$ , где  $\alpha$  - постоянная величина.

### Решение

Переданное одному молю газа тепло определяется, с одной стороны, первым законом термодинамики (23)

$$dQ = dU + pdV,$$

с другой стороны, формулой

$$dQ = CdT,$$

следующей из определения теплоемкости. Приравнивая правые части выписанных равенств и учитывая условие задачи, получаем соотношение

$$dU + pdV = (C_V + \alpha p)dT.$$

Так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры (31), то, используя формулу  $dU = C_V dT$  для одного моля газа, упрощаем полученное соотношение

$$dV = \alpha dT.$$

Используя свойства дифференциалов, приходим к формуле

$$d(V - \alpha T) = 0,$$

из которой немедленно следует искомое уравнение процесса

$$V - \alpha T = \text{const.}$$

## 5.8 Вычисление энтропии

### Задача 8

Найдите изменение энтропии при нагревании 100 г воды от  $20^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$  и последующем превращении воды в пар той же температуры. Удельная теплоемкость воды  $4,19\text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ , удельная теплота парообразования  $\lambda = 2256\text{ кДж}/\text{кг}$ .

### Решение

Изменение энтропии термодинамической системы при переходе из состояния  $A$  в состояние  $B$  вычисляется по формуле (45)

$$\Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{dQ}{T}.$$

Результат вычисления зависит от термодинамических процессов, в результате которых произошел этот переход. В рассматриваемой задаче вода сначала была нагрета от комнатной температуры до температуры кипения, а затем превращена в пар. Полное изменение энтропии воды складывается из двух частей:  $\Delta S_1$  - изменение при нагревании,  $\Delta S_2$  - изменение при испарении. При нагревании

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mcdT}{T} = mc \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = mc \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right).$$

При испарении

$$\Delta S_2 = \frac{\lambda m}{T_2}.$$

При вычислении полного изменения энтропии воды получаем

$$\Delta S = mc \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + \frac{\lambda m}{T_2} \approx 706\text{ Дж}/\text{К}.$$

## 5.9 Политропический процесс

### Задача 9

$5\text{ м}^3$  воздуха при давлении  $4\text{ кПа}$  и температуре  $60^\circ\text{C}$  расширяются до трехкратного объема и давления  $750\text{ Па}$ . Вычислить показатель политропы, работу расширения, количество выделившейся теплоты и изменение внутренней энергии при этом процессе.



## Решение

Уравнение политропы (18)

$$P_1 V_1^\kappa = P_2 V_2^\kappa$$

представим в виде

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\kappa = \left(\frac{P_1}{P_2}\right).$$

После логарифмирования полученного соотношения и простого преобразования получаем

$$\kappa = \frac{\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)}{\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} \approx 1,52.$$

Работу расширения в политропическом процессе вычисляем по формуле (19), используя данные задачи и найденный показатель политропы

$$A_{\text{политр}} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1 - \kappa} \approx 16,7 \text{ кДж.}$$

Далее, снова используя уравнение политропы (18) и соотношение (8)

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2},$$

приходим к формуле

$$V_1^{\kappa-1} T_1 = V_2^{\kappa-1} T_2,$$

из которой получаем температуру газа в конце расширения

$$T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} T_1 \approx 187 \text{ К.}$$

Используя уравнение Менделеева-Клапейрона для смеси двух газов (11)

$$PV = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2}\right) RT = (\nu_1 + \nu_2) RT,$$

находим количество молей воздуха

$$\nu = \nu_1 + \nu_2 = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \approx 7,2 \text{ моль.}$$

Изменение внутренней энергии газа составляет (воздух, в основном, состоит из двухатомных газов)

$$\Delta U = \frac{5}{2} R \nu (T_2 - T_1) \approx -21,9 \text{ кДж.}$$

Наконец, из первого закона термодинамики получаем

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A \approx -21,9 + 16,7 = -5,2 \text{ кДж.}$$

Из полученного числового результата следует, что тепло в рассматриваемом процессе передавалось внешней среде.

Этот же результат можно получить по-другому. Из соотношения (см. п. 3.14)

$$\kappa = \frac{C_P - C}{C_V - C}$$

находим молярную теплоемкость воздуха

$$C = \frac{C_P - \kappa C_V}{\kappa - 1}.$$

Используя тот факт, что воздух состоит, в основном, из двухатомных газов, т.е.  $C_V = 5/2 R$ ,  $C_P = 7/2 R$ , получаем отрицательную (!) теплоемкость

$$C \approx -0.59 R.$$

Наконец,

$$\Delta Q = C\nu(T_2 - T_1) \approx -5,2 \text{ кДж,}$$

т.е. полученное выше числовое значение.

## 5.10 Влажность воздуха

### Задача 10

Относительная влажность воздуха днем при температуре  $30^\circ \text{C}$  равна 55 %, ночью температура упала до  $15^\circ \text{C}$ . Определить, сколько росы выделится из каждого кубометра воздуха. Давление насыщающего водяного пара при температуре  $30^\circ \text{C}$  равно 4229 Па, при температуре  $15^\circ \text{C}$  - 1706 Па.

### Решение

Относительная влажность определяется формулой (51)

$$\phi = \frac{P_{\text{ав}}}{P_{\text{н}}} 100\%,$$

где  $P_{\text{ав}}$  - абсолютная влажность,  $P_{\text{н}}$  - давление водяного пара, необходимое для насыщения воздуха при данной температуре. Водяной пар присутствующий в воздухе при  $30^\circ$ , охлажденный до температуры  $15^\circ$  С дает влажность

$$\phi_{15} = \frac{P_{\text{н},30}}{P_{\text{н},15}} \phi_{30} \approx 136 \% > 100 \%,$$

что означает конденсацию части пара. Давление оставшегося пара равно  $P_{\text{н},15}$ . Изменение давления при конденсации вычисляется по формуле

$$\Delta P = \frac{55 \%}{100 \%} P_{\text{н},30} - P_{\text{н},15} \approx 620 \text{ Па.}$$

Плотность пара можно найти с помощью уравнения состояния идеального газа

$$\rho = \frac{\mu P}{RT},$$

откуда изменение плотности из-за конденсации вычисляется по формуле

$$\Delta \rho = \frac{\mu}{RT_{30}} \frac{55 \%}{100 \%} P_{\text{н},30} - \frac{\mu}{RT_{15}} P_{\text{н},15} \approx 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3.$$

В этих формулах  $\mu = 18 \cdot 10^{-3}$  кг/моль - молярный вес воды.

## 5.11 Газ Ван-дер-Ваальса

### Задача 11

Два киломоля азота находятся при температуре  $T = 300$  К и давлении  $p = 5 \cdot 10^6$  Па. Найдите объем газа, считая, что состояние кислорода при данных условиях описывается уравнением Ван-дер-Ваальса с постоянными  $a = 1,36 \cdot 10^5$  н·м<sup>4</sup>/кмоль<sup>2</sup> и  $b = 3,85 \cdot 10^{-2}$  м<sup>3</sup>/кмоль.

### Решение

Уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольного количества молей газа имеет вид (см. п. 3.5)

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

Это уравнение удобно переписать следующим образом

$$V = \frac{\nu RT}{P^2 + \nu^2 a/V^2} + \nu b.$$

После подстановки числовых данных получаем

$$V \approx \frac{5 \cdot 10^6 V^2}{5 \cdot 10^6 V^2 + 0.54} + 7,7 \cdot 10^{-5}.$$

Легко заметить, что при  $V > 0.01 \text{ м}^3$  правая часть почти не зависит от  $V$  и с хорошей точностью равна  $1 \text{ м}^3$ . Таким образом, ответ на вопрос задачи получен.

При желании получить более точный ответ, можно уравнение Ван-дер-Ваальса простым преобразованием привести к кубической форме и решить с помощью формул Кардано.

### Список литературы

- [1] Иродов И.Е., Физика макросистем. Основные законы, М., Бинум, 2008.
- [2] Савельев И.В., Курс физики, Т.1, Механика. Молекулярная физика, М., Лань, 2008.
- [3] Трофимова Т.И., Курс физики, М., 2010.
- [4] Боборыкина Е.Н., Соколов М. А., Термодинамические циклы, Спб ГПУ, 2014.
- [5] Таблицы физических величин, Справочник под ред. академика И.К. Кикоина, М., Атомиздат, 1976.