

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РЯЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РАДИОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. В.Ф. УТКИНА**

**И.Г. ВЕСНОВ, Ю.В. ЧЕРКАСОВА, А.С. ИВАНИКОВ,  
Д.В. КИРЮШИН, В.В. ИВАНОВ**

**ТЕРМОДИНАМИКА.  
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Рязань 2025

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Рязанский государственный радиотехнический университет  
им. В.Ф. Уткина

И.Г. ВЕСНОВ, Ю.В. ЧЕРКАСОВА, А.С. ИВАНИКОВ,  
Д.В. КИРЮШИН, В.В. ИВАНОВ

# **ТЕРМОДИНАМИКА. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Учебное пособие

*Рекомендовано научно-методическим советом ФГБОУ ВО «Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина» в качестве учебного пособия для студентов очной и заочной форм обучения всех технических направлений (уровень 3, 5, квалификации «бакалавр» и «специалист»), дисциплина «Физика», а также для направления 38.03.02 (уровень 3; квалификация «бакалавр»), дисциплина «Научные основы инновационных технологий».*

Рязань 2025

УДК 533.1

Термодинамика. Лабораторный практикум: учеб. пособие / И.Г. Веснов, Ю.В. Черкасова, А.С. Иваников, Д.В. Кирюшин, В.В. Иванов; Рязан. гос. радиотехн. ун-т им. В.Ф. Уткина. Рязань, 2025. 80 с.

Приведено систематическое изложение основ термодинамики, сопровождающееся подробным выводом важнейших формул и соотношений. Дано описание трёх лабораторных работ, включающее в себя метод эксперимента, порядок выполнения работ и итоговые контрольные вопросы.

Предназначено для студентов всех направлений подготовки бакалавров и специальностей, изучающих дисциплины «Физика» и «Научные основы инновационных технологий».

Табл. 3. Ил. 26. Библиогр.: 3 назв.

*Внутренняя энергия, работа газа, теплота, теплоёмкость, энтропия*

Рекомендовано научно-методическим советом Рязанского государственного радиотехнического университета им. В.Ф. Уткина.

Рецензенты: А.А. Трубицын – д-р физ.-мат. наук, доцент, профессор кафедры ПЭЛ ФГБОУ ВО «Рязанский государственный радиотехнический университет имени В.Ф. Уткина».

Т.Г. Авачёва – канд. физ.-мат. наук, доцент, заведующая кафедрой математики, физики и медицинской информатики ФГБОУ ВО «Рязанский государственный медицинский университет имени академика И.П. Павлова» Министерства здравоохранения Российской Федерации.

Веснов Игорь Геннадьевич  
Черкасова Юлия Вадимовна  
Иваников Александр Сергеевич  
Кирюшин Дмитрий Вячеславович  
Иванов Владимир Васильевич

Термодинамика. Лабораторный практикум

Редактор Р.К. Мангутова  
Корректор С.В. Макушина

Подписано в печать ХХ.ХХ.25. Формат бумаги 60х84 1/16.

Бумага писчая. Печать трафаретная. Усл. печ. л. 5,0.

Тираж 100 экз. Заказ

Рязанский государственный радиотехнический университет.

390005, Рязань, ул. Гагарина, 59/1.

Редакционно-издательский центр РГРТУ.

© Рязанский государственный  
радиотехнический университет  
им. В.Ф. Уткина, 2025

## 1. Элементы теории

### 1.1. О двух методах изучения свойств макротел

*Макроскопическими системами (макросистемами)* называют такие, которые состоят из очень большого числа частиц (атомов, молекул, электронов, фотонов и др.).

*Макроскопическими телами (макротелами)* называются такие, которые содержат более  $10^4$  атомов или молекул размерами более  $10^{-8}$  м. Например, газ.

В настоящее время в науке сложилось два подхода к описанию поведения макротел: *термодинамический и статистический*. Первый основан на изучении свойств макротел без учёта особенностей их внутреннего строения. При этом подходе используют понятия и физические величины, относящиеся к системе в целом. Например, идеальный газ в состоянии равновесия характеризуют объемом, давлением и температурой. Выводы *термодинамики* основаны на *началах*, которые представляют собой обобщение небольшого числа экспериментальных фактов. Таким образом, термодинамика является постулативной наукой, что является главным её достоинством. В самом деле, с момента возникновения термодинамики (первая половина XIX в.) ни один из её выводов не изменился в результате развития науки.

Статистический (молекулярно-кинетический или микрофизический) подход основан на идее о молекулярном строении вещества. Огромное число частиц, из которых состоят макротела, обуславливает принципиальную невозможность описания их свойств на основе законов классической механики. Решить систему колоссального числа дифференциальных уравнений при заданных начальных условиях не представляется возможным. Преодолеть указанные трудности можно не определяя поведение отдельных молекул, а лишь вычисляя *средние величины*, характеризующие движение и взаимодействие огромной совокупности частиц. Таким образом, статистический подход (*статистическая физика*) позволяет объяснить макроскопические свойства тел как проявление суммарного действия молекул. Статистическая физика как научное направление имеет длительную историю развития, но её современная структура сложилась в начале XX в. Главным образом благодаря работам Дж. Максвелла, Л. Больцмана и Д. Гиббса.

Оба подхода к изучению свойств макротел – термодинамический и статистический – дополняют друг друга. Термодинамический подход характеризуется своей общностью и позволяет изучать явления без знаний

их внутренних механизмов и моделей. Статистический же подход позволяет понять суть явлений, установить связь поведения системы в целом с поведением и свойствами отдельных частиц. Их комбинированное применение способствует наиболее эффективному решению той или иной научной проблемы.

## **1.2. Классификация термодинамических систем**

*Термодинамической системой* называется мысленно выделенная макроскопическая система, изучаемая методами термодинамики. *Внешней средой* или *внешними телами* называются все тела, не входящие в рассматриваемую термодинамическую систему.

Если термодинамическая система может обмениваться веществом с внешней средой (например, испаряющаяся жидкость или живые организмы), то она называется *открытой системой*. Если же обмен веществом с внешней средой невозможен, то такая термодинамическая система называется *закрытой системой*. В дальнейшем будем рассматривать только закрытые системы, химический состав и масса которых неизменны.

Термодинамическая система, все части которой обладают одинаковыми свойствами, называется *однородной (гомогенной)*. Систему, не отвечающую этому требованию, называют *неоднородной (гетерогенной)*. Однородную часть термодинамической системы, отделённую от других частей границей раздела, называются *фазой*. При этом в соответствии с различными видами агрегатного состояния вещества различают газообразные, жидкие, твёрдые (кристаллические) фазы. Отметим, что понятие фазы не полностью совпадает с понятием агрегатного состояния вещества. В одном и том же агрегатном состоянии вещество может иметь несколько фаз. Например, для воды известно несколько модификаций твёрдого состояния (лёд), являющихся её различными твёрдыми фазами.

Термодинамическая система, которая не обменивается с внешней средой ни веществом, ни энергией, называется *изолированной*.

Если термодинамическая система не обменивается энергией с внешней средой путём теплообмена (излучение, конвекция, теплопроводность), то она называется *теплоизолированной (адиабатически изолированной или адиабатной)*. Реальную термодинамическую систему можно считать теплоизолированной в каком-либо процессе, если изменения её состояния в этом процессе происходят достаточно быстро, и теплообмен не успевает эффективно происходить (например, при быстром сжатии газа в цилиндре с подвижным поршнем).

Термодинамическая система называется *замкнутой (механически изолированной)*, если отсутствует механическое взаимодействие этой системы с внешней средой (например, газ в сосуде постоянного объёма). Отсутствие механического взаимодействия означает невозможность обмена

энергией между термодинамической системой и внешней средой путём совершения работы.

### **1.3. Термодинамические параметры и процессы**

Физические величины, характеризующие состояние термодинамической системы, называются *термодинамическими параметрами (параметрами состояния)*. Таковыми являются давление, объём, температура, плотность, концентрация и др. Тепловое движение приводит к беспорядочным изменениям параметров состояния – *флуктуациям*. Однако за промежуток времени, существенно больший среднего времени одного столкновения, параметры состояния приближаются к своим средним значениям, которые и принимаются за *значения термодинамических параметров*.

Параметры состояния, которые пропорциональны количеству вещества в данной термодинамической системе, называются *экстенсивными* (например, объём, массы компонентов, внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, энергия Гиббса). Экстенсивные параметры обладают свойством аддитивности.

Параметры состояния, которые не зависят от количества вещества в данной термодинамической системе, называются *интенсивными* (например, давление, температура, концентрация, удельный объём, удельная теплоёмкость).

Физические величины, зависящие от положения в пространстве и различных свойств тел, которые являются внешними по отношению к данной термодинамической системе, называются *внешними параметрами системы* (например, для газа это объём сосуда, в котором он находится). Физические величины, зависящие как от положения внешних по отношению к термодинамической системе тел, так и от средних значений координат и скоростей частиц данной системы, называются *внутренними параметрами системы* (например, давление и внутренняя энергия газа).

Деление параметров на внешние и внутренние условно. Так, для газа, заключённого в сосуд постоянного объёма, давление является внутренним параметром. Для газа, находящегося внутри воздушного шара с эластичной оболочкой, его давление, равное давлению окружающего воздуха, является внешним параметром.

Если параметры состояния имеют определённые и постоянные значения для любой части макроскопической системы при неизменных внешних условиях, то её состояние называется *равновесным*. В состоянии равновесия отсутствуют процессы переноса массы и энергии. Поэтому от равновесных состояний следует отличать *стационарные состояния*, при которых параметры состояния являются неизменными во времени функциями координат. Так, например, если поддерживать основания цилиндри-

ческого сосуда с газом при постоянных и разных температурах, то с течением времени внутри газа вдоль образующей цилиндра установится постоянный градиент температуры. При этом состояние газа не является равновесным.

Из опыта следует, что в любой системе, изолированной от внешних воздействий, с течением времени устанавливается термодинамическое равновесие. Поэтому можно сформулировать следующую аксиому о тепловых процессах, которую иногда называют *нулевым началом термодинамики*: ***вне зависимости от начального состояния изолированной термодинамической системы в ней с течением времени самопроизвольно устанавливается равновесное состояние, из которого она самопроизвольно выйти не может.***

Длительность перехода в равновесное состояние характеризуется *временем релаксации*, равному наибольшему из времён изменения в  $e$  раз ( $e \approx 2.72$ ) всех параметров состояния.

*Термодинамический процесс* – процесс изменения состояния термодинамической системы, сопровождающийся изменением её параметров состояния. В общем случае, любой термодинамический процесс проходит через последовательность неравновесных состояний. Однако если он протекает достаточно медленно, то можно считать, что процесс проходит через последовательность равновесных состояний и называется *равновесным* (*квазистатическим*).

Если по осям прямоугольной декартовой системы координат откладывают какие-либо два параметра состояния, то на этой координатной плоскости равновесное состояние можно изобразить точкой, а равновесный процесс – кривой. Стрелка на кривой указывают характер изменения параметров состояния при протекании процесса.

Термодинамический процесс называется *обратимым*, если после него можно вернуть систему и все взаимодействующие с ней тела в их начальное состояние таким образом, что в окружающей её среде не останется *никаких* изменений. Равновесность является необходимым, но недостаточным условием обратимости. Другими словами, любой обратимый процесс является равновесным, но не всякий равновесный процесс является обратимым.

Процесс, который не удовлетворяет условию обратимости, называется *необратимым процессом*. Необратимые процессы в одном направлении протекают самопроизвольно, а протекание их в обратном направлении требует одновременного протекания компенсирующих процессов, влекущих изменения состояния внешних тел. Любые процессы, сопровождаемые трением, а также теплообмен между двумя телами с различной температурой являются необратимыми. Поэтому все реальные процессы, строго говоря, необратимы. Однако в некоторых случаях условия протекания процессов таковы, что их приближенно можно считать обратимыми.

### 1.3.1. Измерение температуры. Температурные шкалы

Приборы для измерения температуры называются *термометрами*. Физические свойства (объём, давление, длина, сопротивление, термоЭДС и др.) *термометрического тела*, являющегося основным элементом конструкции термометра, должны линейно зависеть от температуры в некотором её диапазоне. В качестве термометрических тел могут выступать газы, жидкости, металлические или полупроводниковые токопроводящие элементы и т.д. Самыми точными являются газовые термометры постоянного объёма. В них физическим свойством термометрического тела (газов  $H_2$ , He или  $N_2$ ), которое при постоянном объёме газа линейно зависит от температуры, является давление газа. Газовые термометры используются для измерения температуры в диапазоне от  $-271^\circ\text{C}$  до  $1000^\circ\text{C}$  с абсолютной погрешностью от нескольких тысячных до нескольких сотых градуса Цельсия.

Градуировка термометра в самом общем виде происходит следующим образом. Пусть зависимость от температуры  $t$  физической величины  $X$  термометрического тела имеет вид:  $X = a + bt$ . Тогда константы  $a$  и  $b$  могут быть найдены, если определить значения  $X$  при двух температурах  $t_1$  и  $t_2$  (*реперных точках*):  $X_1 = a + bt_1$  и  $X_2 = a + bt_2$ . Зафиксировав значение физической величины  $X$  при измеряемой температуре  $t$ , определим последнюю как

$$t = t_1 + (t_2 - t_1)(X - X_1)/(X_2 - X_1).$$

При этом изменению температуры на один градус соответствующей температурной шкалы соответствует изменение  $X$  на величину

$$(X_2 - X_1)/(t_2 - t_1).$$

В 1742 шведский астроном Андерс Цельсий (Anders Celsius) принял температуру  $t_1$  плавления льда равной нулю, а температуру  $t_2$  кипящей воды равной 100. Если обозначить значения физической величины термометрического тела при этих значениях температуры и измеряемой температуре  $t$  как  $X_{\text{лёд}}$ ,  $X_{\text{пар}}$  и  $X$  соответственно, то измеряемая температура в градусах Цельсия ( $^\circ\text{C}$ ) равна:

$$t = (X - X_{\text{лёд}}) \cdot 100 / (X_{\text{пар}} - X_{\text{лёд}}).$$

При этом изменению температуры на  $1^\circ\text{C}$  соответствует изменение  $X$  на величину  $(X_{\text{пар}} - X_{\text{лёд}})/100$ .

Согласно Международной практической температурной шкале в качестве основных реперных точек приняты температура  $t_1 = 0.01^\circ\text{C}$



*тройной точки воды* (состояние термодинамического равновесия твёрдой, жидкой и газообразной фаз воды) и температура  $t_2 = 100^\circ\text{C}$  кипения воды при нормальном атмосферном давлении 101325 Па.

В 1714 году (по другим данным, в 1724) немецкий физик Даниель Габриель Фаренгейт (Daniel Gabriel Fahrenheit) предложил свою температурную шкалу, реперные точки которой с течением времени менялись на более подходящие с точки зрения стандартизации измерений. В настоящее время принято, что температура таяния льда  $t_1 = 32^\circ\text{F}$ , а температура кипения воды при нормальном атмосферном давлении  $t_2 = 212^\circ\text{F}$ . Разделив разность этих значений на 180, получим величину одного градуса шкалы Фаренгейта. Пересчёт температуры, заданной в градусах Фаренгейта ( $^\circ\text{F}$ ), в градусы Цельсия производят по формуле:

$$t(^{\circ}\text{C}) = \frac{5}{9} \cdot (t(^{\circ}\text{F}) - 32).$$

В наши дни шкала Фаренгейта как основная в быту используется в очень небольшом количестве стран: США, Белиз, Палау, Каймановы Острова, Багамские Острова, Либерия.

*Термодинамической (абсолютной) температурой  $T$*  называется интенсивный параметр состояния, характеризующий равновесное состояние термодинамической системы и пропорциональный средней кинетической энергии  $\langle E_k \rangle$  поступательного движения молекул (атомов) макротел:

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (1.1)$$

где  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана. Так как кинетическая энергия неотрицательна, то  $T \geq 0$ . Термодинамическая температура, при которой прекращается хаотическое поступательное движение молекул, называется *абсолютным нулём температуры*. Температуру  $T$  измеряют в градусах Кельвина (К), при этом 1К равен 1/273.16 расстояния между двумя точками (реперные точки) *термодинамической температурной шкалы (шкалы Кельвина)*, которым соответствуют абсолютный нуль температур (0 К) и тройная точка воды (273.16 К).

В настоящее время температурная шкала Цельсия задана так, что  $1^\circ\text{C} = 1\text{К}$ , а температура, соответствующая тройной точке воды, составляет  $0.01^\circ\text{C}$ . Поэтому связь температуры  $t$  ( $^\circ\text{C}$ ) с термодинамической температурой  $T$  (К) имеет вид:  $T = t + 273.15$ . При этом изменение температуры в градусах Кельвина и Цельсия одинаково:  $\Delta T = \Delta t$ .

### 1.3.2. Измерение давления

Давлением  $p$  называется интенсивный параметр состояния термодинамической системы, равный отношению модуля нормальной составляющей  $dF_n$  силы, равномерно распределённой по малому (элементарному) участку поверхности тела площадью  $dS$ :  $p = dF_n/dS$ .

В Международной системе единиц (СИ) единицей измерения давления является 1 Па (паскаль). В технике часто пользуются внесистемными единицами измерения давления. Укажем полезные соотношения для их пересчёта в единицы СИ:

1 бар =  $10^5$  Па (бар),

1 мм рт. ст. = 1 Торр = 133.322 Па (миллиметр ртутного столба, торр),

1 мм вод. ст. = 9.80665 Па (миллиметр водяного столба),

1 кгс/см<sup>2</sup> =  $9.80665 \cdot 10^4$  Па (килограмм-сила на квадратный сантиметр),

1 атм = 101325 Па (физическая атмосфера),

1 ат = 98066.5 Па (техническая атмосфера),

1 psi = 6894.76 Па (**p**ounds **p**er **s**quare **i**nch – фунт на квадратный дюйм).

Давление (абсолютное давление) газа определяют по показаниям двух приборов – барометра и манометра (или вакуумметра). С помощью барометра измеряют давление  $p_{\text{атм}}$  атмосферного воздуха. Если давление превышает атмосферное, то величину  $p_{\text{ман}}$  этого превышения (манометрическое давление) измеряют манометром, и  $p = p_{\text{атм}} + p_{\text{ман}}$ . Когда давление оказывается меньше атмосферного (разрежение), то величину  $p_{\text{вак}}$  этого уменьшения (вакуумметрическое давление) измеряют вакуумметром, и  $p = p_{\text{атм}} - p_{\text{вак}}$ .

Заметим, что стрелка вакуумметра (рис. 1.1) вращается по измерительной шкале против часовой стрелки. Мановакуумметр (рис. 1.2) позволяет измерять как манометрическое, так и вакуумметрическое давления.



Рис. 1.1



Рис. 1.2

### 1.4. Уравнение состояния идеального газа

*Идеальный газ* – модель реального газа, согласно которой: 1) молекулы имеют пренебрежимо малый объём, т.е. являются фактически материальными точками; 2) силы притяжения между молекулами отсутствуют, а силы отталкивания кратковременно возникают только при столкновениях между молекулами; 3) столкновения молекул друг с другом и со стенками сосуда, в котором находится газ, являются упругими; 4) в равновесном состоянии движение молекул носит хаотический характер.

Известно, что силы взаимодействия между молекулами реального газа при среднем расстоянии между ними более  $10^{-9}$  м практически равны нулю. Концентрацию, соответствующую такому расстоянию между молекулами, имеют газы только при не слишком низких температурах и не слишком высоких давлениях. Поэтому именно при этих условиях модель идеального газа применима к газам реальным.

В 1834 году французский физик Бенуа Поль Эмиль Клапейрон (Benoît Paul Émile Clapeyron) экспериментально установил зависимость между давлением  $p$  газа, его объёмом  $V$  и термодинамической температурой  $T$  в виде:  $pV = BT$ , где  $B$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от массы газа и его молярной массы.

В 1811 итальянский физик и химик Амедео Авогадро (Amedeo Avogadro) доказал, что в равных объёмах различных газов при одинаковых температурах и давлениях содержится одинаковое число молекул. Следствием этого закона является то, что 1 моль любого газа при температуре  $T_0 = 273.15$  К ( $0^\circ\text{C}$ ) и давлении  $p_0 = 101325$  Па (*нормальные условия, н.у.*) занимает объём  $V_m = 22.414 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>. Значит, при н.у.  $\nu$  моль газа занимают объём  $\nu V_m$ . Тогда из уравнения Клапейрона следует, что

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 \nu V_m}{T_0}.$$

Обозначая символом  $R$  (*универсальная газовая постоянная*) численное значение дроби  $p_0 V_m / T_0$ , равное  $8.31$  Дж/(моль·К), и полагая  $\nu = m/M$ , где  $m$  и  $M$  соответственно масса и молярная масса газа, перепишем последнее уравнение в виде:

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (1.2)$$

Уравнение (1.2), выведенное Д.И. Менделеевым в 1874 году для одного моля газа, носит название *уравнение Клапейрона-Менделеева* и является *уравнением состояния идеального газа* или *термическим уравнением состояния идеального газа*.

Отметим, что формализовать модель идеального газа можно и по-другому: газ называется идеальным, если его давление, объём и абсолютная температура удовлетворяют уравнению Клапейрона-Менделеева.

Принимая во внимание, что плотность газа  $\rho = m/V$ , и деля обе части уравнения (1.2) на  $V$ , получим:

$$\rho = \frac{pM}{RT}. \quad (1.3)$$

Величина  $v$ , обратная плотности, называется удельным объёмом:

$$v = \frac{1}{\rho} = \frac{V}{m}.$$

### 1.5. Смеси идеальных газов

Если компоненты газовой смеси не вступают в химические реакции друг с другом и каждый компонент подчиняется уравнению состояния (1.2), то вся такая смесь может рассматриваться как идеальный газ.

Парциальным давлением  $p_i$   $i$ -го компонента смеси называется давление, которое бы он оказывал на стенки сосуда, если бы он один занимал объём, равный объёму смеси при той же температуре. Если  $V_{\text{см}}$  и  $T_{\text{см}}$  объём и термодинамическая температура смеси соответственно, то из (1.2) следует, что  $p_i = v_i R T_{\text{см}} / V_{\text{см}}$ , где  $v_i$  – количество вещества  $i$ -го компонента смеси.

Из формулы (1.2) вытекает также, что количество вещества смеси  $v_{\text{см}}$  связано с давлением  $p_{\text{см}}$  смеси соотношением  $v_{\text{см}} = p_{\text{см}} V_{\text{см}} / (RT_{\text{см}})$ . Тогда очевидное равенство  $v_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n v_i$  для  $n$ -компонентной смеси можно переписать в виде

$$\frac{p_{\text{см}} V_{\text{см}}}{RT_{\text{см}}} = \sum_{i=1}^n \frac{p_i V_{\text{см}}}{RT_{\text{см}}}.$$

Откуда,

$$p_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n p_i. \quad (1.4)$$

Таким образом, давление газовой смеси есть сумма парциальных давлений её компонентов. Этот закон – закон Дальтона – экспериментально был открыт в 1801 году английским физиком и химиком Джоном Дальтоном (John Dalton).

Парциальным (приведённым) объёмом  $V_i$   $i$ -го компонента смеси называют объём, который занимал бы этот компонент, если бы он находился при температуре и под давлением смеси. Тогда из (1.2) вытекает, что  $V_i = v_i R T_{\text{см}} / p_{\text{см}}$ . Значит,  $V_i \cdot p_{\text{см}} = p_i \cdot V_{\text{см}}$ . Это равенство позволяет получить более наглядное представление о парциальном объёме.

Допустим, что в цилиндре под подвижным поршнем находится смесь идеальных газов, оказывающая на стенки сосуда давление  $p_{\text{см}}$ . Не изменяя объёма и температуры, удалим каким-либо образом все компоненты смеси, кроме одного –  $i$ -го компонента. Давление уменьшится и станет равным  $p_i$ . Теперь будем медленно (изотермически) сжимать газ под поршнем. Давление газа, согласно закону Бойля-Мариотта, будет возрастать. И когда оно достигнет величины  $p_{\text{см}}$ , прекратим сжатие. Тогда  $i$ -ый компонент будет занимать объём, равный своему парциальному  $V_i$ .

Запишем теперь равенство  $v_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n v_i$  в виде

$$\frac{p_{\text{см}} V_{\text{см}}}{RT_{\text{см}}} = \sum_{i=1}^n \frac{p_{\text{см}} V_i}{RT_{\text{см}}}.$$

Откуда,

$$V_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n V_i. \quad (1.5)$$

Значит, объём газовой смеси есть сумма парциальных объёмов её компонентов. Этот закон – закон Амага – открыл в 1893 году французский физик Эмиль Амага (Emile Amagat).

Состав смеси задают объёмными (молярными) или массовыми долями. *Объёмной долей*  $r_i$   $i$ -го компонента смеси называют отношение парциального объёма компонента к объёму смеси:  $r_i = V_i/V_{\text{см}}$ . Разделив обе части (1.5) на  $V_{\text{см}}$ , получим:  $\sum_{i=1}^n r_i = 1$ .

*Молярной долей*  $y_i$   $i$ -го компонента смеси называют отношение количество вещества компонента к количеству вещества смеси:  $y_i = v_i/v_{\text{см}}$ . Учитывая, что  $v_{\text{см}} = p_{\text{см}} V_{\text{см}}/(RT_{\text{см}})$  и  $v_i = p_{\text{см}} V_i/(RT_{\text{см}})$ , получим:  $y_i = r_i$ . Следовательно, для смесей идеальных газов молярные и объёмные доли численно равны друг другу.

*Массовой долей*  $g_i$   $i$ -го компонента смеси называют отношение массы  $m_i$  компонента к массе  $m_{\text{см}}$  смеси:  $g_i = m_i/m_{\text{см}}$ . Разделив обе части очевидного равенства  $m_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n m_i$  на массу смеси  $m_{\text{см}}$ , получим:  $\sum_{i=1}^n g_i = 1$ .

Делением обеих частей равенства  $V_i \cdot p_{\text{см}} = p_i \cdot V_{\text{см}}$  на объём смеси  $V_{\text{см}}$  получим соотношение, связывающее парциальное давление компонента с его объёмной долей и давлением газовой смеси:  $p_i = r_i \cdot p_{\text{см}}$ .

*Среднюю молярную массу смеси*  $M_{\text{см}} = m_{\text{см}}/v_{\text{см}}$  можно рассчитать, используя как объёмные доли, так и массовые:

$$M_{\text{см}} = \frac{m_{\text{см}}}{v_{\text{см}}} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{v_{\text{см}}} = \frac{\sum_{i=1}^n v_i M_i}{v_{\text{см}}} = \sum_{i=1}^n (v_i/v_{\text{см}}) M_i = \sum_{i=1}^n r_i M_i,$$

$$M_{\text{см}} = \frac{m_{\text{см}}}{v_{\text{см}}} = \frac{m_{\text{см}}}{\sum_{i=1}^n v_i} = \frac{m_{\text{см}}}{\sum_{i=1}^n m_i/M_i} = \frac{m_{\text{см}}}{\sum_{i=1}^n g_i m_{\text{см}}/M_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n g_i/M_i},$$

где  $M_i$  – молярная масса  $i$ -го компонента смеси.

Тогда нетрудно установить связь массовой доли компонента смеси с объёмными долями

$$g_i = \frac{m_i}{m_{\text{см}}} = \frac{v_i M_i}{v_{\text{см}} M_{\text{см}}} = \frac{r_i M_i}{M_{\text{см}}} = \frac{r_i M_i}{\sum_{i=1}^n r_i M_i},$$

и связь объёмной доли с массовыми

$$\begin{aligned} r_i &= \frac{g_i}{M_i} \sum_{i=1}^n r_i M_i = \frac{g_i}{M_i} \sum_{i=1}^n y_i M_i = \frac{g_i}{M_i} \sum_{i=1}^n \frac{v_i M_i}{v_{\text{см}}} = \frac{g_i}{M_i} \sum_{i=1}^n \frac{m_i M_{\text{см}}}{m_{\text{см}}} = \\ &= \frac{g_i}{M_i} \sum_{i=1}^n g_i M_{\text{см}} = \frac{g_i}{M_i} M_{\text{см}} \sum_{i=1}^n g_i = \frac{g_i / M_i}{\sum_{i=1}^n g_i / M_i}. \end{aligned}$$

## 1.6. Первое начало термодинамики

### 1.6.1. Внутренняя энергия газа

Внутренняя энергия  $U$  газа есть экстенсивный параметр состояния, который представляет собой сумму: 1) кинетических энергий хаотического поступательного и вращательного движения молекул, а также колебательного движения атомов в молекулах в системе отсчёта, относительно которой векторная сумма импульсов всех молекул равна нулю (т.е. в системе отсчёта, относительно которой газ как целое покоится); 2) потенциальных энергий, обусловленных силами межмолекулярного взаимодействия; 3) внутренних энергий самих молекул, атомов, ядер, т.е. энергий электронных оболочек атомов и ионов, энергий движения и взаимодействия нуклонов в атомных ядрах.

Во всех термодинамических расчётах интерес представляет приращение внутренней энергии  $\Delta U$ , а не само значение внутренней энергии, определённое с точностью до произвольной постоянной. Поэтому в случае постоянства третьей составляющей  $U$ , её вообще можно не учитывать и считать, что внутренняя энергия газа есть сумма кинетической энергии теплового движения молекул (поступательного, вращательного и колебательного) и потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия. Если газ идеальный, то его внутренняя энергия есть сумма кинетических энергий хаотического движения всех его молекул.

Если термодинамическая температура является характеристикой только равновесных состояний макросистем, то внутренняя энергия является аддитивным параметром как равновесных, так и неравновесных состояний.

Внутренняя энергия является функцией состояния системы. Это означает, что всякий раз, когда макросистема оказывается в данном состоянии, её внутренняя энергия принимает присущее этому состоянию значение, независимо от предыстории. Поэтому изменение внутренней энергии при переходе макросистемы из одного состояния в другое будет всегда равно разности значений внутренней энергии в этих состояниях, независимо от процесса или совокупности процессов, приведших к переходу системы из одного состояния в другое.

### **1.6.2. Два способа изменения внутренней энергии**

Существуют два принципиально различных способа изменения внутренней энергии – *совершение работы  $A'$  внешними силами* (например, силами давления на газ со стороны внешней среды) и *сообщение количества теплоты  $Q$*  в результате теплопередачи.

Совершение работы сопровождается перемещением внешних тел, действующих на систему (например, сжатие газа в цилиндрическом сосуде при вдвигании поршня). Энергия, переданная макросистеме внешними телами в процессе их перемещения называется *работой*. При этом работа  $A'$ , совершаемая внешними телами над макросистемой, численно равна и противоположна по знаку работе  $A$ , совершаемой самой макросистемой над внешней средой:  $A = -A'$ .

В отличие от внутренней энергии  $U$ , величина  $A$  совершённой работы зависит от процесса или совокупности процессов, приведших к переходу системы из одного состояния в другое, т.е. не является функцией состояния. Значит, правильно говорить только о величине работы в том или ином процессе и бессмысленно говорить о приращении работы.

Количество энергии, переданное макросистеме внешними телами путём *теплопередачи* (т.е. в результате теплопроводности, конвекции, излучения), называется *количеством теплоты  $Q$*  или *теплотой*.

Подобно работе  $A$ , количество теплоты  $Q$  зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, т.е. не является функцией состояния. Значит, говорить о приращении количества теплоты также физически бессмысленно.

Часто передача энергии макросистеме и в форме работы, и в форме теплоты происходит одновременно. Например, при нагревании газа в сосуде с подвижным поршнем газу сообщается теплота и происходит увеличение его объёма. При этом совершается работа против сил внешнего давления. Бывает и так, что одна из форм передачи энергии отсутствует. Например, нагревание газа в сосуде постоянного объёма ( $A = A' = 0$ ) или очень быстрое ( $Q = 0$ ) сжатие газа, находящегося в цилиндрическом сосуде под поршнем.

### 1.6.3. Первое начало термодинамики

Согласно первому началу термодинамики, приращение внутренней энергии макросистемы при её переходе из начального состояния 1 в конечное состояние 2 равно сумме совершённой над системой работы  $A'$  внешних сил и количества переданной системе теплоты  $Q$ :

$$U_2 - U_1 = Q + A'. \quad (1.6)$$

Принимая во внимание, что  $A' = -A$  и  $U_2 - U_1 = \Delta U$ , перепишем равенство (1.6) в виде:

$$Q = \Delta U + A. \quad (1.7)$$

Уравнение (1.7) выражает *первое начало термодинамики*: **количество теплоты  $Q$ , сообщённое макроскопической системе, идёт на приращение  $\Delta U$  её внутренней энергии и на совершение системой работы  $A$  над внешними телами.**

Все входящие в (1.7) величины являются алгебраическими, т.е. могут быть положительными, отрицательными или нулём. При подводе теплоты к макросистеме  $Q > 0$ , при отведении  $Q < 0$ , а если макросистема является теплоизолированной, то  $Q = 0$ . Знак работы  $A$  совпадает со знаком приращения объёма  $\Delta V$  макросистемы в результате действия внешних сил, а знак приращения внутренней энергии  $\Delta U$  совпадает со знаком приращения температуры  $\Delta T$  макросистемы при её переходе из одного равновесного состояния в другое.

Важным следствием первого начала термодинамики является то, что если  $U_2 = U_1$ , то  $Q = A$ , т.е. при круговом (циклическом) процессе вся теплота, полученная макросистемой, расходуется на работу над внешними телами. Поэтому первое начало термодинамики эквивалентно утверждению о невозможности создания *вечного двигателя первого рода* – устройства, которое при циклическом процессе совершало бы работу неограниченно долго по времени, не получая энергию (количество теплоты) из внешней среды.

Если макросистеме сообщается очень маленькое (элементарное) количество теплоты  $\delta Q$ , что приводит к совершению системой малой (элементарной) работы  $\delta A$  над внешними телами и малому изменению  $dU$  внутренней энергии, то

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (1.8)$$

Равенство (1.8) представляет собой *первое начало термодинамики в дифференциальной форме записи*. Как было сказано выше, внутренняя энергия является функцией состояния макросистемы. Поэтому если, совершив некоторый процесс, система возвращается в исходное состояние



(круговой процесс или цикл), то полное изменение внутренней энергии равно нулю. Равенство  $\Delta U = 0$  в круговом процессе означает выполнение необходимого и достаточного условия для того, чтобы выражение  $dU$  представляло собой полный дифференциал. Ввиду того, что ни теплота, ни работа не являются функциями состояния, элементарное количество теплоты  $\delta Q$  и элементарная работа  $\delta A$  полными дифференциалами не являются. Этим объясняется использование разных символов ( $\delta$  и  $d$ ) для обозначений малых величин.

Количество теплоты  $Q$  при переходе макросистемы из начального состояния 1 в конечное состояние 2 равно алгебраической сумме теплот  $\delta Q$ , сообщаемых системе на всех участках процесса 1–2. Эта сумма обозначается символом  $\int_1^2 \delta Q$ . Таким образом,  $Q = \int_1^2 \delta Q$ .

Аналогично, работа  $A$ , совершаемая макросистемой над внешними телами в процессе 1–2 равна алгебраической сумме работ  $\delta A$ , совершаемых системой на всех участках этого процесса, т.е.  $A = \int_1^2 \delta A$ .

Если макросистемой системой является газ, то работа  $A$  над внешними телами есть работа силы давления газа при его расширении или сжатии.

Пусть давление газа, находящегося под подвижным поршнем в цилиндрическом сосуде площадью основания  $S$ , равно  $p$ . Тогда сила давления газа на поршень равна  $F = pS$ . Если в результате расширения газа поршень перемещается вверх (рис. 1.3) на столь малое расстояние  $dh$ , что давление газа  $p$  при этом практически не изменится, то сила давления газа совершают работу  $\delta A = Fdh = pSdh = p(Sdh) = pdV$ , где  $dV$  – элементарное приращение объёма газа.

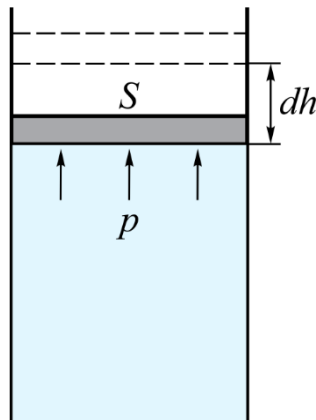


Рис. 1.3

Элементарной работой газа называется величина

$$\delta A = pdV. \quad (1.9)$$

Из выражения (1.9) следует, что знак  $\delta A$  совпадает со знаком  $dV$ .

Отметим, что выражение (1.9) остаётся справедливым для элементарной работы произвольной физически однородной и изотропной термодинамической системы.

С учётом (1.9) первое начало термодинамики в дифференциальной форме записи (1.8) принимает вид:

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (1.10)$$

При конечном изменении объёма газа от  $V_1$  до  $V_2$  в равновесном процессе нахождение работы газа сводится к вычислению определённого интеграла

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV. \quad (1.11)$$

Пользуясь геометрической интерпретацией значения определённого интеграла как площади криволинейной трапеции, работу газа можно найти, вычислив на  $p - V$  диаграмме площадь под кривой  $p = p(V)$  (рис. 1.4 а, б).

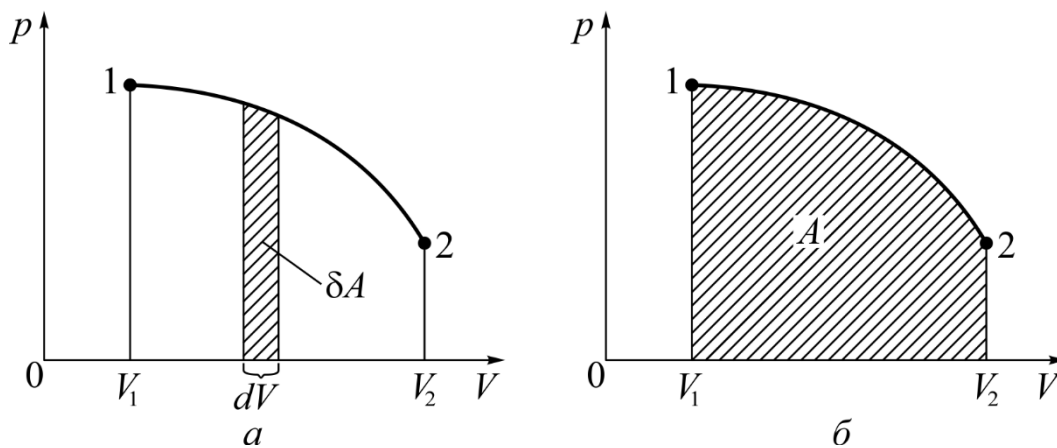


Рис. 1.4

Круговой равновесный процесс (цикл) на  $p - V$  диаграмме имеет вид замкнутой кривой (рис. 1.5). Абсолютное значение работы, совершённой газом за цикл, численно равно площади фигуры (тонирована на рис. 1.5), ограниченной замкнутой кривой. При этом, если точка, изображающая состояние системы, описывает цикл по часовой стрелке, то работа газа за цикл положительна. Если обход цикла совершается против часовой стрелки, то работа газа отрицательна.

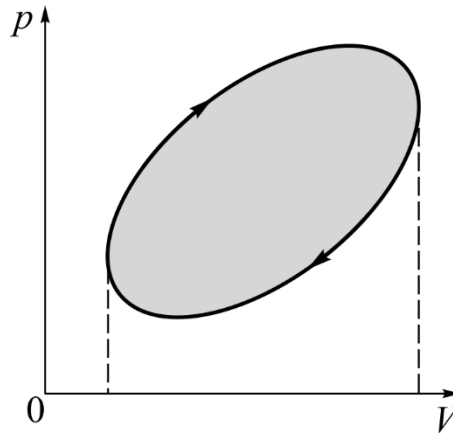


Рис. 1.5

#### 1.6.4. Теплоёмкость идеального газа в изопроцессах

Теплоёмкостью  $C^*$  называется физическая величина, численно равная количеству теплоты, которую нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на 1К:

$$C^* = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.12)$$

Теплоёмкость измеряется в Дж/К и зависит от массы тела, его химического состава, вида процесса изменения состояния тела при сообщении теплоты, т.е. теплоёмкость является функцией состояния.

При сообщении теплоты  $\delta Q$   $n$ -компонентной газовой смеси на нагревание каждого из её компонентов на величину  $dT$  потребуется количество теплоты  $\delta Q_i = C_i^* dT$ , где  $C_i^*$  – теплоёмкость  $i$ -ого компонента. Тогда теплоёмкость смеси  $C_{см}^*$  равна

$$C_{см}^* = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{\sum_{i=1}^n \delta Q_i}{dT} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i^* dT}{dT} = \sum_{i=1}^n C_i^*. \quad (1.13)$$

Молярной теплоёмкостью  $C$  называется физическая величина, численно равная количеству теплоты, которую нужно сообщить одному молю вещества для повышения его температуру на 1К:

$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT}. \quad (1.14)$$

Молярная теплоёмкость измеряется в Дж/(моль·К).

При сообщении теплоты  $\delta Q$   $n$ -компонентной газовой смеси количеством вещества  $\nu$  на нагревание каждого из её компонентов количеством вещества  $\nu_i$  на величину  $dT$  потребуется количество теплоты  $\delta Q_i = \nu_i C_i dT$ , где  $C_i$  – молярная теплоёмкость  $i$ -ого компонента. Тогда молярную

теплоёмкость смеси  $C_{\text{см}}$  можно выразить через молярные ( $y_i$ ) или объёмные доли ( $r_i$ ) её компонентов:

$$\begin{aligned} C_{\text{см}} &= \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{\sum_{i=1}^n \delta Q_i}{\nu dT} = \frac{\sum_{i=1}^n \nu_i C_i dT}{\nu dT} = \sum_{i=1}^n \frac{\nu_i}{\nu} C_i = \\ &= \sum_{i=1}^n y_i C_i = \sum_{i=1}^n r_i C_i. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Удельной теплоёмкостью  $c$  называется физическая величина, численно равная количеству теплоты, которую нужно сообщить одному килограмму вещества для повышения его температуру на 1К:

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}. \quad (1.16)$$

Удельная теплоёмкость измеряется в Дж/(кг·К).

При сообщении теплоты  $\delta Q$   $n$ -компонентной газовой смеси массой  $m$  на нагревание каждого из её компонентов массой  $m_i$  на величину  $dT$  потребуется количество теплоты  $\delta Q_i = m_i c_i dT$ , где  $c_i$  – удельная теплоёмкость  $i$ -ого компонента. Тогда удельную теплоёмкость смеси  $c_{\text{см}}$  можно выразить через массовые доли ( $g_i$ ) её компонентов:

$$\begin{aligned} c_{\text{см}} &= \frac{\delta Q}{m dT} = \frac{\sum_{i=1}^n \delta Q_i}{m dT} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i c_i dT}{m dT} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{m} c_i = \\ &= \sum_{i=1}^n g_i c_i. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Разделив почленно (1.14) на (1.16), получим связь молярной теплоёмкости с удельной:

$$C = M c, \quad (1.18)$$

где  $M = m/\nu$  – молярная масса вещества.

Первое начало термодинамики в дифференциальной форме записи (1.10) для любого равновесного процесса изменения состояния идеального газа с учётом равенства (1.14) принимает вид:

$$\nu C dT = dU + p dV. \quad (1.19)$$

С помощью выражения (1.19) очень удобно применять первое начало термодинамики к различным изопроцессам идеальных газов.

Изменение состояния идеального газа при постоянстве его массы ( $m = \text{const}$ ) и объёма ( $V = \text{const}$ ) называется *изохорным процессом*. Тогда из уравнения Клапейрона-Менделеева (2.1) следует, что  $p/T = \text{const}$  (закон Шарля). Так как  $dV = 0$ , то  $\delta A = pdV = 0$ , и в соответствии с (1.19)

$$dU = \nu C_V dT, \quad (1.20)$$

где  $C_V$  – молярная теплоёмкость газа в изохорном процессе (изохорная теплоёмкость). Из опыта следует, что  $C_V$  зависит от химического состава газа и его температуры. Однако в индивидуальном для каждого газа диапазоне температур можно положить, что  $C_V \approx \text{const}$ . Интегрированием левой части (1.19) в пределах от  $U_1$  до  $U_2$  и правой части в пределах от  $T_1$  до  $T_2$  найдём приращение внутренней энергии  $\Delta U = U_2 - U_1$  идеального газа и сообщённую ему теплоту  $Q$  при изохорном нагревании от  $T_1$  до  $T_2$ :

$$Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} dU = \nu C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \nu C_V (T_2 - T_1) = \nu C_V \Delta T. \quad (1.21)$$

Изменение состояния идеального газа при постоянстве его массы ( $m = \text{const}$ ) и давления ( $p = \text{const}$ ) называется *изобарным процессом*. Из уравнения Клапейрона-Менделеева (1.2) следует, что в изобарном процессе  $V/T = \text{const}$  (закон Гей-Люссака). Вычисляя дифференциалы  $d(pV) = pdV$  и  $d(\nu RT) = \nu R dT$  обеих частей уравнения (1.2) при  $p = \text{const}$  и  $\nu R = \text{const}$ , получим

$$pdV = \nu R dT. \quad (1.22)$$

Тогда работа газа в изобарном процессе равна

$$A = \int_1^2 \delta A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \nu R \int_{T_1}^{T_2} dT = \nu R (T_2 - T_1) = \nu R \Delta T. \quad (1.23)$$

Откуда,

$$R = \frac{A}{\nu \Delta T}.$$

Следовательно, физический смысл универсальной газовой постоянной состоит в том, что она численно равна работе одного моля идеального газа при его изобарном нагревании на 1К.

Пусть  $C_p$  – молярная теплоёмкость газа в изобарном процессе (изобарная теплоёмкость), тогда из (1.19), (1.20) и (1.22) следует, что

$$\nu C_p dT = \nu C_V dT + \nu R dT.$$

Откуда,

$$C_p = C_V + R. \quad (1.24)$$

Соотношение (1.24) называется *уравнением Майера*. Принимая во внимание соотношение (1.18), уравнение Майера для удельных теплоёмкостей можно переписать в виде

$$c_p = c_V + R/M. \quad (1.25)$$

Физический смысл уравнения Майера состоит в том, что изобарное нагревание одного моля газа на 1К требует сообщить ему теплоты, которая больше таковой при изохорном нагревании на величину работы газа при изобарном нагревании.

Если изобарная теплоёмкость  $C_p \approx \text{const}$  в интервале температур  $\Delta T = T_2 - T_1$ , теплота  $Q$ , сообщаемая газу в изобарном процессе, равна

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_p dT = \nu C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = \nu C_p (T_2 - T_1).$$

Важной характеристикой газов является отношение

$$\gamma = C_p/C_V = c_p/c_V, \quad (1.26)$$

называемое *постоянной адиабатой* и принимающее для разных газов значения в пределах от 1.3 до 1.67.

Из соотношений (1.18), (1.23), (1.24) и (1.25) следует, что

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad (1.27)$$

$$C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}, \quad (1.28)$$

$$c_V = \frac{R}{(\gamma - 1)M}, \quad (1.29)$$

$$c_p = \frac{\gamma R}{(\gamma - 1)M}. \quad (1.30)$$

Из (1.21) и (1.27) следует, при неизменной изохорной теплоёмкости приращение внутренней энергии равно

$$\Delta U = \frac{\nu R \Delta T}{\gamma - 1}. \quad (1.31)$$

Если при изменении состояния газа пренебречь изменением внутренней энергии самих молекул, атомов и ядер и учесть, что внутренняя энергия газа определена с точностью до произвольной постоянной, получим следующее выражение для внутренней энергии идеального газа:

$$U = \frac{\nu RT}{\gamma - 1} = \frac{pV}{\gamma - 1}. \quad (1.32)$$

Изменение состояния идеального газа при постоянстве его массы ( $m = \text{const}$ ) и термодинамической температуры ( $T = \text{const}$ ) называется *изотермическим процессом*. Из уравнения Клапейрона-Менделеева (1.2) следует, что при изотермическом процессе  $pV = \text{const}$  (закон Бойля-Мариотта). Так как  $T = \text{const}$ , то  $dT = 0$  и  $dU = 0$  (см. равенство (1.19)). Поэтому внутренняя энергия идеального газа в изотермическом процессе не изменяется ( $\Delta U = 0$ ), и вся сообщённая газу теплота  $Q$  расходуется на совершение работы над внешними телами:

$$Q = A = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln(V_2/V_1). \quad (33.1)$$

Если  $Q > 0$ , то  $\ln(V_2/V_1) > 0 \Leftrightarrow V_2/V_1 > 1 \Leftrightarrow V_2 > V_1$ . Значит, при сообщении теплоты газу он расширяется, совершая положительную работу. Если от газа отводить теплоту ( $Q < 0$ ), то он сжимается ( $V_2 < V_1$ ), совершая отрицательную работу. Внешние же силы совершают при этом положительную работу  $A' = -A$ .

Из (1.14) следует, что теплоёмкость газа  $C_T$  в изотермическом процессе ( $dT = 0$ ) при сообщении теплоты ( $\delta Q > 0$ )  $C_T \rightarrow +\infty$ , а при отводе теплоты ( $\delta Q < 0$ )  $C_T \rightarrow -\infty$ .

### 1.6.5. Адиабатный процесс

*Адиабатным (адиабатическим)* называется термодинамический процесс, который происходит без теплообмена с окружающей средой на каждом из своих малых отдельных участков, т.е.  $\delta Q_k = 0$ ,  $k = 1, \dots, n$ . Тогда алгебраическая сумма теплот за весь процесс также равна нулю:

$Q = \int_1^2 \delta Q = \sum_{k=1}^n \delta Q_k = 0$ . Заметим, что отсутствие теплообмена газа с окружающей средой нельзя записывать в виде  $Q = 0$ , так как из равенства  $\sum_{k=1}^n \delta Q_k = 0$  не следует  $\delta Q_k = 0$ . Примером адиабатного процесса является быстрое расширение или сжатие газа.

Так как для каждого  $k$ -го участка адиабатного процесса  $\delta Q_k = 0$ , то из определений (1.12), (1.14) и (1.16) следует, что теплоёмкость  $C_{ad}^*$ , молярная теплоёмкость  $C_{ad}$  и удельная теплоёмкость  $c_{ad}$  газа при адиабатном процессе равны нулю.

Полагая в (1.10)  $\delta Q = 0$  и учитывая (1.32), запишем первое начало

термодинамики в виде

$$d\left(\frac{pV}{\gamma-1}\right) + pdV = 0.$$

Преобразуем это уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{d(pV)}{\gamma-1} + pdV &= 0, & d(pV) + (\gamma-1)pdV &= 0, \\ dp \cdot V + p \cdot dV + \gamma pdV - pdV &= 0, & dp \cdot V + \gamma pdV &= 0, & \parallel \div (pV) \\ \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} &= 0. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Принимая во внимание, что дифференциал натурального логарифма функции  $f$  равен

$$d(\ln f) = \frac{df}{f}$$

и то, что дифференциал суммы функций равен сумме дифференциалов каждой из них, преобразуем (1.34):

$$\begin{aligned} d(\ln p) + d(\gamma \ln V) &= 0, & d(\ln p + \ln (V^\gamma)) &= 0, & d(\ln (pV^\gamma)) &= 0, \\ \ln (pV^\gamma) &= \text{const.} \end{aligned}$$

Откуда,

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (35.1)$$

Уравнение (1.34) называется *уравнением Пуассона*, а показатель адиабаты  $\gamma$  называется также *коэффициентом Пуассона*.

С помощью уравнения Клапейрона-Менделеева уравнение Пуассона (1.35) можно записать в виде связи между другими параметрами состояния газа в адиабатном процессе:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (1.36)$$

$$p^{1-\gamma}T^\gamma = \text{const}. \quad (1.37)$$

Так как  $\gamma > 1$ , то из (1.36) следует, что при адиабатическом сжатии газ нагревается, а при адиабатическом расширении охлаждается.



Отметим, что соотношения (1.35), (1.36) и (1.37) справедливы только при постоянстве показателя адиабаты. В общем случае нужно учитывать, что  $\gamma$  является функцией давления, объёма и температуры:  $\gamma = \gamma(p, V, T)$ .

Ввиду того, что  $\gamma > 1$ , то на  $p$ – $V$  диаграмме крутизна графика адиабаты ( $pV^\gamma = \text{const}$ ) больше таковой (рис. 1.6) для изотермы ( $pV = \text{const}$ ). В самом деле, крутизна графика функции  $p = p(V)$  в некоторой его точке тем больше, чем больше значение производной  $dp/dV$  в этой точке. Для изотермы  $d(pV) = 0$ , откуда  $dp \cdot V + p \cdot dV = 0$  и  $dp/dV = -(p/V)$ . А для адиабаты  $d(pV^\gamma) = 0$ , откуда  $dp \cdot V^\gamma + p\gamma V^{\gamma-1}dV = 0$  и  $dp/dV = -\gamma(p/V)$ . Так как  $\gamma > 1$ , то абсолютное значение производной  $dp/dV$  в любой точке для адиабаты больше, чем для изотермы.

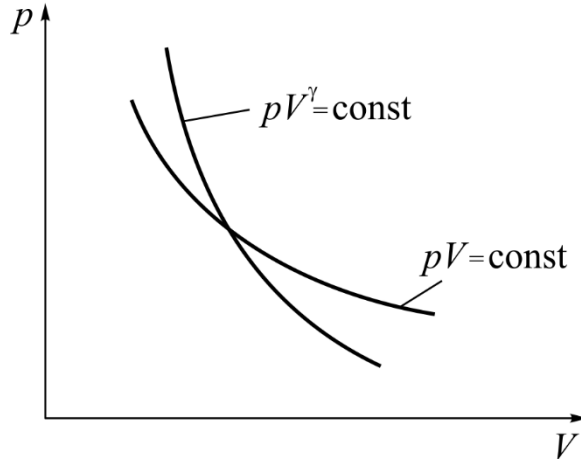


Рис. 1.6

Вычислим работу  $A$  газа в адиабатном процессе. Полагая в равенстве (1.7)  $Q = 0$  и принимая во внимание (1.31), получим

$$A = -\Delta U = \frac{\nu R}{\gamma - 1}(T_1 - T_2) = \frac{\nu R T_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right). \quad (38.1)$$

Подставляя отношение  $T_2/T_1 = (V_1/V_2)^{\gamma-1}$ , вытекающее из (1.36), в формулу (1.38), запишем выражение для работы газа в адиабатном процессе в форме

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right). \quad (1.39)$$

Выражение (1.39) можно получить также, используя формулу (1.11) для работы газа при конечном изменении его объёма от  $V_1$  до  $V_2$ :

$$\begin{aligned}
A &= \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = \left| \begin{array}{l} pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma \\ p = \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} \end{array} \right| = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = \frac{p_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} \cdot \frac{1}{V^{\gamma-1}} \Big|_{V_1}^{V_2} = \\
&= \frac{p_1 V_1 \cdot V_1^{\gamma-1}}{1-\gamma} \cdot \left( \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) = \frac{p_1 V_1}{1-\gamma} \cdot \left( \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right) = \\
&= \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \cdot \left( 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right).
\end{aligned}$$

### 1.6.6. Политропный процесс

Политропным (политропическим) называется процесс изменения состояния идеального газа, при котором его теплоёмкость (молярная или удельная) остаётся постоянной.

Пусть молярная теплоёмкость  $C = \text{const}$ . Запишем первое начало термодинамики (1.19) с учётом (1.20) в виде

$$\nu(C - C_V)dT = p dV. \quad (1.40)$$

Выразим из уравнения (1.2) Клапейрона-Менделеева  $dT = d(pV)/(\nu R)$ , подставим в (1.40) и преобразуем:

$$\begin{aligned}
(C - C_V) \frac{d(pV)}{R} &= p dV, & \frac{C - C_V}{R} (V dp + p dV) &= p dV, \\
V dp (C - C_V) &= p dV (R + C_V - C), & V dp (C - C_V) + p dV (C - C_p) &= 0, \\
\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} \cdot n &= 0, & n &= \frac{C - C_p}{C - C_V}. \quad (1.41)
\end{aligned}$$

Учитывая, что дифференциал натурального логарифма функции  $f$  равен

$$d(\ln f) = \frac{df}{f},$$

а дифференциал суммы функций равен сумме дифференциалов каждой из них, преобразуем (1.41):

$$\begin{aligned}
d(\ln p) + d(n \ln V) &= 0, & d(\ln p + \ln (V^n)) &= 0, & d(\ln (pV^n)) &= 0, \\
\ln (pV^n) &= \text{const}.
\end{aligned}$$

Откуда,

$$pV^n = \text{const}. \quad (1.42)$$

Выражение (1.42) называется *уравнением политропы*, а число  $n$  – *показателем политропы*. Числовое значение показателя политропы  $n$  определяется опытным путём.

Из (1.40) следует, что молярная теплоёмкость  $C$  в политропическом процессе равна:

$$C = C_V - \frac{R}{n-1} = \frac{R}{\gamma-1} - \frac{R}{n-1} = \frac{n-\gamma}{(\gamma-1)(n-1)} R. \quad (1.43)$$

Зависимость теплоёмкости  $C$  от  $n$  для идеального газа показана на рис. 1.7.

Из формулы (1.43) следуют результаты, которые получены ранее:

- 1) если  $n = \gamma = C_p/C_V$  (адиабатический процесс), то  $C = C_{ad} = 0$ ;
- 2) если  $n = 1$  (изотермический процесс), то  $C = C_T \rightarrow \pm\infty$ ;
- 3) если  $n = 0$  (изобарный процесс), то  $C = C_p = \gamma R/(\gamma-1)$ ;
- 4) если  $n \rightarrow \pm\infty$  (изохорный процесс),  $C = C_V = R/(\gamma-1)$ .

Если  $1 < n < \gamma$ , то из (1.42) следует, что  $C < 0$ . Это означает, что при сообщении теплоты газу ( $\delta Q > 0$ ), он остывает ( $dT = \delta Q/C < 0$ ). Политропы ( $pV^n = \text{const}$ ) таких процессов расположены на  $p-V$  диаграмме между изотермой ( $n = 1$ ) и адиабатой ( $n = \gamma$ ) (заштрихованная область на рис. 1.8).

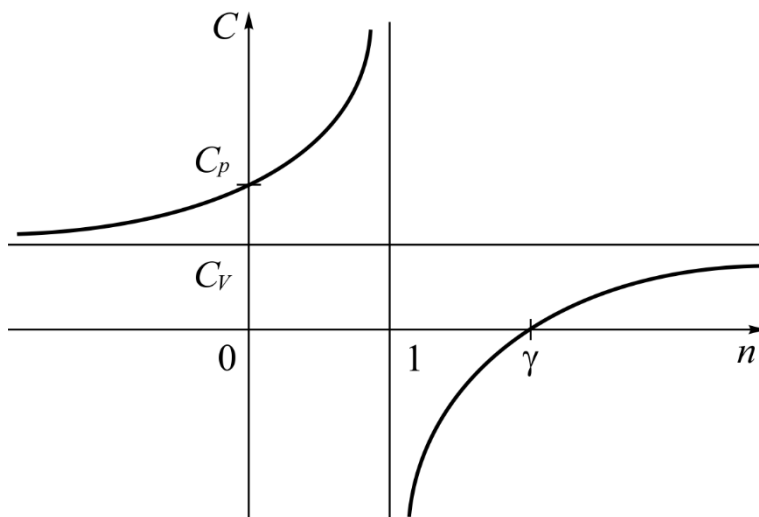


Рис. 1.7

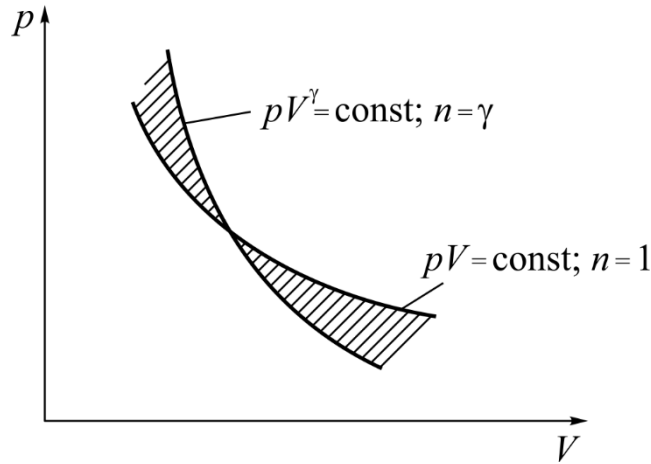


Рис. 1.8

Работу газа при политропическом процессе удобно вычислять, пользуясь первым началом термодинамики (1.7):

$$A = Q - \Delta U = \nu C \Delta T - \nu C_V \Delta T = \nu(C - C_V) \Delta T. \quad (1.44)$$

Подставляя в (1.44) вытекающее из (1.42) выражение  $C - C_V = -R/(n - 1)$ , получим

$$A = -\frac{\nu R \Delta T}{n - 1} = \frac{\nu R (T_1 - T_2)}{n - 1} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n - 1}. \quad (1.45)$$

Вычислить работу газа в политропическом процессе можно также, используя формулу (1.11) для работы газа при конечном изменении его объёма от  $V_1$  до  $V_2$ :

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = \left| \begin{array}{l} pV^n = p_1 V_1^n \\ p = \frac{p_1 V_1^n}{V^n} \end{array} \right| = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^n}{V^n} dV = \frac{p_1 V_1^n}{1 - n} \cdot \frac{1}{V^{n-1}} \Big|_{V_1}^{V_2} = \\ &= \frac{p_1 V_1 \cdot V_1^{n-1}}{1 - n} \cdot \left( \frac{1}{V_2^{n-1}} - \frac{1}{V_1^{n-1}} \right) = \frac{p_1 V_1}{1 - n} \cdot \left( \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} - 1 \right) = \\ &= \frac{p_1 V_1}{n - 1} \cdot \left( 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right). \end{aligned}$$

### 1.6.7. Распределение энергии по степеням свободы

Числом степеней свободы тела (механической системы) называется число независимых координат, определяющих положение тела в пространстве.

Например, математический маятник – система с одной степенью свободы, т.к. задать положение колеблющейся точки в пространстве

можно с помощью одной независимой координаты – угла отклонения от вертикали. Частица, движущаяся на плоскости, имеет две степени свободы – декартовы координаты  $x$  и  $y$ .

Движущаяся в пространстве материальная точка (атом) имеет три степени свободы – декартовы координаты  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Эти три степени свободы называют *поступательными степенями свободы*, подчёркивая тем самым возможность для механической системы как целого совершать поступательное движение относительно трёх взаимно перпендикулярных осей.

Механическая система из  $N$  материальных точек, которые могут независимо друг от друга двигаться в пространстве, имеет  $3N$  степеней свободы (на каждую точку приходится три степени свободы).

Рассмотрим теперь механическую систему из двух материальных точек (рис. 1.9) с фиксированным расстоянием  $l = \text{const}$  между ними (двухатомная молекула с жёсткой связью).

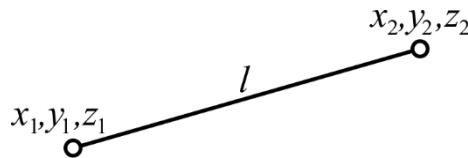


Рис. 1.9

Если  $(x_1, y_1, z_1)$  – декартовы координаты одной из точек, а  $(x_2, y_2, z_2)$  – декартовы координаты другой, то

$$l = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2} = \text{const}. \quad (1.46)$$

Тогда из шести  $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$  координат независимыми являются только пять. В самом деле, задавая любые пять из них (например,  $x_1, y_1, z_1, x_2$  и  $y_2$ ), шестую ( $z_2$ ) можно найти из условия (1.46).

Значит, любая жёсткая связь, устанавливающая неизменное взаимное расположение двух точек, уменьшает число степеней свободы на единицу. Этот факт позволяет легко доказать, что число степеней свободы любого абсолютно твёрдого тела равно шести. Действительно, положение в пространстве абсолютно твёрдого тела задаётся плоскостью, проходящей через любые  $N = 3$  точки тела, не лежащие на одной прямой. Расстояния между точками неизменны. Поэтому для каждой из трёх пар точек можно записать одно условие вида (1.46), что уменьшает число степеней свободы на три. Тогда число степеней свободы абсолютно твёрдого тела равно:  $3N - 3 = 3 \cdot 3 - 3 = 6$ .

Возвращаясь к двухатомной молекуле с жёсткой связью, отметим, что из пяти степеней свободы три являются поступательными ( $z_{\text{пост}} = 3$ ) и две – вращательными ( $z_{\text{вр}} = 2$ ). Три поступательные степени свободы

соответствуют поступательному движению молекулы как целого относительно трёх взаимно перпендикулярных координатных осей, а две вращательные степени свободы соответствуют вращению (рис. 1.10) вокруг двух взаимно перпендикулярных осей  $O'O'$  и  $O''O''$ , перпендикулярных к оси  $OO$ . Вращение вокруг оси  $OO$  для материальных точек лишено смысла.

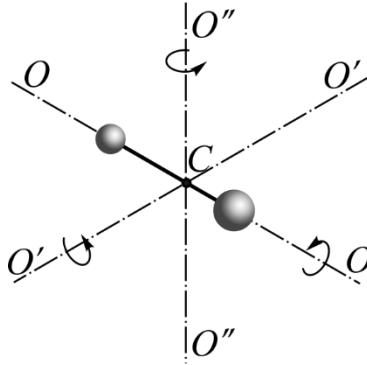


Рис. 1.10

Если расстояние  $l$  между двумя материальными точками может изменяться (модель двухатомной молекулы с упругой связью), то число степеней свободы такой механической системы равно  $3N = 3 \cdot 2 = 6$ , из которых три степени свободы поступательные ( $z_{\text{пост}} = 3$ ), две – вращательные ( $z_{\text{вр}} = 2$ ), одна – колебательная ( $z_{\text{кол}} = 1$ ).

Как было сказано выше, система из  $N$  упруго связанных материальных точек имеет  $3N$  степеней свободы. Существует равновесная конфигурация точек, отвечающая минимуму потенциальной энергии системы. Равновесная конфигурация характеризуется вполне определёнными взаимными расстояниями между точками. Если точки вывести из положений, соответствующих равновесной конфигурации, в системе возникнут колебания. Положение системы можно определить, задав положение равновесной конфигурации и величины, характеризующие смещения точек из равновесных положений. Последние величины соответствуют колебательным степеням свободы.

Число степеней свободы равновесной конфигурации, как и число степеней свободы абсолютно твёрдого тела, равно шести:  $z_{\text{пост}} = 3$  и  $z_{\text{вр}} = 3$ . Таким образом, число колебательных степеней свободы равно  $z_{\text{кол}} = 3N - 6$ , если равновесные положения не лежат на одной прямой (нелинейные молекулы), и  $z_{\text{кол}} = 3N - 5$ , если равновесные положения лежат на одной прямой (линейные молекулы).

В статистической физике доказывается (закон равнораспределения или принцип равнораспределения Клаузиуса-Максвелла), что на каждую степень свободы приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия, равная  $(1/2)k_B T$ . Следует учитывать, что колебательное движение, в от-

личие от поступательного и вращательного, характеризуется как кинетической энергией, так и потенциальной. Причём средние значения этих энергий одинаковы. Поэтому на каждую колебательную степень свободы в среднем приходится энергия  $k_B T$ :  $(1/2)k_B T$  на кинетическую и  $(1/2)k_B T$  на потенциальную энергии.

Таким образом, средняя энергия молекулы равна

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{i}{2} k_B T, \quad (1.47)$$

где

$$i = z_{\text{пост}} + z_{\text{вр}} + 2z_{\text{кол}}. \quad (1.48)$$

Число  $i$  совпадает с числом степеней свободы только для молекул с жёсткой связью между атомами, т.е. когда  $z_{\text{кол}} = 0$ .

Если на каждую молекулу идеального газа в среднем приходится энергия (1.47), то внутренняя энергия газа равна:

$$U = \nu N_A \langle \mathcal{E} \rangle = \frac{i}{2} \nu N_A k_B T = \frac{i}{2} \nu R T, \quad (1.49)$$

где  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  – постоянная Авогадро,  $R = N_A k_B$  – универсальная газовая постоянная.

Откуда,

$$dU = \frac{i}{2} \nu R dT. \quad (1.50)$$

Сравнение выражения (1.50) с (1.20) даёт, что

$$C_V = \frac{i}{2} R. \quad (1.51)$$

Принимая во внимание уравнение Майера (24.1), найдём, что

$$C_p = \frac{i + 2}{2} R. \quad (1.52)$$

Следовательно,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i + 2}{i}. \quad (1.53)$$

Из формул (1.50) и (1.51) следует, теплоёмкости идеальных газов не зависят от температуры и должны быть целыми, кратными  $R/2$ , т.к.  $i$  – целое число. Однако экспериментальное изучение зависимости изохорной

теплоёмкости молекулярного водорода от температуры (рис. 1.11) в широком диапазоне её изменения показало разительное расхождение между теорией и экспериментом.

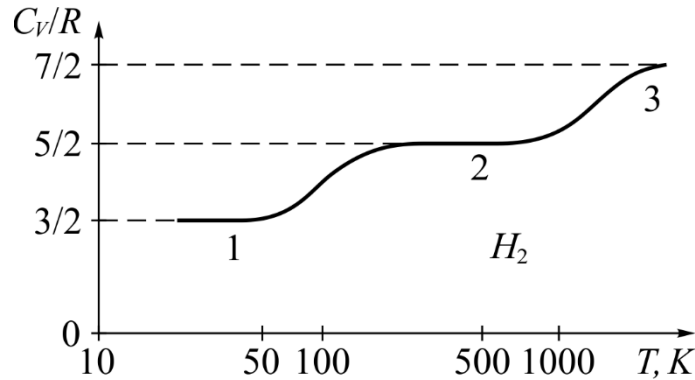


Рис. 1.11

Видно, что число  $i$  для молекулы водорода ( $H_2$ ) принимает разные целые значения на разных интервалах изменения температуры, а в промежутках между этими интервалами монотонно растёт с температурой и принимает нецелые значения. При низких температурах (участок 1) молекула водорода ведёт себя как система с тремя поступательными степенями свободы ( $i = z_{\text{пост}} = 3$ ). При температурах, соответствующих участку 2, к трём поступательным добавляются ещё две вращательные степени свободы ( $i = z_{\text{пост}} + z_{\text{вр}} = 3 + 2 = 5$ ). Наконец, при достаточно высоких температурах (участок 3) проявляется ещё одна степень свободы – колебательная ( $i = z_{\text{пост}} + z_{\text{вр}} + 2z_{\text{кол}} = 3 + 2 + 2 \cdot 1 = 7$ ).

Подобное поведение можно объяснить только в рамках квантовой теории. Согласно ей, вращательная и колебательные энергии молекулы квантованы. Это означает, что вращательная и колебательные энергии могут принимать не любые значения, а только дискретные значения, т.е. отдельные, отличающиеся друг от друга на конечную величину. Поэтому энергия, связанная с этими видами движения может меняться только скачками. Дискретные уровни вращательной  $E_r$  и колебательной  $E_v$  энергии определяются соответственно выражениями:

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} r \cdot (r + 1), \quad E_v = \hbar\omega \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right), \quad (1.54)$$

где  $r$  – вращательное квантовое число ( $r = 0, 1, 2, \dots$ ),  $v$  – колебательное квантовое число ( $v = 0, 1, 2, \dots$ ),  $I$  – момент инерции молекулы относительно той или иной главной оси,  $\omega$  – собственная частота колебаний,  $\hbar = h/(2\pi) = 1.05 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка.

Минимальная вращательная энергия молекулы  $H_2$  порядка одной сотой эВ. При температурах около 50 К (кривая 1) средняя энергия поступательного движения вдвое меньше минимальной вращательной энергии,



и её оказывается недостаточно, чтобы возбудить вращательные степени свободы. В этих условиях, как говорят, вращательные степени свободы «заморожены».

С ростом температуры доля молекул, у которых размораживаются вращательные степени свободы, растёт. И при температурах около 500 К (кривая 2) вращательные степени свободы полностью разморожены. Молекула  $H_2$  ведёт себя как двухатомная молекула с числом степеней свободы 5. Заметим, что включаются две, а не три вращательные степени свободы. Это связано с тем, что для включения степени свободы, соответствующей вращению молекулы вокруг её оси, проходящей через оба ядра, требуется значительно большая энергия из-за малости момента инерции молекулы относительно этой оси.

При температурах свыше 1000 К энергии уже достаточно для постепенного возбуждения колебательной степени свободы. Разморозится полностью колебательная степень свободы не может ввиду того, что соответствующая этому температура больше той, при которой происходит диссоциация молекулы  $H_2$ .

## 1.7. Второе начало термодинамики

### 1.7.1. Круговые процессы. КПД тепловой машины

*Круговым процессом (циклом)* называется такая совокупность термодинамических процессов, в результате которых система возвращается в исходное состояние.

Тело, совершающее круговой процесс и обменивающееся энергией с другими телами, называется *рабочим телом*. Обычно таким телом является газ.

Произвольный равновесный круговой процесс  $C_1 a C_2 b C_1$  (рис. 1.12), совершаемый идеальным газом, можно разбить на две стадии: расширение газа из состояния  $C_1$  в состояние  $C_2$  (кривая  $C_1 a C_2$ ) и сжатие газа из состояния  $C_2$  в состояние  $C_1$  (кривая  $C_2 b C_1$ ). При расширении газ совершает положительную работу  $A_1 > 0$ , численно равную площади фигуры  $V_1 C_1 a C_2 V_2$ . При сжатии газа внешние силы совершают над ним положительную работу  $A'_2 = -A_2$ , численно равную площади фигуры  $V_1 C_1 b C_2 V_2$ . Из рис. 1.12 видно, что  $A_1 > A'_2$ . Поэтому в целом за цикл газ совершает положительную работу  $A = A_1 + A_2 = A_1 - A'_2$ . Она численно равна площади, ограниченной замкнутой кривой процесса  $C_1 a C_2 b C_1$  (заштрихованная область на рис. 1.12). Рассмотренный цикл является *прямым*, так как совершается по часовой стрелке. Примером прямого цикла является цикл, совершаемый рабочим телом в тепловом двигателе, где теплота от внешних источников (нагревателя) поступает к рабочему телу и часть её отдаётся в форме работы другим телам.

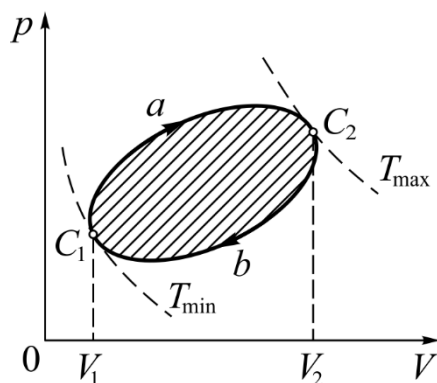


Рис. 1.12

Если бы круговой процесс, изображённый на рис. 1.12, протекал в обратном направлении, т.е. против часовой стрелки, то суммарная работа, совершаемая газом за цикл, оказалась бы отрицательной и численно была бы равна площади заштрихованной фигуры  $C_1 a C_2 b C_1$ . Такой цикл называется *обратным*. Примером обратного цикла может служить круговой процесс, совершаемый рабочим телом в холодильной установке. В обратном цикле рабочее тело передаёт теплоту от менее нагретого тела (холодильника) к более нагретому (нагревателю) за счёт совершения положительной работы внешних сил.

Пусть  $Q_n$  – теплота, которую получает газ на участке  $C_1 a C_2$  прямого цикла от нагревателя тепловой машины ( $Q_n > 0$ ), а  $Q_x$  – теплота, получаемая газом на участке  $C_2 b C_1$  прямого цикла от холодильника тепловой машины ( $Q_x < 0$ ). Тогда учитывая, что изменение внутренней энергии газа цикл равно нулю ( $\Delta U = 0$ ), работа  $A$ , совершённая газом в *прямом* цикле, по первому началу термодинамики (1.7), равна

$$A = Q = Q_n + Q_x = Q_n - |Q_x|. \quad (1.55)$$

Из формулы (1.55) видно, что  $A < Q_n$ , т.е. полезная работа меньше энергии, полученной в форме теплоты от нагревателя, на количество теплоты, переданное холодильнику.

*Коэффициентом полезного действия* (КПД) тепловой машины или *термическим КПД* называется отношение

$$\eta = \frac{A}{Q_n} = \frac{Q_n - |Q_x|}{Q_n}. \quad (1.56)$$

Так как  $A < Q_n$ , то  $\eta < 1$ . Эксперимент и теория утверждают, что создать тепловой двигатель с КПД, равным 1 (*вечный двигатель второго рода*), невозможно.

При обходе цикла против часовой стрелки теплота, полученная от холодильника, положительна ( $Q_x > 0$ ), теплота, полученная от нагревателя, отрицательна ( $Q_n < 0$ ), работа внешних сил  $A'$  положительна:

$$A' = -A = -(Q_n + Q_x) = |Q_n| - Q_x > 0.$$

Холодильным коэффициентом называется отношение

$$\varepsilon = \frac{Q_x}{A'} = \frac{Q_x}{|Q_H| - Q_x}. \quad (1.57)$$

### 1.7.2. Цикл Карно

Рассмотрим обратимый круговой процесс, который впервые предложил и изучил французский инженер и физик Николя Леонар Сади Карно (Nicolas Léonard Sadi Carnot) в 1824 году. Этот цикл называется *циклом Карно* и состоит из четырёх обратимых процессов: двух изотермических и двух адиабатных. На рис. 1.13 представлен прямой цикл Карно.

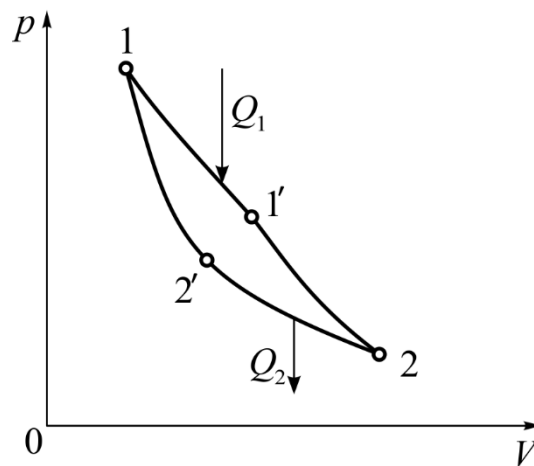


Рис. 1.13

В процессе изотермического расширения  $1 - 1'$  нагреватель, имеющий температуру  $T_1$ , передаёт газу теплоту  $Q_1$  ( $Q_1 > 0$ ). Теплоёмкость нагревателя должна быть бесконечно большой, чтобы передача теплоты не приводила бы к понижению температуры нагревателя и нарушению вследствие этого изотермичности процесса расширения. На участке  $1' - 2$  цикла газ полностью теплоизолируют, и он адиабатно расширяется. В процессе  $2 - 2'$  газ, находящийся в тепловом контакте с другим телом (холодильником) при температуре  $T_2$  ( $T_2 < T_1$ ), изотермически сжимается и передаёт холодильнику теплоту  $|Q_2|$  (или, другими словами, получает от холодильника теплоту  $Q_2 < 0$ ). В состоянии  $2'$  газ снова теплоизолируется и адиабатно сжимается до первоначального состояния 1.

Принимая в внимание, что изменение внутренней энергии газа цикл равно нулю ( $\Delta U = 0$ ), работа  $A$ , совершённая газом, по первому началу термодинамики (1.7), равна

$$A = Q = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|. \quad (1.58)$$

В соответствии с определением (56.1) КПД цикла Карно равно

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}. \quad (1.59)$$

Из соотношения (1.36) следует, что

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad (1.60)$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2'^{\gamma-1}. \quad (1.61)$$

Тогда разделив почленно (1.60) на (1.61), получим

$$\frac{V_1'}{V_1} = \frac{V_2}{V_2'}. \quad (1.62)$$

Запишем выражение для КПД цикла Карно (1.59), пользуясь выражением (1.33) для работы газа в изотермическом процессе:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{\nu R T_2 \ln(V_2/V_2')}{\nu R T_1 \ln(V_1'/V_1)}. \quad (1.63)$$

Подставляя в (1.63) равенство (1.62), получим

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.64)$$

Таким образом, КПД цикла Карно не зависит от природы рабочего тела (идеальный газ может быть одноатомный, двухатомный или многоатомный), а зависит лишь от температур нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$ .

Из формул (1.59) и (1.64) следует, что для тепловой машины, работающей по циклу Карно (*идеальная тепловая машина*) справедливо равенство

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.65)$$

Соотношение (1.65) позволяет построить термодинамическую шкалу температур всего по одной реперной точке – температуре нагревателя или холодильника. Если в качестве реперной точки выбрать температуру  $T_1$  нагревателя, то по формуле (1.65) можно определить температуру тела  $T_2$ , используя его в том же цикле Карно в качестве холодильника и измеряя теплоты  $Q_1$  и  $|Q_2|$  по их механическому эквиваленту. В соответствии с решением X Генеральной конференции по мерам и весам (1954) в качестве реперной точки берут температуру тройной точки воды, равную

по определению точно 273.16 К. Построенная таким образом термодинамическая шкала не зависит от вещества, используемого в качестве рабочего тела цикла Карно.

В обратном цикле Карно (рис. 1.14) количество теплоты  $Q_1$  отводится от газа в процессе  $1' - 1$  изотермического сжатия при температуре  $T_1$ , а количество теплоты  $Q_2$  подводится к газу в процессе  $2' - 2$  изотермического расширения при температуре  $T_2 < T_1$ . Следовательно,  $Q_1 < 0$ ,  $Q_2 > 0$ , и работа газа за цикл  $A = Q_1 + Q_2 < 0$ . Тогда равенство (1.65) можно переписать в виде

$$\frac{Q_2}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.66)$$

Если рабочее тело совершает обратный цикл, то при этом осуществляется передача теплоты от холодного тела к горячему за счёт совершения внешними силами соответствующей работы.

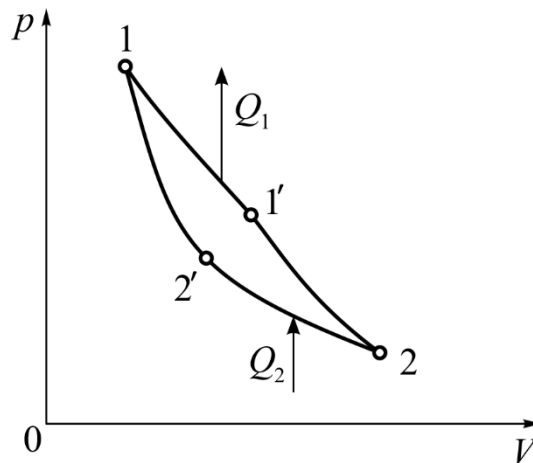


Рис. 1.14

В соответствии с (1.57) величина, равная отношению теплоты  $Q_{\text{отв}}$ , отведённой в обратном цикле от менее нагретого тела, к работе  $A'$  внешних сил за цикл, называется холодильным коэффициентом. Поэтому  $Q_{\text{отв}} = Q_2 > 0$ ,  $A' = -A = -(Q_1 + Q_2) = |Q_1| - Q_2 > 0$ , и **холодильный коэффициент обратного цикла Карно** с учётом (1.66) равен

$$\varepsilon = \frac{Q_{\text{отв}}}{A'} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta} - 1. \quad (1.67)$$

### 1.7.3. Энтропия

Преобразуем выражение (1.65):

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \Leftrightarrow \frac{|Q_2|}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \Leftrightarrow \frac{-Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}.$$

Откуда,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (1.68)$$

Вид выражения (1.68) наводит на мысль, не справедливо ли вообще для любого обратимого цикла соотношение

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} = \oint \frac{\delta Q}{T} \equiv 0, \quad (1.69)$$

где  $\delta Q_i$  – элементарная теплота, сообщённая газу при постоянстве его температуры  $T_i$  на  $i$ -ом малом обратимом участке цикла, а символ  $\oint$  криволинейного интеграла по замкнутому контуру означает суммирование величин  $\delta Q_i/T_i$  (элементарных приведённых теплот) по всем малым обратимым участкам цикла.

Разделив обе части первого начала термодинамики (1.10) на температуру  $T$  и приняв во внимание (1.20), получим

$$\frac{\delta Q}{T} = \nu C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV. \quad (1.70)$$

Из уравнения Клапейрона-Менделеева следует, что отношение  $p/T$  в (1.70) равно  $\nu R/V$ . Тогда (1.70) можно переписать в виде

$$\frac{\delta Q}{T} = \nu \left( C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right).$$

Откуда,

$$\frac{\delta Q}{T} = \nu (C_V d(\ln T) + R d(\ln V)). \quad (1.71)$$

Если идеальный газ совершает обратимый переход из состояния 1 в состояние 2, то суммирование  $\sum_i \delta Q_i/T_i = \int_1^2 \delta Q/T$  элементарных приведённых теплот по всем малым участкам процесса 1–2 сводится к интегрированию первого слагаемого в правой части уравнения (1.71) по  $T$  в пределах от  $T_1$  до  $T_2$  и второго слагаемого по  $V$  в пределах от  $V_1$  до  $V_2$ :

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \nu \left( C_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \right). \quad (1.72)$$

Для обратимого цикла точки 1 и 2 совпадают, поэтому  $V_1 = V_2$ ,  $T_1 = T_2$ , и правая часть выражения (1.72) равна нулю. Значит, проверяемое равенство (1.69) истинно.

Из справедливости (1.69) следует очень важный вывод о том, что в обратимом процессе элементарная приведённая теплота  $\delta Q/T$ , в отличие от  $\delta Q$ , является *полным дифференциалом*  $dS$  некоторой функции  $S$ , которая называется *энтропией* и измеряется в Дж/К, т.е.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.73)$$

Следовательно, энтропия  $S$ , как и внутренняя энергия  $U$ , является функцией состояния термодинамической системы, в отличие от теплоты  $Q$  – функции процесса. Поэтому сумма  $\int_1^2 \delta Q/T$  элементарных приведённых теплот на всех малых участках обратимого процесса 1–2 равна приращению  $S_2 - S_1$  энтропии:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.74)$$

Выражение (1.74) представляет собой, по сути, интегральную форму равенства (1.73). Приращение энтропии, согласно (1.74), не зависит от того, какой именно процесс перевёл систему из состояния 1 в состояние 2. Более того, этот процесс может быть даже необратимым. Главное, чтобы состояния 1 и 2 были равновесными, а интегрирование (суммирование) велось по *любому* обратимому процессу между состояниями 1 и 2.

Энтропия является экстенсивным параметром состояния термодинамической системы. И как любой экстенсивный параметр состояния она обладает свойством аддитивности. Это значит, что энтропия термодинамической системы равна сумме энтропий всех составляющих её частей. При этом энтропия определена с точностью до произвольной постоянной, так как вычислить её значение в каком-либо определённом состоянии системы, пользуясь (1.74), невозможно.

Из (1.71) и (1.73) следует, что дифференциал энтропии равен

$$dS = \nu (C_V d(\ln T) + R d(\ln V)). \quad (1.75)$$

Прологарифмируем обе части уравнения Клапейрона-Менделеева и найдём их дифференциалы:

$$\begin{aligned} \ln(pV) &= \ln(\nu RT), & \ln p + \ln V &= \ln(\nu R) + \ln T, \\ d(\ln p) + d(\ln V) &= d(\ln(\nu R)) + d(\ln T), \\ d(\ln V) &= d(\ln T) - d(\ln p). \end{aligned} \quad (1.76)$$

Подставляя (1.76) в (1.75), получим:

$$dS = \nu ((C_V + R)d(\ln T) - R d(\ln p)) = \nu (C_p d(\ln T) - R d(\ln p)). \quad (1.77)$$

Заменяя в (1.75)  $d(\ln T)$  суммой  $d(\ln V) + d(\ln p)$ , что следует из (1.76), получим ещё одно выражение для дифференциала энтропии идеального газа:

$$dS = \nu ((C_V + R)d(\ln V) + C_V d(\ln p)) = \nu (C_p d(\ln V) + C_V d(\ln p)). \quad (1.78)$$

Выражения (1.75), (1.77) и (1.78) очень удобны для вычисления приращения энтропии идеального газа в изопроцессах.

Например, для изобарного процесса ( $p = \text{const}$ ,  $d(\ln p) = 0$ ) при постоянстве  $C_p$  из (1.77) и (1.78) следует, что приращение энтропии равно

$$\Delta S_p = \int_1^2 dS = \nu C_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = \nu C_p \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (1.79)$$

Для изохорного процесса ( $V = \text{const}$ ,  $d(\ln V) = 0$ ) при постоянстве  $C_V$  из (1.75) и (1.78) следует, что приращение энтропии равно

$$\Delta S_V = \int_1^2 dS = \nu C_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = \nu C_V \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right). \quad (1.80)$$

Как следует из (1.75) и (1.77), приращение энтропии в изотермическом процессе ( $T = \text{const}$ ,  $d(\ln T) = 0$ ) равно

$$\Delta S_T = \int_1^2 dS = \nu R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = \nu R \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right). \quad (1.81)$$

Из (1.73) видно, что  $dS$  и  $\delta Q$  имеют один и тот же знак. Это позволяет по характеру изменения энтропии судить о направлении процесса теплообмена. При нагревании тела  $\delta Q > 0$  и его энтропия возрастает ( $dS > 0$ ), при охлаждении  $\delta Q < 0$  и энтропия тела убывает ( $dS < 0$ ). В обратимом адиабатном процессе  $\delta Q = T dS = 0$ . Поэтому  $dS = 0$ , откуда  $S = \text{const}$ . Таким образом, обратимый адиабатный процесс представляет собой *изоэнтропийный процесс*, а сами адиабаты на  $p - V$  диаграмме называются *изоэнтропами*.

Выражение (1.74) позволяет также рассчитать приращение энтропии при плавлении (кристаллизации) и испарении (конденсации). Так как эти фазовые превращения происходят при постоянстве температуры, то температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  и кипения  $T_{\text{кип}}$  выносятся за знак интеграла (суммы) в правой части (1.74). Теплота  $Q = \int_1^2 \delta Q$ , которая затрачивается (выделяется) при плавлении (кристаллизации) равна



$$Q = \pm \lambda m, \quad (1.82)$$

где  $\lambda$  – удельная теплота плавления (измеряется в Дж/К),  $m$  – масса вещества. Знаки "+" и "-" в (1.82) относятся к плавлению и кристаллизации соответственно. Тогда, согласно (1.74), приращение энтропии в этих процессах равно

$$\Delta S_{\text{пл(кр)}} = \pm \frac{\lambda m}{T_{\text{пл}}}. \quad (1.83)$$

Таким образом, плавление сопровождается возрастанием энтропии, а кристаллизация – уменьшением.

При испарении (конденсации) затрачивается (выделяется) теплота  $Q = \int_1^2 \delta Q$ , равная

$$Q = \pm Lm, \quad (1.84)$$

где  $L$  – удельная теплота парообразования (измеряется в Дж/К). Знаки "+" и "-" в (1.84) относятся к испарению и конденсации соответственно. Согласно (1.74), приращение энтропии в этих процессах равно

$$\Delta S_{\text{исп(кон)}} = \pm \frac{Lm}{T_{\text{кип}}}. \quad (1.85)$$

Следовательно, при испарении энтропия возрастает, а при конденсации – уменьшается.

При протекании *обратимого* процесса в теплоизолированной термодинамической системе энтропия системы не изменяется. Это объясняется тем, при передаче теплоты  $\delta Q$  от тела 1 к телу 2 в обратимом процессе температуры обоих тел одинаковы. Поэтому изменение  $dS_2$  энтропии тела 2, получающего теплоту  $\delta Q$ , равно по абсолютной величине и противоположно по знаку изменению  $dS_1$  энтропии тела 1, отдающего теплоту  $\delta Q$ :  $dS = dS_1 + dS_2 = 0$ .

#### 1.7.4. Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики, являющееся по сути обобщением закона сохранения энергии на тепловые процессы, устанавливает количественные соотношения между превращениями одних видов энергии в другие. При этом оно не позволяет определить условия, при которых возможны эти превращения, и установить *направление* протекания процессов.

Например, принципиальная возможность построения периодически действующего двигателя, совершающего работу за счёт охлаждения од-

ного источника теплоты (*вечный двигатель второго рода*), не противоречит первому началу термодинамики. Построение такого двигателя легко бы решило энергетическую проблему за счёт отъёма теплоты из океанов и полного её превращения в работу. При современном потреблении энергии человечеством температура океанов за 1000 лет уменьшилась бы не более, чем на 1 К. Однако обобщение большого числа опытных данных привело к выводу, что **невозможно построить вечный двигатель второго рода**, и получило название *второго начала термодинамики*. В 1897 году немецкий физик-теоретик Макс Карл Эрнст Людвиг Планк (Max Karl Ernst Ludwig Planck) предложил одну из формулировок второго начала термодинамики: «Невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводилась бы к поднятию тяжести и охлаждению теплового резервуара».

Приведём ещё две формулировки второго начала термодинамики, предложенные Клаузиусом и Томсоном, и докажем их эквивалентность.

В 1850 году немецкий физик и механик Рудольф Юлиус Эммануэль Клаузиус (Rudolf Julius Emanuel Clausius) установил: **невозможен процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от менее к более нагретому телу** или **невозможен самопроизвольный переход теплоты от менее к более нагретому телу**.

В 1851 году британский физик Уильям Томсон, лорд Кельвин (William Thomson, 1st Baron Kelvin) установил: **невозможен процесс, единственным результатом которого является совершение работы за счёт охлаждения одного тела** или **невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты целиком в работу**.

Особо стоит обратить внимание на то, что наличие в приведённых формулировках определения *единственным* носит принципиальный характер, и без этого слова формулировки теряют физический смысл.

Для обоснования эквивалентности формулировок Клаузиуса и Томсона воспользуемся следующим методом доказательства в математике. Вместо доказательства прямой теоремы, заключающейся в том, что из истинности утверждения  $X$  следует истинность утверждения  $Y$  ( $X \Rightarrow Y$ ), доказывают эквивалентную ей теорему – теорему, противоположную обратной ( $\bar{Y} \Rightarrow \bar{X}$ ), заключающейся в том, что из истинности отрицания утверждения  $Y$  следует истинность отрицания утверждения  $X$ .

Пусть  $X$  – утверждение Томсона, а  $Y$  – утверждение Клаузиуса. Тогда утверждение  $\bar{Y}$  состоит в том, что возможен самопроизвольный переход теплоты от менее к более нагретому телу, а утверждение  $\bar{X}$  состоит в том, что возможен процесс, единственным результатом которого является совершение работы за счёт охлаждения одного тела.

Рассмотрим прямой цикл Карно. Теплота  $Q_1$ , переданная газу за цикл от нагревателя с температурой  $T_1$ , расходуется как на совершение работы  $A$ , так и на передачу теплоты  $|Q_2|$  холодильнику с температурой

$T_2$  ( $T_2 < T_1$ ). Если истинно утверждение  $\bar{Y}$ , то в результате самопроизвольного перехода теплоты  $|Q_2|$  от менее нагретого тела (холодильника) к более нагретому телу (нагревателю) уменьшение энергии нагревателя на величину  $Q_1 - |Q_2|$  за цикл не сопровождается изменением энергии холодильника. Тогда совершение работы является *единственным* результатом уменьшения энергии теплового резервуара (нагревателя), т.е. справедливо утверждение  $\bar{X}$ . Так как теорема  $\bar{Y} \Rightarrow \bar{X}$  эквивалентна теореме  $X \Rightarrow Y$ , то из истинности формулировки Томсона, следует истинность формулировки Клаузиуса.

Рассмотрим теперь обратный цикл Карно. За один цикл газ забирает от холодильника с температурой  $T_2$  тепловую энергию  $Q_2$  и передаёт нагревателю с температурой  $T_1$  ( $T_1 > T_2$ ) энергию  $|Q_1|$ . При этом внешние силы совершают над газом работу  $A' = |Q_1| - Q_2$ . Если справедливо утверждение  $\bar{X}$ , то работу  $A'$  можно совершить за счёт уменьшения на величину  $|Q_1| - Q_2$  энергии нагревателя. Тогда изменение энергии нагревателя за цикл составит  $|Q_1| - (|Q_1| - Q_2) = Q_2$ . Суммируя описанные этапы преобразования энергии, получим процесс самопроизвольного перехода теплоты  $Q_2$  от менее нагретого тела (холодильника) к более нагретому (нагревателю), т.е. справедливо утверждение  $\bar{Y}$ . Так как теорема  $\bar{X} \Rightarrow \bar{Y}$  эквивалентна теореме  $Y \Rightarrow X$ , то из истинности формулировки Клаузиуса, следует истинность формулировки Томсона.

Рассмотрим ещё одну формулировку второго закона термодинамики, которую часто называют *принципом возрастания энтропии замкнутых систем*. Согласно этому принципу, **энтропия замкнутой (теплоизолированной) системы не уменьшается – она либо остаётся постоянной, либо возрастает.**

В пункте 1.7.3 было доказано, что при протекании *обратимого* процесса в теплоизолированной термодинамической системе энтропия системы не изменяется. Напомним, что обратимым термодинамическим процессом называется такое изменение состояния системы, при котором она может возвращаться в начальное состояние без остаточных изменений в системе и во внешней среде. При этом предполагается прохождение системой в обратном порядке тех же промежуточных состояний, что и в прямом процессе.

Реальные физические процессы являются *необратимыми*. В частности, все самопроизвольно протекающие процессы в природе – от теплообмена, до химических реакций – являются необратимыми и протекают так, что энтропия возрастает. Величина возрастания энтропии в замкнутой макросистеме может служить мерой необратимости процессов, протекающих в системе.

Однако неубывание энтропии справедливо только для замкнутых систем. Если система не замкнута, то её энтропия вследствие взаимодействия с окружающей средой может как увеличиваться, так и уменьшаться. К таким макросистемам относятся, например, все живые организмы.

Продemonстрируем на примере смешения *различных* идеальных газов возрастание энтропии в теплоизолированной термодинамической системе при протекании *необратимого* процесса.

Пусть теплоизолированный сосуд с жёсткими стенками разделён перегородкой на две части объёмами  $V_1$  и  $V_2$ , в которых различные идеальные газы 1 и 2 с количеством вещества  $\nu_1$  и  $\nu_2$  соответственно находятся при одинаковых давлениях  $p$  и температурах  $T$ . После удаления перегородки и окончания *необратимого* процесса смешения газов система переходит в равновесное состояние, в котором газы равномерно перемешаны. Очевидно, что при этом температура и давление в разных частях сосуда не изменятся, т.е. останутся равными  $T$  и  $p$ .

Так как энтропия является функцией состояния, то рассчитать её приращение в данном *необратимом* процессе можно по *любому обратимому* процессу, связывающему начальное и конечное состояние системы. Выберем в качестве такого *обратимый изотермический процесс*. Тогда приращение энтропии системы после смешения есть сумма приращений энтропии каждого из газов, которые можно вычислить с помощью (1.81):

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu_1 R \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + \nu_2 R \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) > 0.$$

Пусть  $V_1 = V_2$ ,  $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ , тогда  $\Delta S = 2\nu R \ln 2 > 0$ . Полученное выражение приводит к выводу, что при смешении тождественных газов 1 и 2 энтропия также возрастает, хотя ясно, что после удаления перегородки конечное состояние ничем не отличается от начального, и приращение энтропии должно быть равно нулю. Следовательно, приращение энтропии  $\Delta S = 2\nu R \ln 2$  справедливо только при смешивании *различных* газов. Самое же скачкообразное изменение  $\Delta S$  от  $2\nu R \ln 2$  до нуля при переходе от сколь угодно близких (но различных) газов к газам тождественным носит название *парадокса Гиббса*.

### 1.7.5. Статистический смысл второго начала термодинамики

Состояние макросистемы может быть охарактеризовано заданием, например, таких макропараметров как объем, давление, температура, число молей и др. В этом случае говорят, что задано *макросостояние*.

Состояние же макросистемы, охарактеризованное настолько детально, что оказываются заданными состояния всех молекул, называют *микросостоянием*.

Любое макросостояние может быть реализовано различными способами или различными микросостояниями. Число различных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, называют *статистическим весом* макросостояния.

Некоторое представление о статистическом весе можно получить, рассмотрев способы, которыми молекулы могут распределяться между двумя половинками сосуда с газом (отвлекаясь ради простоты от влияния на состояние газа распределением молекул по скоростям). Возьмём, например, случай, когда в сосуде, мысленно разделённом на две одинаковые половины *A* и *B* (рис. 1.15), находится число молекул  $N = 4$ . Перенумеруем их: 1, 2, 3, 4. Каждая молекула с равной вероятностью может находиться как в половине *A*, так и в половине *B* сосуда. Значит, вероятность того, что любая молекула окажется в половине *A*, равна  $1/2$ . Пребывание в половине *A* одной молекулы и одновременно другой – события статистически независимые. Поэтому вероятность одновременного пребывания в половине *A* двух молекул равна произведению вероятностей, т.е.  $(1/2)^2$ , трех молекул –  $(1/2)^3$ , четырёх –  $(1/2)^4$ .

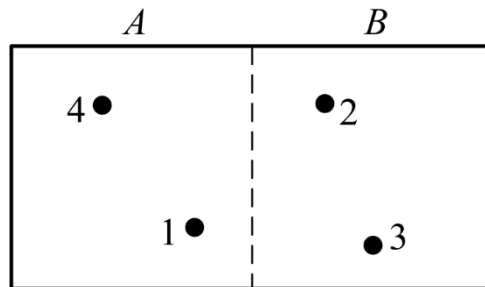


Рис. 1.15

Подобные рассуждения приводят к выводу, что вероятность любого размещения четырёх молекул также равна  $(1/2)^4$ . Каждое размещение – это некоторое микросостояние системы, и вероятность  $P$  каждого из них одинакова и равна  $(1/2)^4$ .

Все возможные распределения четырёх молекул по половинам *A* и *B* сосуда приведены в табл. 1.1. Из неё видно, какие возможны «макросостояния» (они отделены друг от друга горизонтальными линиями) и сколькими способами (микросостояниями) реализуется каждое «макросостояние».

Под макросостояниями будем понимать состояния, при которых в половине *A* сосуда находится, скажем, одна молекула (любая), а в половине *B* – три молекулы. Из таблицы видно, что такое макросостояние реализуется четырьмя микросостояниями. Значит, статистический вес данного макросостояния  $\Omega = 4$ , а обычная вероятность  $P = 4/16$ .

Макросостояние, у которого в обеих половинах сосуда находится одинаковое число молекул (по две), реализуется с помощью шести микросостояний, и статистический вес, а также вероятность такого макросостояния максимальны.

Таблица 1.1

Способы реализации макросостояний		Число способов $\Omega$	Обычная вероятность $P$
$A$	$B$		
–	1, 2, 3, 4	1	1/16
1 2 3 4	2, 3, 4 1, 3, 4 1, 2, 4 1, 2, 3	4	4/16
1, 2 1, 3 1, 4 2, 3 2, 4 3, 4	3, 4 2, 4 2, 3 1, 4 1, 3 1, 2	6	6/16
1, 2, 3 1, 2, 4 1, 3, 4 2, 3, 4	4 3 2 1	4	4/16
1, 2, 3, 4	–	1	1/16
Всего микросостояний $2^4 = 16$			

Пусть первоначально все четыре молекулы находились в половине  $A$  сосуда. С течением времени некоторые из молекул, двигаясь беспорядочно, окажутся в половине  $B$ . Это будет означать, что «газ» расширился. В дальнейшем «макросостояние» системы будет меняться случайным образом, но чаще будет осуществляться то из них, которому соответствует максимальное значение статистического веса  $\Omega$ . Может произойти так, что случайно все четыре молекулы снова окажутся в половине  $A$  сосуда. Это означает, что в рассматриваемом случае (всего четыре молекулы) вполне возможно, что «газ», сначала расширившись, затем самопроизвольно сожмётся. Процесс расширения оказался обратимым.

При большой скорости движения молекул различные состояния системы быстро следуют друг за другом и, очевидно, придётся не очень долго ждать, чтобы расширившийся «газ» сам собой снова сжался. Однако так обстоит дело только при очень малом числе молекул.

Вследствие статистической независимости поведения молекул идеального газа вероятность любого микросостояния равна произведению вероятностей пребывания молекулы в любой половине сосуда. Для  $N$  частиц это произведение  $P = (1/2)^N$ . Отсюда следует, что полное число возможных микросостояний системы равно  $2^N$ . При  $N = 10$  получим

$P \approx 10^{-3}$ . Если в течение длительного времени фиксировать распределение молекул через равные промежутки времени, то на каждые 1000 случаев в среднем придёт один случай, когда все 10 молекул будут находиться, например, только в половине  $A$  сосуда.

Но при  $N = 100$  мы получим  $P \sim 10^{-30}$ ! В макросистемах мы имеем дело с очень большим числом частиц. Скажем, если  $N = 10^{20}$ , то для вероятности получается невообразимо малая величина  $P \sim 10^{-3 \cdot 10^{19}}$ . Такова вероятность, что газ самопроизвольно сожмётся в одной половине сосуда. Ясно, что при таком значении вероятности этим событием можно пренебречь – оно практически неосуществимо.

Вместе с тем статистический вес (и вероятность) макросостояния, при котором молекулы распределяются равномерно по обеим половинам сосуда, стремительно растёт с ростом числа молекул  $N$ .

Таким образом, мы приходим к важному выводу: *предоставленная самой себе макросистема стремится переходить от менее вероятных состояний к более вероятным*. В этом суть необратимости. В принципе необратимый процесс возможен, но вероятность его ничтожно мала.

Таким образом, второе начало термодинамики, указывающее на необратимость перехода работы в тепло, обусловлено тем, что переход теплоты в работу означает переход от более вероятного состояния к менее вероятному.

Подчеркнём, что понятие необратимости процессов имеет смысл только для макросистем. К совокупности небольшого числа частиц это понятие не применимо. Это мы видели на примере системы из четырёх молекул – самопроизвольное сжатие такого «газа» вполне возможно, т.е. процесс обратим.

В состоянии равновесия число молекул в обеих половинах сосуда можно считать одинаковым с тем большей точностью, чем больше число молекул. При этом неизбежные флуктуации становятся ничтожно малыми, и ими можно спокойно пренебречь (речь идёт, разумеется, об относительных флуктуациях).

### **1.7.6. Энтропия и вероятность**

Если макросистема находится в неравновесном состоянии, то она самопроизвольно будет переходить в состояние с большей вероятностью – равновесное. Вместе с тем, согласно второму началу термодинамики все самопроизвольные процессы в замкнутых макросистемах сопровождаются возрастанием энтропии. Поэтому можно ожидать, что между энтропией  $S$  макросистемы в каждом состоянии и вероятностью  $P$  того же состояния должна существовать определённая связь. Эта идея, высказанная Больцманом, оправдалась и оказалась весьма плодотворной.

Для нахождения этой связи рассмотрим необратимый процесс расширения идеального газа в пустоту. Пусть данный газ первоначально находится в объёме  $V_1$  теплоизолированного сосуда объёмом  $V_0$ . От остальной части сосуда он отделен перегородкой (рис. 1.16). Перегородку практически мгновенно перемещают из положения 1 в 2, газ расширяется в пустоту до объёма  $V_2$  и приходит в равновесное состояние.

В данном случае (газ идеальный) работу не совершает ( $A = 0$ ), переданное газу тепло  $Q = 0$ , следовательно, по первому началу термодинамики приращение внутренней энергии  $\Delta U = 0$ , т.е. температура конечного и начального состояний одинакова.

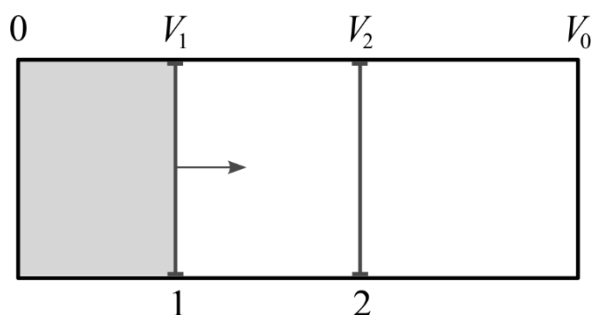


Рис. 1.16

Поскольку энтропия – функция состояния, то её приращение в процессе  $V_1 \rightarrow V_2$  можно вычислить по обратимому процессу, например, изотермическому. Приращение энтропии в изотермическом процессе согласно (1.81) равно

$$\Delta S = \nu R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = k_B N \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right), \quad (1.86)$$

где  $N$  – число молекул в газе.

Теперь обратимся к вероятностям. В рассмотренном процессе распределение по скоростям в начальном и конечном состояниях одинаково: оно зависит только от температуры  $T$ , которая не изменилась. Пространственное же распределение молекул стало более «свободным», а значит и более вероятным. В самом деле, вероятность нахождения одной молекулы газа в объёме  $V_1$  равна, очевидно,  $V_1/V_0$ . Вероятность же всех  $N$  молекул собраться в объёме  $V_1$  равна  $(V_1/V_0)^N$ . Обозначим эту вероятность как  $P_1$ . Соответственно  $(V_2/V_0)^N$  – как  $P_2$ . Тогда отношение этих вероятностей

$$P_2/P_1 = (V_2/V_1)^N, \quad (1.87)$$

и приращение энтропии (1.86) можно записать как

$$\Delta S = k_B N \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = k_B \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^N = k_B \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right). \quad (1.88)$$



Поскольку вероятность макросистемы пропорциональна её статистическому весу, т.е.  $P \propto \Omega$ , то переписав равенство (1.88) в виде

$$\Delta S = k_B \ln \left( \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right), \quad (1.88)$$

приходим к знаменитой *формуле Больцмана*

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (1.89)$$

из которой и следует (1.88).

Заметим, что приведённые здесь рассуждения не претендуют на вывод формулы (89.1), а представляют собой скорее некоторые пояснения. Строгий вывод этой формулы даётся в теоретической физике, где, кстати, показывается, что (89.1) относится не только к равновесным состояниям, но и неравновесным.

Теперь предположим, что макросистема состоит из двух практически не взаимодействующих подсистем, одна из которых находится в состоянии 1 с энтропией  $S_1$  и статистическим весом  $\Omega_1$ , а другая – в состоянии 2 с энтропией  $S_2$  и статистическим весом  $\Omega_2$ .

Число способов (микросостояний), которыми может реализоваться рассматриваемое состояние макросистемы, равно произведению чисел способов, т.е.  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ , которыми могут быть осуществлены состояния каждой из подсистем в отдельности:

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2. \quad (1.90)$$

Отсюда следует, что

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

как и должно быть, поскольку энтропия – величина аддитивная.

Принцип возрастания энтропии со статистической точки зрения привёл Больцмана к фундаментальному выводу: ***все замкнутые макросистемы стремятся переходить от состояний менее вероятных к более вероятным.***

При этом сама энтропия  $S$  характеризует *степень беспорядка* в макросистеме: состояниям с бóльшим беспорядком отвечает бóльшая вероятность (или статистический вес  $\Omega$ ), чем у более упорядоченного состояния, а поэтому и бóльшее значение энтропии.

С этим связана и необратимость реальных самопроизвольных тепловых процессов: они протекают так, что беспорядок в макросистеме увеличивается.

Принцип возрастания энтропии приводит к мысли (Клаузиус), что энтропия Вселенной приближается к максимуму, по достижении которого

во Вселенной прекратятся какие бы то ни были процессы. Должно наступить абсолютно равновесное состояние, в котором никакие процессы уже невозможны. Наступит *тепловая смерть* Вселенной.

В связи с этой концепцией Больцманом была высказана так называемая *флуктуационная* гипотеза. Больцман не отрицал применимость принципа возрастания энтропии ко всей Вселенной в целом (а такие сомнения высказывались), но он обратил внимание на статистическую природу закона. Поэтому отступления от термодинамического равновесия Вселенной – флуктуации – не только возможны, но и неизбежны. Сейчас мы имеем дело с гигантской флуктуацией. Она должна исчезнуть. Тогда наступит тепловая смерть Вселенной. Однако через некоторое время снова возникнет гигантская флуктуация, и Вселенная выйдет из состояния тепловой смерти. Затем опять всё повторится, и так без конца.

В настоящее время установлено, что вывод о «тепловой смерти» Вселенной и первоначальные попытки его опровержения являются несостоятельными, поскольку в них не учитывалось влияние тяготения. Выяснилось, что из-за тяготения однородное изотермическое распределение вещества во Вселенной не соответствует максимуму энтропии, поскольку такое состояние не является наиболее вероятным. Вселенная нестационарна – она расширяется, и первоначально однородное вещество распадается под действием сил тяготения, образуя скопления галактик, сами галактики, звёзды и т.д. Эти процессы происходят с ростом энтропии – в соответствии со вторым началом термодинамики. И ниоткуда не следует, что эти процессы приведут к однородному изотермическому состоянию Вселенной, т.е. к «тепловой смерти» Вселенной.

## 2. Лабораторный практикум

### Лабораторная работа 1-7

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ $C_p/C_v$ ДЛЯ ВОЗДУХА МЕТОДОМ КЛЕМАНА – ДЕЗОРМА

**Цель работы:** экспериментальное определение показателя адиабаты  $C_p/C_v$  для воздуха и изучение особенностей адиабатического процесса.

**Приборы и принадлежности:** установка Клемана – Дезорма, секундомер.

#### Элементы теории и метод эксперимента

Адиабатным (адиабатическим) называют термодинамический процесс, происходящий в термодинамической системе без теплообмена с окружающей средой. С достаточным приближением такой процесс можно отнести к процессу при быстром изменении объёма. Первое начало термодинамики для произвольного термодинамического процесса имеет вид

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (2.1)$$

где  $\delta Q$  – элементарное количество теплоты, подводимое к термодинамической системе;  $dU$  – бесконечно малое изменение внутренней энергии системы;  $\delta A$  – бесконечно малая работа, совершаемая термодинамической системой в результате данного процесса.

Отличия в записи ( $\delta Q$ ,  $\delta A$  и  $dU$ ) малых величин количества теплоты, работы и изменения внутренней энергии выражаются в том, что внутренняя энергия системы является функцией её состояния, а количество теплоты и работа – функциями процесса.

По определению теплоёмкости

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{\delta A}{dT}. \quad (2.2)$$

Поскольку передаваемое газу количество теплоты  $\delta Q$  зависит от характера происходящего при этом процесса (способа нагрева газа), теплоёмкость  $C$  также является функцией процесса: один и тот же газ в зависимости от происходящего в нем процесса имеет различные теплоемкости. Состояние газа как термодинамической системы определяется параметрами: давлением  $p$ , объёмом  $V$  и температурой  $T$ , связь которых задаётся уравнением состояния. Для идеального газа этим уравнением является уравнение Клапейрона – Менделеева:

$$pV = \nu RT, \quad (2.3)$$

где  $R = 8.31$  Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная,  $\nu$  – количество вещества. Газовые процессы, протекающие при постоянстве одного из термодинамических параметров и массы газа (количества вещества), называются изопроцессами.

**1. Изохорный процесс** протекает при постоянстве объёма и количества вещества газа ( $V = \text{const}, \nu = \text{const}$ ). Тогда из уравнения (2.3) следует, что  $p/T = \text{const}$  (закон Шарля), а из первого начала термодинамики (2.1) вытекает, что  $\delta Q = dU$ , т.к.  $\delta A = pdV = 0$ . Таким образом, теплота, сообщённая газу при изохорном процессе, расходуется на увеличение его внутренней энергии.

Из выражения (2.2) следует, что молярная теплоёмкость газа при постоянном объёме

$$C_V = \frac{1}{\nu} \frac{dU}{dT}. \quad (2.4)$$

**2. Изобарный процесс** протекает при постоянстве давления и количества вещества газа ( $p = \text{const}, \nu = \text{const}$ ). Тогда из уравнения (2.3) следует, что  $V/T = \text{const}$  (закон Гей-Люссака). В этом случае выражение (2.2) с учётом (2.4) для молярной теплоёмкости при постоянном давлении  $C_p$  можно переписать в виде

$$C_p = \frac{1}{\nu} \left( \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} \right) = C_V + \frac{pdV}{\nu dT}. \quad (2.5)$$

Вычисляя дифференциалы обеих частей уравнения (2.3), получим

$$pdV + Vdp = \nu R dT. \quad (2.6)$$

Для изобарного процесса  $dp = 0$  и, следовательно,  $pdV = \nu R dT$ . Тогда равенство (2.5) принимает вид (уравнение Майера):

$$C_p = C_V + R. \quad (2.7)$$

Для молекул с жёсткой связью между атомами молярные теплоёмкости  $C_p$  и  $C_V$  идеального газа зависят от числа степеней свободы  $i$  – наименьшего числа координат, которые необходимо задать, чтобы полностью определить положение молекулы в пространстве. Молекула (точнее, атом) одноатомного газа имеет  $i = 3$  (поступательные) степени свободы – координаты  $x, y, z$ . Если рассматривать молекулу двухатомного газа как два жёстко связанных атома, находящихся на некотором расстоянии друг от друга, то такая молекула помимо трех поступательных степеней свободы имеет ещё две вращательные степени свободы, связанные с вращением вокруг осей, перпендикулярных к линии, соединяющей атомы. Жёсткие молекулы, состоящие из трех и более атомов, имеют  $i = 6$  шесть

степеней свободы – три поступательные и три вращательные. При высоких температурах учитываются ещё и колебания атомов в молекуле около положений равновесия, т.е. добавляются колебательные степени свободы. У двухатомной молекулы одна колебательная степень свободы, у многоатомной  $3N - 6$ , где  $N$  – число атомов в молекуле. На каждую степень свободы молекулы в среднем приходится одинаковая кинетическая энергия, равная  $kT/2$ , где  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана. Тогда внутренняя энергия идеального газа, состоящего из  $\nu N_A$  молекул, равна

$$U = \frac{i}{2} kT \nu N_A = \frac{i}{2} \nu RT, \quad (2.8)$$

где  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – постоянная Авогадро,  $i$  – сумма числа поступательных, вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы. Удвоение числа колебательных степеней свободы связано с тем, что средние значения кинетической и потенциальной энергии колебательного движения равны, и на каждую из них приходится энергия  $kT/2$ .

Из (2.4), (2.7) и (2.8) следует, что

$$C_V = \frac{i}{2} R, \quad C_p = \frac{i + 2}{2} R. \quad (2.9)$$

**3. Изотермический процесс** протекает при постоянстве абсолютной температуры и количества вещества газа ( $T = \text{const}, \nu = \text{const}$ ). Тогда из уравнения (2.3) следует, что  $pV = \text{const}$  (закон Бойля – Мариотта). Так как  $T = \text{const}$ , то  $dT = 0$  и согласно (2.8)  $dU = 0$ . Поэтому из (2.1) следует, что  $\delta Q = \delta A$ , т.е. вся подводимая к газу теплота в изотермическом процессе расходуется на совершение работы газом над внешними телами.

**4. Адиабатный процесс** протекает при постоянстве количества вещества и отсутствии теплообмена с окружающей средой, т.е.  $\delta Q = 0$ . Обратимый адиабатный процесс является изоэнтальпийным. Первое начало термодинамики в этом случае имеет вид

$$dU + \delta A = 0. \quad (2.10)$$

Для идеального газа

$$dU = \nu C_V dT, \quad \delta A = p dV. \quad (2.11)$$

Подставляя в (2.11) в (2.10), получаем

$$\nu C_V dT + p dV = 0. \quad (2.12)$$

Из уравнения (2.6) выразим  $dT$ :

$$dT = \frac{1}{\nu R} (pdV + Vdp). \quad (2.13)$$

Подставляя (2.13) в (2.12), получаем дифференциальное уравнение, связывающее объем и давление идеального газа в адиабатном процессе:

$$(C_V + R)pdV + VC_V dp = 0. \quad (2.14)$$

Учитывая (2.7), из соотношения (2.14) получаем

$$\frac{C_V}{C_p} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0. \quad (2.15)$$

Общее решение дифференциального уравнения (2.15) при постоянстве отношения  $\gamma = C_p/C_V$  имеет вид:

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (2.16)$$

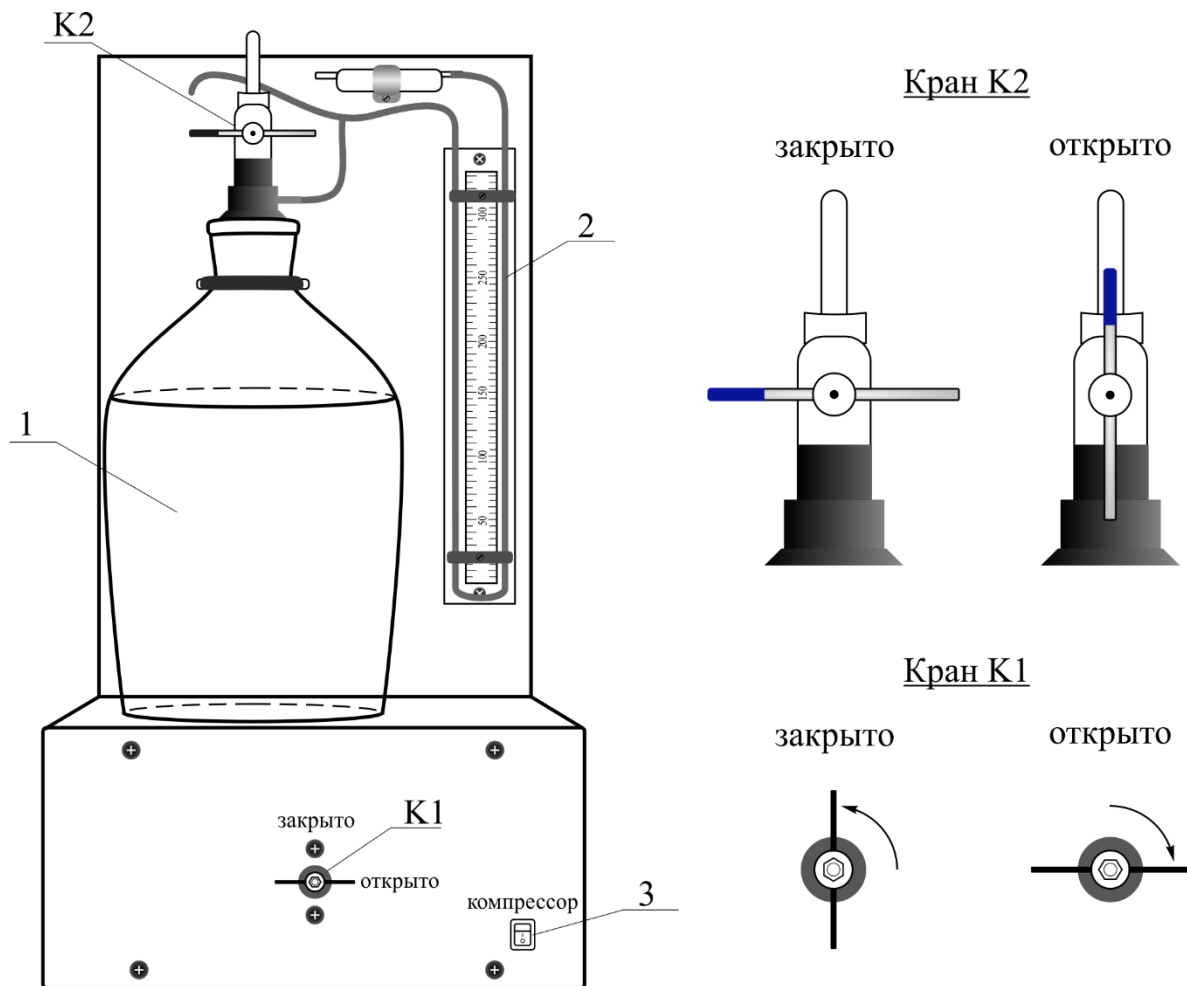


Рис. 2.1

Уравнение (2.16) называют уравнением адиабаты (уравнением Пуассона), а показатель  $\gamma = C_p/C_V$  – показателем адиабаты (показателем Пуассона).

В данной работе определение  $\gamma$  производится одним из классических методов, основанных на исследовании некоторой массы газа, последовательно проходящей через три состояния. Из первого во второе состояние газ переходит путём адиабатного расширения; из второго в третье – изохорно, причём конечная температура в изохорном процессе равна начальной (комнатной) температуре.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 2.1. Она состоит из стеклянного баллона 1, наполненного воздухом. Баллон соединён с манометром 2 и компрессором 3. На схеме также обозначены краны K1 и K2, с помощью которых баллон соединяют с компрессором и с атмосферой.

Быстрое изменение давления в сосуде происходит практически без теплообмена с окружающей средой, поэтому процесс, протекающий при открытии крана K2, с достаточной точностью можно считать адиабатным. Пусть компрессором 3 в баллон накачали воздух, затем закрыли кран K1. Через 2-3 минуты за счёт теплообмена температура воздуха в баллоне станет равной температуре в лаборатории. Обозначим эту температуру  $T_1$ . Давление воздуха в баллоне  $p_1$  при этом равно

$$p_1 = p_0 + p', \quad (2.17)$$

где  $p_0$  – атмосферное давление;  $p'$  – избыточное давление воздуха, которое можно определить по показаниям манометра. Выберем мысленно в сосуде объем  $V$  вдали от крана K2. Будем считать, что число молекул в этом "объёме" неизменно. В пересчёте на один моль газа после выравнивания температур молярный объем газа будет  $V_1$ , давление  $p_1$  и температура  $T_1$  (точка 1 на рис. 2.2).

Если открыть на короткое время кран K2, то часть воздуха выйдет из сосуда, давление станет равным  $p_2 = p_0$ , выбранный нами "объем" увеличится до значения  $V_2$ . Температура воздуха понизится,  $T_2 < T_1$ , так как при вытекании из стеклянного баллона воздух совершает работу против давления окружающего баллон воздуха. В тот момент времени, когда кран закрывают, состояние "объёма" характеризуется параметрами  $p_2$ ,  $T_2$ ,  $V_2$ , где  $p_2$  – атмосферное давление (точка 2 на рис. 2.2).

Считая переход из точки 1 в точку 2 адиабатным процессом, так как он происходит достаточно быстро, из формулы (2.16) получаем

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma. \quad (2.18)$$

После того как кран К2 закрыли, в течение 2-3 минут происходит изохорный процесс теплообмена с окружающей средой. При этом температура воздуха приближается к температуре в лаборатории  $T_1$  и давление воздуха по окончании этого процесса повышается до величины  $p_3$ :

$$p_3 = p_0 + p'', \quad (2.19)$$

где  $p''$  измеряется по манометру. Параметры воздуха после окончания изохорного процесса –  $p_3$ ,  $T_1$ ,  $V_3$ , причём  $V_3 = V_2$  (точка 3 на рис. 2.2).

Так как температуры воздуха в состояниях 1 и 3 одинаковы, а число молекул в выбранном нами "объёме" постоянно (объем взят вдали от крана К2), то для этих состояний можно применить закон Бойля – Мариотта:

$$p_1 V_1 = p_3 V_3 = p_3 V_2. \quad (2.20)$$

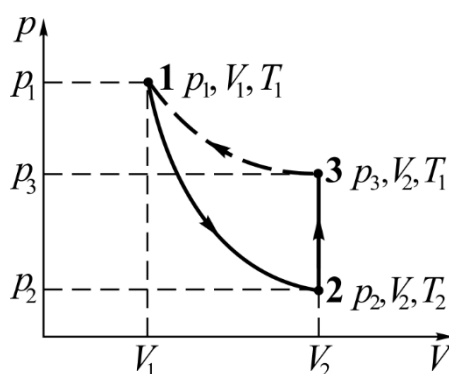


Рис. 2.2

Решая систему уравнений (2.20) и (2.18), получаем

$$(p_3/p_1)^\gamma = p_2/p_1.$$

Прологарифмировав это соотношение, найдём

$$\gamma = \frac{\ln(p_1/p_2)}{\ln(p_1/p_3)}. \quad (2.21)$$

В условиях данного опыта давление  $p_2$  равно атмосферному и разность уровней жидкостей в трубках манометра в этом случае равна нулю. Давление воздуха в баллоне в начальном состоянии  $p_1 = p_0 + \rho gH$ , где  $\rho$  – плотность жидкости в манометре;  $g$  – ускорение свободного падения;  $H$  – разность уровней жидкости в трубках манометра при измерении  $p_1$ .

Давление воздуха в баллоне в третьем состоянии  $p_3 = p_0 + \rho gh$ , где  $h$  – разность уровней жидкости в трубках манометра при измерении  $p_3$ .



Так как давления  $p_1$  и  $p_3$  мало отличаются от атмосферного  $p_2$ , то формулу (2.21) можно упростить, воспользовавшись приближенным равенством  $\ln(1+x) \cong x$ , которое выполняется для всех  $x \ll 1$ . Тогда

$$\gamma = \frac{\ln(1 - \rho g H / p_1)}{\ln(1 - \rho g (H - h) / p_1)} \cong \frac{H}{H - h}. \quad (2.22)$$

Величина  $h$  в формуле (2.22) получена в предположении, что кран К2 закрывается в момент окончания адиабатного процесса **1-2** (рис. 2.3).

Если кран закрыть до завершения процесса **1-2**, т.е. в тот момент, когда давление в баллоне снизится до  $p'_2$ , но еще не достигнет атмосферного  $p_2$ , то, как видно из рис. 2.3, разность уровней жидкости в манометре  $h'$  после процессов расширения и изохорного нагревания, определяемая ординатой **2'-3'**, окажется завышенной, что, как следует из расчётной формулы (2.22), приведёт к увеличению величины  $\gamma$  по сравнению с её действительным значением. Если кран закрыть спустя некоторое время после завершения адиабатного процесса, то за это время температура воздуха в баллоне немного повысится за счёт теплообмена с окружающей средой (изобарный процесс **2-2''** на рис. 2.3). Соответствующая разность уровней  $h''$ , определяемая ординатой **2''-3''**, окажется заниженной, что приведёт к уменьшению  $\gamma$ .

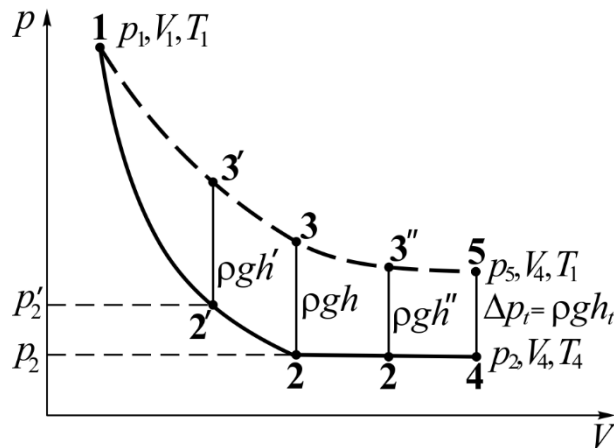


Рис. 2.3

Для получения правильного результата измерения кран К2 необходимо закрыть в тот момент, когда газ находится в состоянии **2**, что сделать практически невозможно. Ввиду этого ординату **2-3**, соответствующую разности уровней  $h$ , приходится определять косвенным путём.

Рассмотрим с этой целью процесс адиабатного расширения **1-2** при открытом кране с учётом теплообмена с окружающей средой во время протекания процесса **2-4** (рис. 3.2). Процессы, происходящие в сосуде, не являются квазиравновесными, поэтому графики, строго говоря, строить нельзя (в случае неравновесного процесса нельзя говорить о давлении и

температуре газа, так как в разных частях баллона эти величины могут иметь различные значения). На рис. 2.3 обозначены: **1-2** – адиабатный процесс, **2-4** – изобарный процесс, протекающий в баллоне при открытом кране после завершения адиабатного расширения, **4-5** – изохорный процесс, протекающий после закрытия крана. Точки **1, 3, 5** лежат на изотерме, соответствующей температуре  $T_1$ .

Допустим, что газ находится в состоянии **1**. Открыв кран, произведём адиабатное расширение. При этом температура газа понизится относительно комнатной до температуры  $T_2$ , давление станет равным атмосферному  $p_2$  (процесс **1-2**). Если по окончании процесса **1-2** кран оставить открытым на время  $t$ , то температура газа в баллоне за это время повысится за счёт теплообмена до величины  $T_4$  (изобарный процесс **2-4**). Закроем после этого кран и оставим баллон закрытым до тех пор, пока температура внутри баллона не станет равной температуре окружающей среды  $T_1$  (изохорный процесс **4-5**). При этом давление газа в баллоне повысится на некоторую величину  $\Delta p_t$ , определяемую по соответствующей разнице уровней жидкости в манометре  $h_t$ . С уменьшением времени  $t$  величина  $h_t$ , как это видно из рис. 2.3, возрастает и в пределе при  $t \rightarrow 0$  стремится к некоторому значению  $h$  ( $h_t \rightarrow h$ ).

Следовательно, величину  $h$  можно определить, имея график зависимости  $h_t$  от  $t$ , полученный опытным путём. Можно показать, что в условиях нашего опыта имеет место соотношение

$$\ln(h_t) = \ln(h) - at, \quad (2.23)$$

где  $a$  – некоторая константа. Получив на опыте ряд значений  $\ln(h_t)$ , соответствующих различным длительностям расширения  $t$  **от одного и того же значения  $p_1$** , нанесём их на график зависимости  $\ln(h_t) = f(t)$ . Соединив полученные точки прямой и продолжив её до пересечения с осью ординат, найдём логарифм искомой величины  $h$  (рис. 2.4).

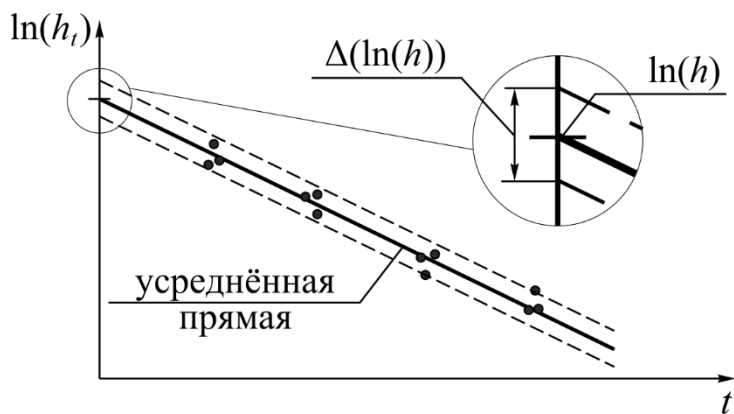


Рис. 2.4

### Порядок выполнения работы

1. Откройте кран К1 и компрессором 3 накачайте в баллон 1 воздух так, чтобы разность уровней жидкости в манометре 2 стала равной 200 - 250 мм. Закройте кран К1 и выждите 2 минуты. Занесите в таблицу 1.2 экспериментальных данных значение модуля разности показаний манометра в начальном состоянии  $H = |H_2 - H_1|$ .

2. Откройте кран К2 и одновременно включите секундомер. Выдержав кран открытым *примерно* 16 секунд, быстро закройте его, одновременно выключив секундомер. Показания секундомера запишите в таблицу. Через 2 минуты занесите в таблицу значение модуля разности показаний манометра  $h_t = |h_2 - h_1|$ .

3. Повторите пункты 1 и 2 ещё два раза.

**Внимание!** Перед каждым опытом после выравнивания температур до открытия крана К2 уровень жидкости в манометре следует осторожно, с помощью насоса, устанавливать на то же деление, что и в первом опыте.

4. Проведите измерения по пунктам 1-3 для времени  $t$ , примерно равного 12, 8 и 4 секундам.

5. По данным таблицы на миллиметровой бумаге постройте график  $\ln(h_t) = f(t)$ . Для этого на координатную плоскость нанесите все полученные точки. Проведите усреднённую прямую и определите  $\ln(h)$  как точку пересечения этой прямой и оси ординат. По значению  $\ln(h)$  определите  $h$  и по формуле (2.22) произведите расчёт показателя адиабаты  $\gamma$ .

6. Оцените погрешность результата измерений  $\Delta\gamma$ . Через точки, отстоящие на максимальное расстояние сверху и снизу от усреднённой прямой, проведите пунктирные прямые, параллельные усреднённой (рис. 2.4). Измерьте по оси ординат величину  $\Delta(\ln(h))$ . Приняв относительную погрешность  $h$  как  $\delta_h = \Delta(\ln(h))$ , оцените относительную погрешность показателя адиабаты по формуле

$$\delta_\gamma = \sqrt{\delta_H^2 + \left( \frac{\Delta H + \Delta h}{H - h} \right)^2},$$

где  $\Delta h = h \cdot \delta_h$  – абсолютная погрешность величины  $h$ ,  $\Delta H = 1,1 \cdot C/2$  – абсолютная систематическая погрешность величины  $H$  при выборе доверительной вероятности  $P = 0.95$ ,  $C$  – цена деления манометра,  $\delta_H = \Delta H/H$  – относительная погрешность  $H$ .

7. Проведите сравнение экспериментального показателя адиабаты  $\gamma$  с его теоретическим значением, считая воздух смесью двухатомных газов, и сделайте соответствующие выводы о проделанной работе.

Таблица 2.1

 $H = \dots$  мм

Примерное время, с	№ п/п								
	1			2			3		
	$h_t$ , мм	$t$ , с	$\ln(h_t)$	$h_t$ , мм	$t$ , с	$\ln(h_t)$	$h_t$ , мм	$t$ , с	$\ln(h_t)$
16									
12									
8									
4									

### **Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Напишите уравнение состояния для идеального газа. Каков физический смысл молярной газовой постоянной  $R$ ?
2. Сформулируйте первое начало термодинамики. Примените его к различным изопроцессам.
3. Какой процесс называется адиабатным? Получите уравнение Пуассона.
4. Дайте определение удельной и молярной теплоёмкостей газа. Получите уравнение Майера.
5. Докажите, что теплоёмкость любого газа, измеренная при постоянном давлении, больше его теплоёмкости, измеренной при постоянном объёме.
6. Что называется числом степеней свободы молекул? Получите формулу для  $\gamma$  через число степеней свободы молекулы. Каково численное значение  $\gamma$  для одно-, двух- и многоатомного газов?
7. В чем преимущества и недостатки метода Клемана – Дезорма для измерения  $\gamma$ ?
8. Какие недостатки имеет классическая теория теплоёмкости?

## Лабораторная работа 1-25

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ОЛОВА

**Цель работы:** определение изменения энтропии при фазовом переходе первого рода на примере кристаллизации олова из расплава при его охлаждении; определение теплоты кристаллизации олова из закона сохранения энергии.

**Приборы и принадлежности:** ампула с оловом, хром-копелевая термомопа, плавильная печь.

#### Элементы теории и метод эксперимента

В термодинамике фазой называется совокупность однородных, одинаковых по своим свойствам частей системы. Если, например, в закрытом сосуде находится вода, в которой плавают кусочки льда, то жидкая вода представляет собой одну фазу, все кусочки льда — вторую, а смесь паров воды и воздуха над жидкостью — третью фазу термодинамической системы.

Совокупность состояний равновесия двух фаз изображается на  $p - T$  диаграмме линией  $p = f(t)$ . Переход вещества из одной фазы в другую обычно сопровождается поглощением или выделением некоторого количества теплоты, которая называется теплотой фазового превращения. Например, при таянии льда поглощается теплота плавления, при замерзании воды выделяется такое же количество теплоты. Переходы, сопровождающиеся поглощением или выделением теплоты, называются фазовыми превращениями первого рода. Существуют превращения одной кристаллической модификации (разновидности) вещества в другую, которые не связаны с поглощением или выделением теплоты. Их называют фазовыми превращениями второго рода. При фазовых превращениях второго рода плотность вещества не изменяется. Претерпевают скачкообразное изменение удельная теплоёмкость и некоторые другие величины. Примером превращения второго рода может служить переход железа из ферромагнитного состояния в парамагнитное, который происходит при температуре, называемой точкой Кюри.

Три фазы одного и того же вещества (твёрдая, жидкая и газообразная, или жидкая и две твёрдые, или, наконец, три твёрдые) могут находиться в равновесии только при единственных значениях температуры и давления, которым на  $p - T$  диаграмме соответствует точка, называемая тройной. В тройной точке сходятся три кривые равновесия фаз, взятых попарно (рис. 2.5). Кривая плавления определяет условия равновесия между твёрдой и жидкой фазами вещества; эта кривая уходит в бесконечность.

Сублимацией (или возгонкой) называется непосредственный (без плавления) переход из кристаллического состояния в газообразное. Кривая сублимации определяет условия равновесия между твёрдой (кристаллической) и газообразной фазами вещества.

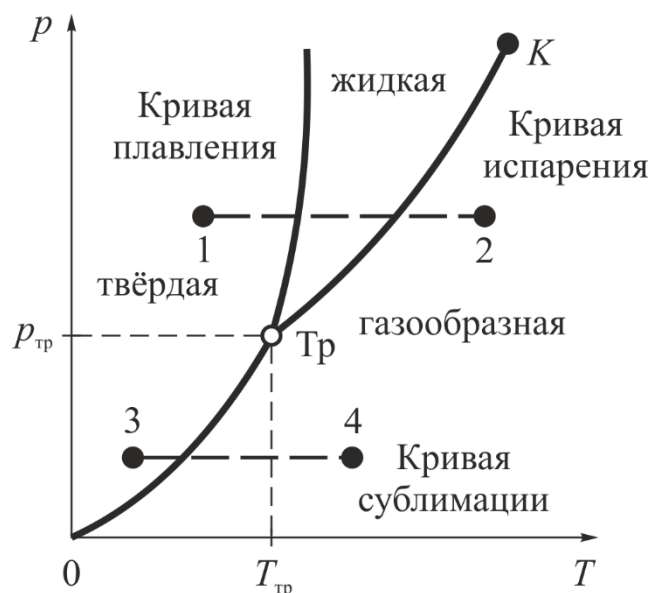


Рис. 2.5

Диаграммы, подобные изображённой на рис. 2.5, называются диаграммами состояния вещества. Они определяют равновесные состояния, то есть такие состояния, в которых вещество при неизменных внешних условиях пребывает сколь угодно долго. Строятся диаграммы состояния на основе экспериментальных данных.

Кривые плавления, испарения и сублимации разбивают координатную плоскость  $p - T$  на три области. Слева от кривых сублимации и плавления лежит область твёрдой фазы, между кривыми плавления и испарения заключена область жидких состояний, и, наконец, справа от кривых испарения и сублимации простирается область газообразных состояний. Всякая точка в одной из этих областей изображает соответствующее однофазное состояние вещества. Любая точка, лежащая на одной из разграничивающих области кривых, определяет условия равновесия двух соответствующих фаз вещества. Тройная точка изображает состояние равновесия всех трёх фаз.

Диаграмма состояния позволяет определить, какие превращения будет претерпевать вещество при различных процессах. Например, если взять вещество в состоянии, изображаемом точкой 1 на рис. 2.5, и подвергнуть его изобарическому нагреванию, то вещество будет проходить изображённую штриховой прямой 1–2 последовательность состояний: кристаллы – жидкость – газ. Если же взять вещество в состоянии, изображаемом точкой 3, и также подвергнуть изобарическому нагреванию, то

последовательность состояний 3–4 будет иной: кристаллы превращаются непосредственно в газ, минуя жидкую фазу.

Кристаллизация – процесс перехода вещества из жидкого состояния в твёрдое. Процесс кристаллизации связан с выделением количества теплоты, равного теплоте плавления. Для химически чистых веществ процесс кристаллизации протекает при постоянной температуре, равной температуре плавления.

В процессе кристаллизации упорядочивается движение частиц жидкости, постепенно прекращается перемещение молекул, возникают связанные тепловые колебания относительно узлов кристаллической решётки.

Для начала кристаллизации необходимо, чтобы в жидкости имелись центры кристаллизации – неоднородности, вокруг которых начинается процесс образования твёрдой фазы. Если в жидкости отсутствуют центры кристаллизации, то она может быть охлаждена до температуры более низкой, чем температура кристаллизации. В обычных условиях это, как правило, не происходит.

Количество теплоты, которое необходимо отвести от единицы массы жидкости при температуре кристаллизации для перехода жидкости в твёрдое состояние, называется удельной теплотой кристаллизации  $\lambda_{кр}$ . Из первого начала термодинамики  $\delta Q = dU + \delta A$  следует

$$\lambda_{кр} = U_{тв} - U_{ж} + p(v_{тв} - v_{ж}),$$

где  $U_{тв}$  и  $U_{ж}$  – внутренняя энергия единицы массы в твёрдом и жидком состояниях соответственно;  $v_{тв}$  и  $v_{ж}$  – удельный объём твёрдой и жидкой фазы соответственно;  $p$  – давление в процессе кристаллизации. Поскольку при переходе из жидкого в твёрдое состояние объём олова практически не меняется, то  $p(v_{тв} - v_{ж}) \ll U_{тв} - U_{ж}$ . Поэтому

$$\lambda_{кр} \approx U_{тв} - U_{ж}. \quad (2.24)$$

Простейшей моделью охлаждения тела является охлаждение в среде с постоянной температурой  $T_{ср}$  (в термостате). Если процесс охлаждения происходит достаточно медленно, температуру произвольной точки тела в каждый момент времени можно считать одинаковой. Такой процесс охлаждения состоит из непрерывно следующих друг за другом равновесных состояний и, следовательно, является квазистатическим обратимым процессом.

Применим закон сохранения энергии к квазистатическому процессу охлаждения твёрдого олова после кристаллизации:

$$(c_o M_o + c_a M_a) dT + \alpha \sigma (T - T_{ср}) d\tau = 0, \quad (2.25)$$

где  $(c_o M_o + c_a M_a) dT < 0$  – количество теплоты, отданное телом среде при его охлаждении за время  $d\tau$ ;  $\alpha \sigma (T - T_{cp}) d\tau > 0$  – количество теплоты, полученное окружающей средой через поверхность ампулы площадью  $\sigma$  за время  $d\tau$ ;  $c_o$  и  $c_a$  – удельные теплоёмкости олова и материала ампулы;  $M_o$  и  $M_a$  – массы олова и ампулы;  $T$  – температура твёрдого олова;  $T_{cp}$  – температура окружающей среды;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи с поверхности ампулы в окружающую среду. В дальнейшем считаем, что значение  $\alpha$  в течение всего опыта постоянно.

Применяя закон сохранения энергии к процессу кристаллизации олова, можно получить уравнение

$$\lambda_{кр} M_o + \alpha \sigma (T_{кр} - T_{cp}) \Delta \tau_{кр} = 0, \quad (2.26)$$

где  $\lambda_{кр} M_o = Q_{кр}$  – количество теплоты, отданное оловом при его кристаллизации за время кристаллизации  $\Delta \tau_{кр}$ . Так как тепло отдано окружающей среде, то  $Q_{кр} < 0$ . Второй член суммы  $\alpha \sigma (T_{кр} - T_{cp}) \Delta \tau_{кр} > 0$  – количество теплоты, полученное окружающей средой через поверхность ампулы за время кристаллизации.

Из соотношений (2.25) и (2.26) следует, что

$$\lambda_{кр} = (c_o M_o + c_a M_a) \frac{\Delta \tau_{кр}}{M_o} \frac{T_{кр} - T_{cp}}{T - T_{cp}} \frac{dT}{d\tau}. \quad (2.27)$$

Олово в процессе кристаллизации при постоянной температуре  $T_{кр}$  отдаёт в окружающую среду теплоту  $Q_{кр} = -\lambda_{кр} M_o$ . Поэтому приращение энтропии олова  $\Delta S = Q_{кр} / T_{кр}$ , т.е.

$$\Delta S = -\frac{\lambda_{кр} M_o}{T_{кр}} = -\frac{(U_{тв} - U_{ж}) M_o}{T_{кр}}. \quad (2.28)$$

Убывание энтропии при кристаллизации объясняется уменьшением степени беспорядка в термодинамической системе в результате упорядочивания структуры вещества.

Общий вид экспериментальной установки изображён на рис. 2.6а. На передней панели расположены: цифровой индикатор термометра 2, тумблер включения питания «сеть» 7, тумблер включения электропитания печи «Нагрев» 6, тумблер включения электропитания термометра 1.

Ампула с оловом 4 (рис. 2.6б) опускается с помощью устройства перемещения в электрическую печь 8, питающуюся переменным током, и нагревается в ней. Внутри ампулы находится металлическая трубка-чехол 10, в которую помещён термодатчик 9. В качестве термодатчика в данной установке используется дифференциальная хромель-копелевая термопара, горячий спай которой находится в ампуле, а холодный спай — на



воздухе. Датчик температуры соединён с цифровым индикатором температуры 2.

По окончании плавления всей массы олова ампула должна подниматься из печи и подъёмное устройство стопорится винтом 5. Электрическая печь 8 находится внутри корпуса экспериментальной установки 3.

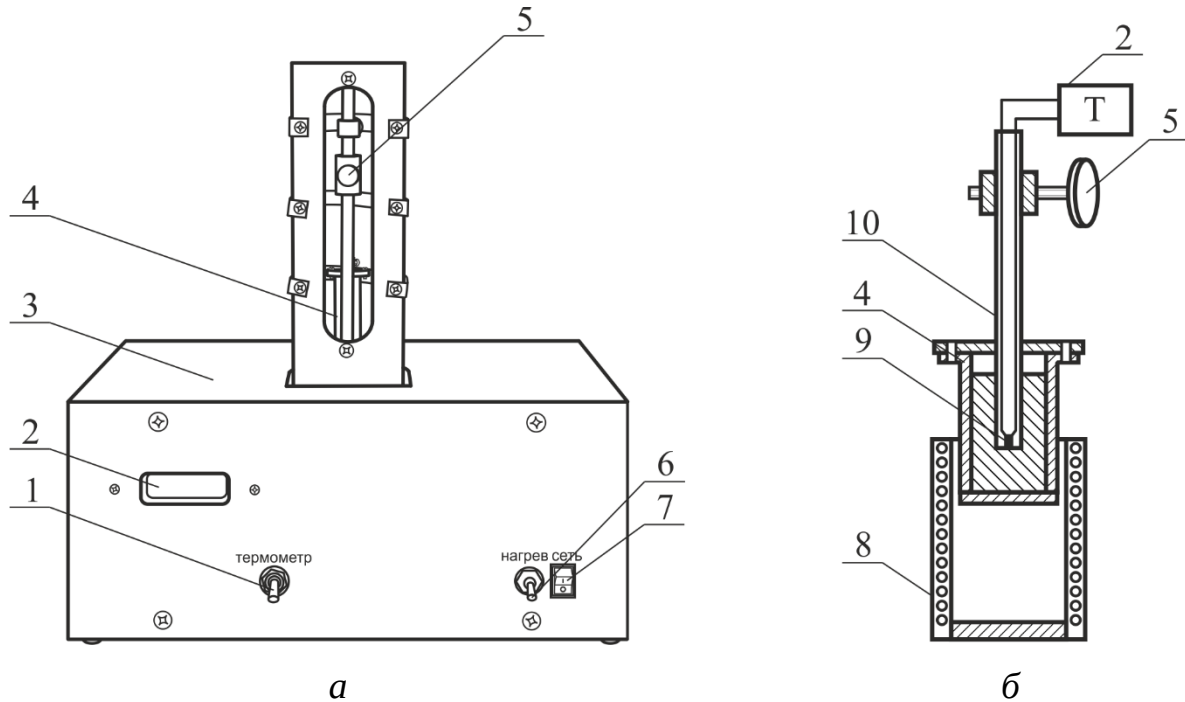


Рис. 2.6.

Для определения удельной теплоты кристаллизации олова и изменения энтропии при фазовом переходе первого рода необходимо измерить температуру кристаллизации  $T_{кр}$ , время кристаллизации олова  $\Delta\tau_{кр}$ , а также вычислить производную  $dT/d\tau$  функции  $T = f(\tau)$  во время охлаждения твёрдого олова после полной кристаллизации. Эти величины можно найти, измерив температуру олова в процессе охлаждения от полного расплава до температуры остывшего олова в конце опыта.

В принятой модели процесс охлаждения твёрдого олова от точки полной кристаллизации описывается уравнением (2.27). Решение этого уравнения имеет вид:

$$\theta = \theta_{кр} \exp(-m(\tau - \tau_{кр})), \quad (2.29)$$

где  $\theta = T - T_{ср}$ ,  $\theta_{кр} = T_{кр} - T_{ср}$ ,  $m = \alpha\sigma/(c_oM_o + c_aM_a)$ ,  $\tau_{кр}$  – момент времени полной кристаллизации. Коэффициент  $m$  называют темпом охлаждения. Он характеризует относительную скорость изменения температуры тела. Темп охлаждения можно определить из линейной зависимости, полученной логарифмированием функции (2.29):

$$\ln \theta = \ln \theta_{\text{кр}} - m (\tau - \tau_{\text{кр}}). \quad (2.30)$$

По тангенсу угла наклона прямой, определяемой выражением (2.30), рассчитывается относительная скорость изменения температуры олова (температура охлаждения):

$$m = \frac{\ln \theta_{\text{кр}} - \ln \theta}{\tau - \tau_{\text{кр}}}. \quad (2.31)$$

Учитывая (2.31) и (2.27), находим удельную теплоту кристаллизации олова

$$\lambda_{\text{кр}} = -(c_o M_o + c_a M_a) \frac{\Delta \tau_{\text{кр}}}{M_o} m \theta_{\text{кр}} \quad (2.32)$$

и изменение энтропии при фазовом переходе первого рода

$$\Delta S = -(c_o M_o + c_a M_a) \frac{\Delta \tau_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} m \theta_{\text{кр}}. \quad (2.33)$$

Реальный процесс охлаждения сопровождается явлениями, вносящими погрешность в определение удельной теплоты кристаллизации  $\lambda_{\text{кр}}$ . Главными источниками погрешности являются отклонение процесса охлаждения от квазистатического и изменения температуры окружающей среды. Эти процессы приводят к методической погрешности определения  $\lambda_{\text{кр}}$ , не превышающей 10%.

### ***Порядок выполнения работы***

1. Убедившись, что все тумблеры находятся в нижнем положении, включите в сеть шнур питания установки. Переведите переключатель «сеть» на лицевой панели в верхнее положение.

2. Ослабьте стопорный винт 5 подъёмного устройства и опустите ампулу с оловом 4 в плавильную электрическую печь 6. Включите тумблерами «нагрев» и «термометр» электропитание плавильной печи и индикатора термометра 2. При этом температура внутри ампулы, отображаемая индикатором в °С, должна постепенно увеличиваться со временем. В течение 10-15 мин. олово, находящееся в стальной ампуле, должно расплавиться. Процесс плавления олова должен происходить при постоянной температуре плавления  $T_{\text{пл}}$ . При этом показания индикатора температурного датчика практически не изменяются. Окончание процесса плавления можно определить как момент времени, после которого температура начинает резко возрастать. Для данной установки  $T_{\text{пл}} \approx 163 \div 168$  °С.

3. При достижении температуры олова  $T = 190$  °С отключите электропечь тумблером «нагрев», ослабьте стопорный винт 5, поднять ампулу

с оловом, вытащив её из печи, и зафиксировать это положение ампулы стопорным винтом.

**Внимание!!! Не допускайте разогрев ампулы с оловом выше 200 °С. Это приведёт к выходу установки из строя.**

4. Используя секундомер, через каждые 10-20 с снимайте показания цифрового индикатора термометра. Измерения продолжайте до тех пор пока не будут пройдены три области процесса охлаждения (рис. 2.7): I – область расплава, II – область кристаллизации и III – область охлаждения твёрдого олова. Время опыта должно составлять не менее 14-16 мин. Данные занесите в таблицу 2.2 экспериментальных данных.

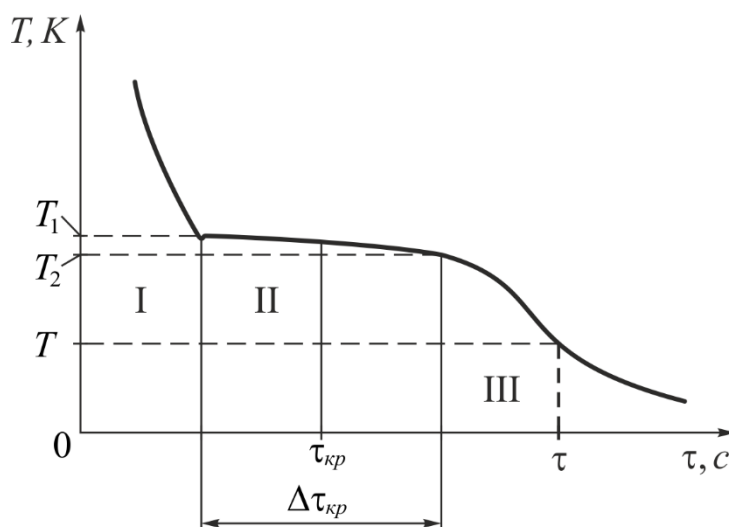


Рис. 2.7

Таблица 2.2

$\tau, c$	0	20	40	60	...	920
$T, ^\circ C$						

5. По окончании измерений выключите установку, переключив все тумблеры и переключатель «сеть» в нижнее положение.

6. Постройте график зависимости температуры олова от времени  $T = f(\tau)$ . Определите интервал времени кристаллизации олова  $\Delta\tau_{кр}$  (ширина плато на графике) и температуру кристаллизации олова как среднюю температуру области кристаллизации  $T_{кр} = (T_1 + T_2)/2$ , а также момент времени полной кристаллизации  $\tau_{кр}$  по графику  $T = f(\tau)$  (см. рис. 2.7).

7. Постройте график зависимости логарифма температуры остывающего олова от времени  $\ln \theta = f(\tau - \tau_{кр})$ . Используя соотношение (2.31), по тангенсу угла наклона кривой определите относительную скорость изменения температуры тела (температура охлаждения)  $m$ .

8. Рассчитайте удельную теплоту кристаллизации олова  $\lambda_{\text{кр}}$  и изменение энтропии  $\Delta S$  по формулам (2.32) и (2.33) соответственно, в которых  $M_o = 50 \pm 5$  г,  $M_a = 50$  г,  $c_o = 230$  Дж/(кг · К),  $c_a = 460$  Дж/(кг · К).

9. Учитывая изменение температуры во время кристаллизации олова (область II на рис. 2.7), определите абсолютную погрешность температуры кристаллизации  $T_{\text{кр}}$  по формуле:

$$\Delta T_{\text{кр}} = \sqrt{\Delta T_{\text{кр.сист}}^2 + \Delta T_{\text{кр.сл}}^2},$$

где

$$T_{\text{кр.сист}} = 0.5 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$\Delta T_{\text{кр.сл}} = t_c \cdot \sqrt{\sum (T_{\text{кр.}i} - \langle T_{\text{кр}} \rangle)^2 / n(n-1)},$$

$\langle T_{\text{кр}} \rangle = (1/n) \cdot \sum T_{\text{кр.}i}$  – среднее значение температуры кристаллизации олова,  $T_{\text{кр.}i}$  –  $i$ -е значение температуры олова на участке II (см. рис. 2.7),  $n$  – общее число значений  $T_{\text{кр.}i}$  в пределах области кристаллизации,  $t_c$  – коэффициент Стьюдента, соответствующий выбранной доверительной вероятности и числу  $n$ .

10. Так как темп охлаждения  $m$  определялся по графику зависимости  $\ln \theta = f(\tau - \tau_{\text{кр}})$ , то абсолютную погрешность этой величины можно рассчитать по следующему выражению:

$$\Delta m = m \cdot \sqrt{\left( \frac{\delta(\ln \theta)}{\Delta(\ln \theta)} \right)^2 + \left( \frac{\delta\tau}{\Delta\tau} \right)^2},$$

где  $\Delta(\ln \theta) = \ln \theta_{\text{кр}} - \ln \theta$ ,  $\Delta\tau = \tau - \tau_{\text{кр}}$ ,  $\delta\tau = \tau_{i+1} - \tau_i$  – минимальный интервал времени, используемый для получения зависимости  $T = f(\tau)$ ,  $\delta(\ln \theta) = (\ln \theta)_{i+1} - (\ln \theta)_i$  – минимальная разность значений логарифма температуры остывающего олова, используемых при построении зависимости  $\ln \theta = f(\tau - \tau_{\text{кр}})$  (см. пункт 7).

11. Рассчитайте абсолютную и относительную погрешности удельной теплоты кристаллизации олова по следующим формулам:

$$\Delta \lambda_{\text{кр}} = \lambda_{\text{кр}} \cdot \sqrt{\left( \frac{\Delta m}{m} \right)^2 + \left( \frac{\Delta T_{\text{кр}}}{\langle T_{\text{кр}} \rangle} \right)^2},$$

$$\varepsilon_{\lambda_{\text{кр}}} = \frac{\Delta \lambda_{\text{кр}}}{\lambda_{\text{кр}}}.$$

Вычислите абсолютную и относительную погрешности изменения энтропии при фазовом переходе первого рода по следующим выражениям:

$$\Delta(\Delta S) = \Delta S \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta\lambda_{\text{кр}}}{\lambda_{\text{кр}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M_0}{M_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}}\right)^2},$$

$$\varepsilon_{\Delta S} = \frac{\Delta(\Delta S)}{\Delta S} \cdot 100\%.$$

12. Запишите окончательные результаты расчётов в виде:

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{кр}} &= \lambda_{\text{кр}} \pm \Delta\lambda_{\text{кр}} \quad [\text{кДж/кг}], & \varepsilon_{\lambda_{\text{кр}}} &= \dots\% \\ \Delta S &= \Delta S \pm \Delta(\Delta S) \quad [\text{Дж/К}], & \varepsilon_{\Delta S} &= \dots\% \end{aligned}$$

### **Вопросы и задания для самоконтроля**

1. Что называется фазой термодинамической системы? Фазовые превращения вещества первого и второго рода.
2. Что представляет собой диаграмма равновесного состояния вещества? Чем определяется тройная точка на этой диаграмме?
3. Что называется процессом кристаллизации вещества? Какие условия нужны для возникновения этого процесса?
4. Как изменяется внутренняя энергия вещества при его переходе из жидкого состояния в твёрдое?
5. Что называется удельной теплотой кристаллизации? Вывести выражение (9), определяющее удельную теплоту кристаллизации олова при остывании.
6. Сформулируйте второе начало термодинамики. Объясните, что называется энтропией. Каковы свойства этой функции состояния термодинамической системы?
7. Объяснить методику эксперимента.

## Лабораторная работа 1-10

### ИЗМЕРЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ УДЕЛЬНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ

**Цель работы:** изучение теоретических основ и экспериментального метода измерения отношения удельных теплоёмкостей воздуха.

**Приборы и принадлежности:** звуковой генератор, электронный осциллограф, микрофон, телефон, частотомер, труба с воздухом.

#### Элементы теории и метод эксперимента

Термодинамикой называется раздел физики, в котором изучаются физические процессы с точки зрения происходящих в них превращений энергии с учётом двух форм её передачи: работы и теплообмена. Термодинамика совсем не рассматривает самого механизма явлений и ограничивается лишь энергетическими соображениями, основанными на двух законах, получивших название «начал».

Первый закон (первое начало) термодинамики – изменение внутренней энергии  $\Delta U_{1-2}$  замкнутой системы, которое происходит в процессе  $1 \rightarrow 2$  перехода системы из состояния 1 в состояние 2, равно сумме работы  $A'_{1-2}$ , совершаемой **над системой** внешними силами, и количества теплоты  $Q_{1-2}$ , сообщаемого системе:

$$\Delta U_{1-2} = A'_{1-2} + Q_{1-2} , \quad (2.34)$$

$A'_{1-2} = -A_{1-2}$  ,  $A_{1-2}$  – работа, совершаемая **системой** над внешними телами в процессе  $1 \rightarrow 2$ , поэтому

$$Q_{1-2} = \Delta U_{1-2} + A_{1-2} . \quad (2.35)$$

Количество теплоты, сообщаемое системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение системой работы против внешних сил.

Для элементарного количества теплоты  $\delta Q$ , элементарной работы  $\delta A$  и бесконечно малого изменения  $dU$  внутренней энергии первый закон термодинамики имеет вид

$$\delta Q = dU + \delta A . \quad (2.36)$$

Если  $\delta Q > 0$ , то к системе подводится теплота. Если  $\delta Q < 0$ , то от системы отводится теплота. В конечном процессе  $1 \rightarrow 2$  элементарные количества теплоты могут быть обоих знаков и общее количество теплоты  $Q_{1-2}$  равно алгебраической сумме количества теплоты на всех участках этого процесса:

$$Q_{1-2} = \int_1^2 \delta Q . \quad (2.37)$$

Если система производит работу над внешними телами, то считается, что  $\delta A > 0$ , а если над системой совершается работа внешними силами, то  $\delta A < 0$ . Работа  $A_{1-2}$ , совершаемая системой в конечном процессе  $1 \rightarrow 2$ , равна алгебраической сумме работ  $\delta A$ , совершаемых системой на всех участках этого процесса:

$$A_{1-2} = \int_1^2 \delta A . \quad (2.38)$$

Адиабатический процесс происходит при условии  $\delta Q = 0$ . Существенно, что для определения этого процесса условие  $Q = 0$  не годится, ибо оно означает не требование отсутствия теплообмена с внешней средой, а лишь равенство нулю алгебраической суммы количества теплоты, подводимой и отводимой от газа на различных участках процесса. При адиабатическом процессе работа совершается идеальным газом за счёт убыли его внутренней энергии:

$$\delta A = -dU = -\frac{M}{\mu} C_{\text{вм}} dT , \quad (2.39)$$

где  $C_{\text{вм}}$  – молярная теплоёмкость газа при постоянном объёме;  $\frac{M}{\mu}$  – число молей газа, содержащихся в массе  $M$  газа;  $dT$  – элементарное изменение температуры газа.

Если газ адиабатически расширяется, то  $\delta A = pdV > 0$  и происходит его охлаждение ( $dT < 0$ ). При адиабатическом сжатии газ нагревается:

$$\delta A = pdV < 0 \quad (2.40)$$

и  $dT > 0$ .

Для равновесного адиабатического процесса справедливо уравнение Пуассона

$$pV^\gamma = \text{const} , \quad (2.41)$$

где  $\gamma$  – коэффициент Пуассона (показатель адиабаты).

Используя уравнение Менделеева - Клапейрона, можно из уравнения Пуассона найти связь между  $p$  и  $T$ , а также  $V$  и  $T$  в адиабатическом процессе:

$$pT^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \text{const} , VT^{\frac{1}{\gamma-1}} = \text{const} , \quad (2.42)$$

$$\gamma = \frac{C_{p\mu}}{C_{V\mu}} = \frac{C_p}{C_V} > 1 , \quad (2.43)$$

где  $C_{V\mu}$  – молярная и  $C_V$  – удельная теплоёмкости при постоянном объёме;  $C_{p\mu}$  и  $C_p$  – молярная и удельная теплоёмкости при постоянном давлении.

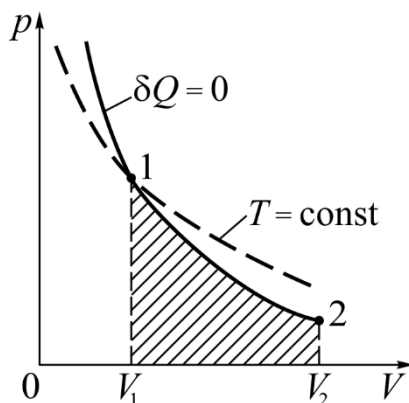


Рис. 2.8

На рис. 2.8 сплошная кривая – адиабата – изображает в  $p$ - $V$ -диаграмме адиабатический процесс, а штриховая линия – изотерма – изотермический процесс при температуре, соответствующей начальному состоянию 1 газа. При адиабатическом процессе давление меняется с изменением объёма газа резче, чем при изотермическом процессе. При адиабатическом расширении уменьшается температура газа и его давление падает быстрее, чем при соответствующем изотермическом расширении. При адиабатическом сжатии газа его давление возрастает быстрее, чем при изотермическом сжатии. Это связано с тем, что увеличение давления происходит за счёт уменьшения объёма газа и в связи с возрастанием температуры. Работа  $A_{1-2}$ , совершаемая газом при адиабатическом процессе 1→2, измеряется площадью, заштрихованной на рис. 2.8.

Распространение звуковой волны в газе (воздухе) происходит адиабатически, так как сжатия и разрежения в газе сменяют друг друга настолько быстро, что теплообмен между слоями газа, имеющими разные температуры, не успевает произойти. Такие процессы описываются уравнением (2.41). Известно, что скорость распространения звуковой волны в газах зависит от показателя адиабаты  $\gamma$ .

Скорость звука в газах определяется формулой

$$v = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}} , \quad (2.44)$$



где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура газа;  $\mu$  – молярная масса газа.

Преобразуя формулу (2.44), находим

$$\gamma = \frac{\mu}{RT} v^2. \quad (45.2)$$

Таким образом, для определения показателя адиабаты достаточно измерить температуру газа и скорость распространения звука (молярная масса предполагается известной – для воздуха  $\mu = 29 \cdot 10^{-3}$  кг/моль).

Звуковая волна, распространяющаяся вдоль трубы, испытывает многократные отражения от торцов. Звуковые колебания в трубе являются наложением всех звуковых волн и, вообще говоря, очень сложны. Картина упрощается, если длина трубы  $L$  равна целому числу длин полуволн, т.е. когда

$$L = n \frac{\lambda}{2}, \quad (2.46)$$

где  $\lambda$  – длина волны звука в трубе;  $n$  – любое целое число.

Если условие (2.46) выполнено, то волна, отражённая от торца трубы, вернувшись к её началу и вновь отражённая, совпадает по фазе с падающей.

При звуковых колебаниях слои воздуха, прилегающие к торцам трубки, не испытывают смещения (узел смещения). Узлы смещения повторяются по всей длине трубы через  $\frac{\lambda}{2}$ . Между узлами находятся максимумы смещения (пучности).

Скорость звука связана с его частотой  $\nu$  и длиной волны  $\lambda$  соотношением

$$v = \lambda \nu. \quad (2.47)$$

В данной работе измерение скорости звука заключается в следующем. Звуковые колебания в трубе возбуждаются телефоном  $ТФ$  и улавливаются микрофоном  $М$ . Мембрана телефона приводится в движение переменным током звуковой частоты; в качестве источника переменной ЭДС используется звуковой генератор  $ЗГ$  (рис. 2.9).

Возникающий в микрофоне сигнал наблюдается на экране электронного осциллографа  $ЭО$ . Частота звуковых колебаний  $\nu$  измеряется электронным частотомером  $ЧМ$ . Фаза регистрируемой звуковой волны зависит от расстояния между телефоном и микрофоном, которое может изменяться произвольно. Измеряя расстояние между положениями микрофона  $М$ , в которых фазы колебаний различаются на  $2\pi$ , находят значение длины волны.

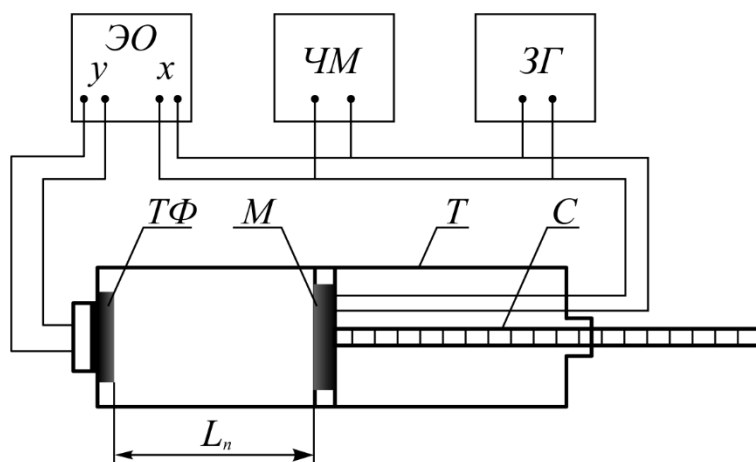


Рис. 2.9

Для определения фазы колебаний на горизонтально отклоняющие пластины  $X$  осциллографа подают синусоидальное напряжение  $U_x = U_{0x} \sin 2\pi \nu t$  (при этом собственный генератор развёртки должен быть отключён). Тогда смещение электронного луча вдоль оси  $x$  будет изменяться по закону

$$x = x_0 \sin 2\pi \nu t, \quad (2.48)$$

где  $x_0$  – амплитудное значение смещения.

Если теперь на вертикально отклоняющие пластины  $Y$  подать напряжение той же частоты, что и на горизонтально отклоняющие пластины, но сдвинутое по фазе относительно последнего на величину  $\varphi$ , то смещение луча по оси  $y$  будет

$$y = y_0 \sin(2\pi \nu t + \varphi), \quad (2.49)$$

где  $y_0$  – амплитуда вертикального смещения луча.

В результате сложения двух взаимно перпендикулярных колебаний на экране будет наблюдаться траектория движения электронного луча в виде эллипса (рис. 2.10), уравнение которого имеет вид

$$\frac{x^2}{x_0^2} + \frac{y^2}{y_0^2} - 2 \frac{xy}{x_0 y_0} \cos \varphi = \sin^2 \varphi. \quad (2.50)$$

Наблюдая положения, в которых эллипс вырождается в прямую, имеем

$$L_n = n \frac{\lambda}{2}, \quad L_{n+1} = (n+1) \frac{\lambda}{2}, \quad \dots, \quad L_{n+k} = n \frac{\lambda}{2} + k \frac{\lambda}{2}, \quad (2.51)$$

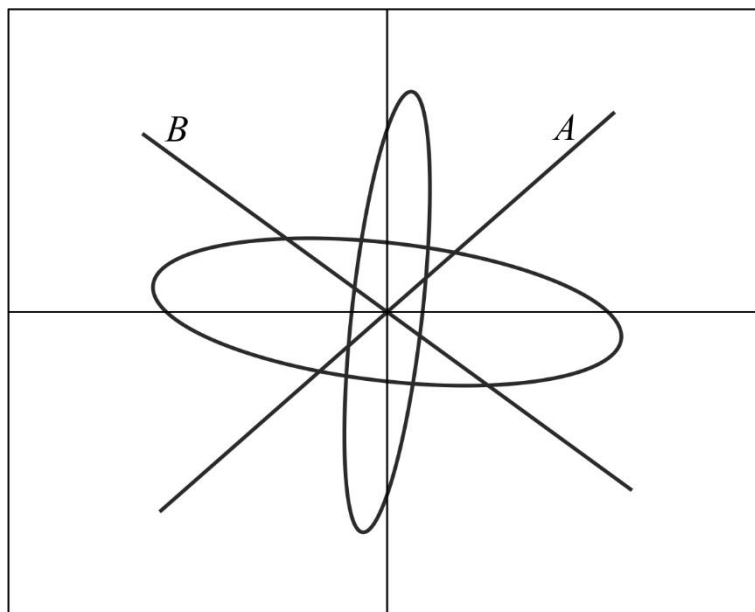


Рис. 2.10

т.е.  $\frac{\lambda}{2}$  равно угловому коэффициенту графика зависимости  $L_n$  от номера положения  $n$ . Скорость звука находится по формуле (2.47), а отношение удельных теплоёмкостей рассчитывается по формуле (2.45).

### Порядок выполнения работы

1. Собрать схему для измерения скорости звука в воздухе.
2. Включить электронный осциллограф, звуковой генератор и частотомер в электрическую сеть (прогреть приборы в течение 3-4-х минут).
3. Изменяя расстояние  $L_n$  (рис. 2.9) между микрофоном и телефоном при данной частоте  $\nu$ , получить на экране осциллографа траекторию движения электронного луча в виде эллипса (рис. 2.10). Примерный диапазон частот указан на установке.
4. Проследить, как форма и размеры эллипса зависят:
  - от частоты и амплитуды напряжения, подаваемого со звукового генератора на телефон;
  - от расстояния  $L_n$  между телефоном и микрофоном.
5. Установить микрофон в крайнее левое положение (рис. 2.9), при этом расстояние между телефоном и микрофоном минимально.
6. Удаляя микрофон от телефона, зафиксировать положение стержня, при котором эллипс вырождается в прямую – это соответствует началу отсчёта  $L_n$  ( $n = 0$ ), затем измерить  $L_{n+1}$ , ...,  $L_{n+x}$ , при которых эллипс последовательно вырождается в прямую.

7. По полученным результатам измерений построить график зависимости  $L_n$  от  $n$ , из которого определить  $\frac{\lambda}{2}$  и рассчитать скорость звука по формуле (2.47).

8. Измерения провести для 3-4 значений частоты (диапазон частот указан на установке).

9. Рассчитать показатель адиабаты, используя формулу (2.45) для различных частот  $\nu$  звуковых колебаний.

10. Найти среднее значение  $\gamma$ .

11. Оценить погрешность измерения  $\gamma$  и сравнить полученное значение  $\gamma$  с теоретически расчётным, считая молекулу воздуха двухатомной.

### Дополнительное задание

Скорость звука может быть определена и другим способом. При постоянном расстоянии  $L$  между микрофоном и телефоном можно плавно изменять частоту  $\nu$  звуковых колебаний, а следовательно, и длину звуковой волны  $\lambda$ . Для последовательных резонансов имеем

$$L = \frac{\lambda_1}{2} n = \frac{\lambda_2}{2} (n+1) = \dots = \frac{\lambda_{k+1}}{2} (n+k) . \quad (2.52)$$

Из (2.47) и (2.51) находим:

$$\nu_1 = \frac{\nu}{\lambda_1} = \frac{\nu}{2L} n , \quad \nu_{k+1} = \frac{\nu}{\lambda_{k+1}} = \frac{\nu}{2L} (n+k) = \nu_1 + \frac{\nu}{2L} k . \quad (2.53)$$

Скорость звука, делённая на  $2L$ , определяется, таким образом, по угловому коэффициенту графика зависимости частоты от номера резонанса.

### Порядок выполнения дополнительного задания

1. Включите звуковой генератор, электронный осциллограф и частотомер.

2. Получите устойчивую картину сигнала звукового генератора (синусоиду) на экране осциллографа (при этом генератор развёртки осциллографа должен быть включён). Расстояние между телефоном и микрофоном должно оставаться постоянным.

3. Плавно увеличивая частоту генератора, получите ряд последовательных резонансных значений частоты, отмечая момент резонанса по увеличению амплитуды колебаний на экране осциллографа.

4. Полученные результаты изобразите на графике, откладывая по оси абсцисс номер резонанса  $k$ , а по оси ординат – разность между частотами.

той последующих резонансов и частотой первого резонанса  $\nu_{k+1} - \nu_1$ . Через полученные точки проведите наилучшую прямую. Угловой коэффициент прямой определяет величину  $\frac{\nu}{2L}$  [см. формулу (2.53)].

5. Вычислите значение скорости звука  $\nu$  и рассчитайте показатель адиабаты, используя формулу (2.45).

6. Оцените погрешность измерения  $\gamma$ .

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Дайте определение теплоёмкости. Что такое молярная, удельная теплоёмкость?

2. Какой процесс называется адиабатическим? Выведите уравнение Пуассона.

3. Почему удельная теплоёмкость газа при постоянном давлении больше теплоёмкости при постоянном объёме? Выведите уравнение Роберта Майера.

4. Что такое число степеней свободы?

5. Как зависят  $C_p$  и  $C_v$  от числа степеней свободы молекул газа?

6. Оцените, измерение какой величины вносит наибольший вклад в погрешность измерения  $\gamma$  в данной работе.

**Библиографический список**

1. Детлаф А.А. Курс физики: учеб. пособие для студентов высших технических учебных заведений / А.А. Детлаф, Б.М. Яворский. – 9-е изд., стер. – М.: Академия, 2014. – 720 с.
2. Иродов И.Е. Физика макросистем. Основные законы: учеб. пособие / И.Е. Иродов. – 4-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2015. – 207 с.
3. Трофимова Т.И. Курс физики: учеб. пособие для инженерно-технических специальностей вузов / Т.И. Трофимова. – 20-е изд., стер. – М.: Академия, 2014. – 560 с.

## Оглавление

1. Элементы теории.....	3
1.1. О двух методах изучения свойств макротел.....	3
1.2. Классификация термодинамических систем .....	4
1.3. Термодинамические параметры и процессы.....	5
1.3.1. Измерение температуры. Температурные шкалы.....	7
1.3.2. Измерение давления.....	9
1.4. Уравнение состояния идеального газа.....	10
1.5. Смеси идеальных газов.....	11
1.6. Первое начало термодинамики.....	13
1.6.1. Внутренняя энергия газа.....	13
1.6.2. Два способа изменения внутренней энергии.....	14
1.6.3. Первое начало термодинамики.....	15
1.6.4. Теплоёмкость идеального газа в изопроцессах.....	18
1.6.5. Адиабатный процесс.....	22
1.6.6. Политропный процесс.....	25
1.6.7. Распределение энергии по степеням свободы.....	27
1.7. Второе начало термодинамики.....	32
1.7.1. Круговые процессы. КПД тепловой машины.....	32
1.7.2. Цикл Карно.....	34
1.7.3. Энтропия.....	36
1.7.4. Второе начало термодинамики.....	40
1.7.5. Статистический смысл второго начала термодинамики.....	43
1.7.6. Вероятность и энтропия.....	46
2. Лабораторный практикум .....	50
Лабораторная работа 1-7. Определение отношения $C_p/C_v$ для воздуха методом Клемана-Дезорма.....	50
Лабораторная работа 1-25. Определение удельной теплоты кристаллизации и изменения энтропии при охлаждении олова .....	60
Лабораторная работа 1-10. Определение отношения удельных теплоёмкостей .....	69
Библиографический список .....	77