

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО СВЯЗИ

Федеральное государственное  
образовательное бюджетное учреждение  
высшего профессионального образования  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТЕЛЕКОММУНИКАЦИЙ  
им. проф. М.А. БОНЧ-БРУЕВИЧА»

---

*Л. Н. Савушкин, Г. Н. Фурсей*

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА  
И ТЕРМОДИНАМИКА**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

**СПб ГУТ )))**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ**

**2012**

УДК 539.19(075.8)+536(075.8)

ББК 322.36я7+22.3я7

M75

Рецензент  
профессор, академик РАО *А.С. Кондратьев*

*Утверждено  
редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия*

**Савушкин, Л.Н.**

M75 Молекулярная физика и термодинамика: учебное пособие /  
*Л.Н. Савушкин, Г.Н. Фурсей.* – СПб.: Издательство СПбГУТ, 2012. – 58 с.

Настоящее учебное пособие посвящено систематическому изложению двух разделов курса общей физики: молекулярная физика и термодинамика. В учебном пособии, в основном, рассматривается простейшая термодинамическая система – идеальный газ, т. е. система невзаимодействующих частиц (молекул), подчиняющихся законам классической физики.

Рассмотрение свойств газа невзаимодействующих молекул в настоящем учебном пособии осуществляется либо в рамках уравнения состояния системы, либо в рамках энергетических соотношений, основанных на использовании 3 начал термодинамики:

И начала (закона сохранения энергии), справедливого для всех систем и всех процессов, в этом заключается его преимущество перед другими уравнениями (уравнением состояния, в частности);

II начала термодинамики, позволяющего судить о направлении развития того или иного процесса;

III начала, позволяющего, в частности, определять не только изменение энтропии при переходе из одного состояния в другое, но и абсолютное значение энтропии в заданном состоянии.

Учебное пособие включает комплект задач с решениями и список необходимой литературы.

УДК 539.19(075.8)+536(075.8)  
ББК 322.36я7+22.3я7

© Савушкин Л. Н., Фурсей Г. Н., 2012

© Федеральное государственное образовательное бюджетное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича», 2012

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	4
Введение .....	6
1. Простейшие вопросы молекулярно-кинетической теории. Модель идеального газа. Экспериментальные газовые законы .....	9
2. Состояние системы. Процесс .....	11
3. Уравнение состояния идеального газа. ....	12
4. Работа, совершаемая газом при изменении объема .....	13
5. Первое начало термодинамики. ....	15
6. Теплоемкость идеального газа. Уравнение Р. Майера .....	16
7. Уравнение адиабаты для идеального газа. Уравнение Пуассона .....	17
8. Работа, совершаемая идеальным газом при различных процессах. I начало термодинамики для различных физических процессов.....	19
9. Барометрическая формула .....	20
10. Давление газа на стенку. Основное уравнение кинетической теории .....	21
11. Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы .....	24
12. Второе начало термодинамики (ВНТ). Направление протекания тепловых процессов.....	26
13. Теорема Карно .....	28
14. КПД цикла Карно для идеального газа .....	29
15. Неравенство Клаузиуса. Энтропия .....	33
Д1. Обратимые и необратимые процессы .....	41
Д2. Условия независимости криволинейного интеграла от пути интегрирования....	42
Д3. Теорема Нернста. III начало термодинамики.....	43
Комплект типовых задач с решениями.....	44
Литература.....	51

## М. В. ЛОМОНОСОВ

В 2011 году весь мир отмечал 300-летний юбилей гениального русского ученого-энциклопедиста **Михаила Васильевича Ломоносова** – первого русского ученого-естествоиспытателя мирового значения, открытия которого обогатили многие отрасли знания.

*М. В. Ломоносов был одним из основоположников молекулярной физики.* Он заложил важнейшие представления о молекулярно-кинетической модели газов, жидкостей и твердых тел, опираясь на представление о движении мельчайших частиц – «корпускул» (молекул), состоящих из еще более мелких частиц – атомов.

М.В. Ломоносов дал объяснение целому ряду закономерностей в макроскопических тела, в частности, описал природу тепла, считая что она связана с движением частиц (корпускул), в отличие от существовавшей ранее теории теплорода: *«... теплота состоит во внутреннем движении материи».*

М. В. Ломоносов также «приблизился» к представлению об абсолютном покое – температуре абсолютного нуля, и заложил основы физической химии. Исследовал атмосферное электричество и силу тяжести. Выдвинул учение о цвете. Создал ряд оптических приборов. Открыл атмосферу на планете Венера. Описал строение Земли. Объяснил происхождение многих полезных ископаемых и минералов. Его идеи далеко опередили науку того времени.



**Миха́йл Васи́льевич Ломоно́сов (1711 — 1765)**

## ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная физика – раздел физики, который изучает физические свойства тел на основе рассмотрения их молекулярного строения. Задачи молекулярной физики решаются методами физической статистики, термодинамики и физической кинетики, они связаны с изучением движения и взаимодействия частиц (атомов, молекул, ионов), составляющих физические тела.

Важнейшая задача молекулярной физики – изучение и разработка теории агрегатных состояний и переходов из одного состояния в другое – фазовых превращений (конденсация, кристаллизация, испарение, плавление). Разделами молекулярной физики являются: физика газов, физика жидкостей, физика твердых тел (кристаллофизика с примыкающей к ней кристаллохимией), металлофизика, а также физика полимеров.

Круг вопросов, охватываемых молекулярной физикой, очень широк. В ней рассматриваются строение вещества и его изменение под влиянием внешних факторов (давления, температуры, электромагнитного поля); явления переноса (диффузия, теплопроводность, вязкость); фазовое равновесие и процессы фазовых переходов (кристаллизация, плавление, испарение, конденсация); критическое состояние вещества; поверхностные явления на границах раздела фаз.

Термодинамика и молекулярная физика, которым посвящено настоящее пособие, изучают один и тот же круг явлений, а именно: макроскопические процессы в телах, т. е. такие явления, которые связаны с колоссальным количеством содержащихся в телах атомов и молекул. Но эти разделы физики, взаимно дополняя друг друга, отличаются различным подходом к изучаемым явлениям.

Термодинамика или общая теория теплоты является аксиоматической наукой. Она не вводит никаких специальных гипотез и конкретных представлений о строении вещества и физической природы теплоты. Ее выводы основаны на общих принципах или началах, являющихся обобщением опытных фактов. Она рассматривает теплоту как род какого-то внутреннего движения, но не пытается конкретизировать, что это за движение.

Молекулярная физика, напротив, исходит из представления об атомно-молекулярном строении вещества и рассматривает теплоту как беспорядочное движение атомов и молекул.

Авторы сочли полезным привести портреты и краткие сведения о полученных результатах выдающихся исследователей, с именами которых связано развитие молекулярной физики.



**Д. И. Менделеев**  
**(1834 – 1907)**

Создатель периодической системы элементов, одного из основных законов естествознания. Один из авторов уравнения Клапейрона–Менделеева и ряда других законов. Автор фундаментальных исследований по химии, физике и метрологии

## Авторы I начала термодинамики



## Р. Майер (1814 – 1878)

Немецкий естествоиспытатель.  
Сформулировал закон сохранения энергии (эквивалентности работы и теплоты)



Д. Джоуль  
(1818 – 1889)  
Английский физик.  
Экспериментально  
обосновал закон  
сохранения энергии.  
Определил  
механический  
эквивалент теплоты



Г. Гельмгольц  
(1821 – 1894)  
Немецкий ученый.  
Математически  
обосновал закон  
сохранения  
энергии (1847)

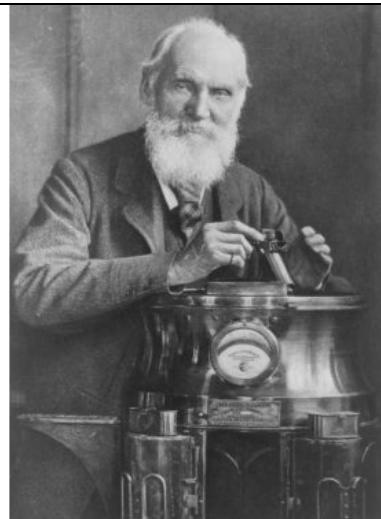


## C. Карно (1796 – 1832)

Заложил зачатки  
термодинамики (1824).  
Один из авторов  
II начала  
термодинамики



Р. Клаузиус  
(1822 – 1888)  
Один из авторов  
II начала  
термодинамики.  
Ввел понятие  
энтропии (1865)



Б. Томсон  
(Лорд Кельвин)  
(1824 – 1907)  
Один из авторов  
II начала  
термодинамики (1851)

Настоящее учебное пособие посвящено систематическому изложению раздела курса физики «Молекулярная физика и термодинамика», который читается студентам СПбГУТ на I курсе. Рассматривается простейшая термодинамическая система – идеальный газ. Идеальный газ (газ невзаимодействующих молекул) можно определить как систему, уравнение состояния которой соответствует уравнению Клапейрона–Менделеева (см. разд. 1). При определенных изменениях параметров состояния уравнение состояния сохраняет свою силу<sup>1</sup>.

Энергетические соотношения для рассматриваемой системы имеют достаточно простую форму. Эти энергетические соотношения получены на основе базисных уравнений – I, II и III начал термодинамики, при этом рассматривается термодинамика равновесных процессов.

I начало (закон сохранения энергии) справедливо для всех систем и всех процессов, в этом заключается его преимущество перед остальными уравнениями (уравнением состояния, в частности).

II начало термодинамики позволяет судить о направлениях развития различных процессов. Молекулярно-кинетическая теория, которая применяется в настоящем учебном пособии для описания различных явлений, основывается существенно на предположении о том, что атомы и молекулы, образующие рассматриваемые системы, подчиняются законам классической физики. На самом деле атомы и молекулы – это квантовые объекты, подчиняющиеся законам квантовой механики. Указанное расширение теории будет выполнено в курсе физики на втором году обучения в рамках квантовой механики и статистической физики.

Отметим, что для усвоения рассматриваемого в настоящем учебном пособии теоретического материала в текст пособия включается комплект задач с решениями.

В заголовке каждого раздела приведены ссылки на монографии и учебники, к которым адресуются читатели для более полного и глубокого изучения материала соответствующего раздела (при этом указаны номера страниц и параграфов соответствующих ссылок).

## **1. ПРОСТЕЙШИЕ ВОПРОСЫ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ. МОДЕЛЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ**

[1, с. 275–277; 2; 3].

Идеальный газ.

Состоит из молекул, характерные линейные размеры которых малы по сравнению с расстояниями между ними.

---

<sup>1</sup> При очень низких температурах или очень высоких давлениях происходит сжижение (конденсация) газа, и уравнение состояния (Клапейрона–Менделеева) перестаёт быть справедливым.

Молекулы *не взаимодействуют* между собой, кроме моментов столкновений, когда взаимодействие осуществляется по закону абсолютно упругого удара.

Идеальные газы подчиняются законам Бойля–Мариотта, Гей–Люссака и Шарля.

Идеальный газ представляет собой простую термодинамическую систему.

**Закон Бойля–Мариотта.** *Изотермический процесс* – это процесс, протекающий при постоянной температуре ( $T=\text{const}$ ).

Для данной массы газа, находящегося при постоянной температуре, давление и объем изменяются в соответствии с уравнением:

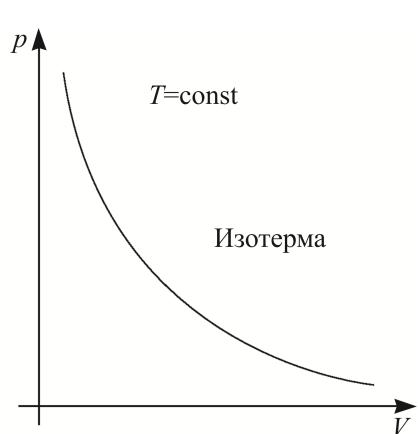


Рис. 1

$$pV = \text{const} \Rightarrow p_1V_1 = p_2V_2, \quad (1.1)$$

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad \frac{\rho_1}{p_1} = \frac{\rho_2}{p_2}$$

где  $\rho$  – плотность газа,  $m$  – его масса.

Ниже для  $\rho_1$  и  $\rho_2$  введены обозначения:

$$\frac{p_1 V_1}{m} \Rightarrow \frac{p_2 V_2}{m} \quad (1.2)$$

$$p = \frac{\text{const}}{V}. \quad (1.3)$$

Уравнение (1.3) есть уравнение гиперболы (рис. 1).

**Задание.** Нарисуйте изотерму, отвечающую той же массе газа при более высокой температуре.

**Закон Гей–Люссака.** Процесс, протекающий при постоянном давлении, называется *изобарическим процессом*.

Уравнение изобары

$$V = V_0(1 + \alpha_V t), \quad (1.4)$$

где  $V_0$  – объем газа при начальной температуре (рис. 2);  $\alpha_V$  – температурный коэффициент объемного расширения, равный  $\alpha_V = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{273} \frac{1}{\text{град}}$ ;

$T = t + 273^\circ$  – температура по шкале Кельвина,  $m = \text{const}$ .

Тогда получаем

$$V_1 = V_0 \frac{T_1}{273}, \quad V_2 = V_0 \frac{T_2}{273}.$$

Окончательно

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (1.5)$$

**Закон Шарля.** Процесс, протекающий при постоянном объеме – *изохорический процесс*.

Уравнение изохоры

$$p = p_0(1 + \alpha_p t), \quad (1.6)$$

где  $\alpha_p = \frac{1}{p_0} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{273 \text{ град}} - \text{температурный коэффициент давления.}$

Отметим, что производная

$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  в выражении для  $\alpha_V$  вычисля-

ется при постоянном давлении, а производная  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  – при постоянном объеме.

Из уравнения (1.6) следует также, что

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (1.6a)$$

**Задание.** По аналогии с рис. 2, изображающим зависимость  $V=V(t)$ , нарисуйте  $p=p(t)$  (изохора).

**Объединенный газовый закон.** Рассмотрим газ с массой  $m$ :

$$p_1, V_1, T_1 \rightarrow p_2, V_2, T_2, \quad (1.7)$$

при указанном переходе выполняется уравнение

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}, \quad \frac{pV}{T} = \text{const}, \quad (1.8)$$

представляющее собой объединенный газовый закон.

**Уравнение Клапейрона-Менделеева**

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (1.9)$$

где  $p$  – давление,  $V$  – объем,  $T$  – температура;  $m$  – масса газа,  $\mu$  – *масса одного киломоля* (молярная масса); число Авогадро:  $N_A = 6,02 \times 10^{26}$  – число частиц в киломоле;  $m/\mu$  – число киломолей в объеме  $V$ .

## 2. СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ. ПРОЦЕСС

[1, с. 265; 4; 5]

В рассматриваемом случае система – идеальный газ, состояние которой характеризуется  $P, V, T$  – параметрами состояния.

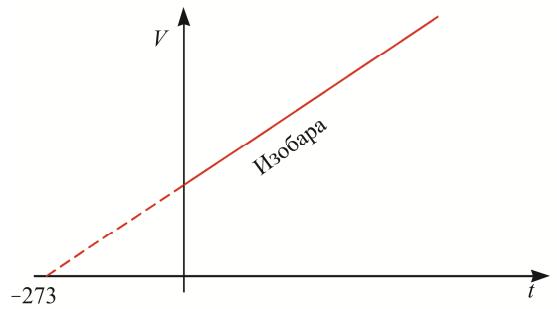


Рис. 2

**Состояния системы:**

*равновесное* – температура в разных точках объема одинакова;

*неравновесное* – температура в разных точках объема – разная.

Исчерпывающее определение дано в п. 4.

### 3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

[1, с. 275–277; 3]

**Закон Авогадро:**

киломоль – это количество газа, содержащее  $6,02 \times 10^{26}$  молекул ( $N_A$ );

киломоли *всех газов* при *нормальных условиях* ( $T=273$ ;  $p=10^5$  Па) имеют одинаковый объем, равный  $22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ .

Уравнение состояния одного киломоля идеального газа:

$$\frac{pV_{\text{км}}}{T} = R, \quad (3.1)$$

где  $R = 8,31 \times 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$  – универсальная газовая постоянная.

Умножим левую и правую части (3.1) на  $m/\mu$ :

$$\frac{p \frac{m}{\mu} V_{\text{км}}}{T} = \frac{m}{\mu} R,$$

тогда получим

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (3.2)$$

где  $V = \frac{m}{\mu} V_{\text{км}}$ .

Уравнение (3.2) носит название уравнения состояния идеального газа, или уравнения Клапейрона–Менделеева.

Введем обозначение

$$\frac{m}{\mu} = v,$$

где  $v$  – число киломолей в данном объеме.

Уравнение (3.2) при этом может быть записано в виде

$$pV = vRT, \quad (3.2a)$$

где величина  $k = \frac{R}{N_A}$  носит название *постоянной Больцмана*,

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (3.3)$$

Запишем уравнение Клапейрона–Менделеева в виде<sup>1</sup>

$$pV = \frac{m}{\mu} N_A kT,$$

где  $\frac{m}{\mu} N_A$  – полное число частиц  $N$  в объеме  $V$ .

При этом получаем:

$$p = nkT, \quad (3.4)$$

$$\rho = \frac{\mu p}{RT}, \quad (3.5)$$

где  $n$  – концентрация частиц (число частиц в единице объема), а  $\rho$  – плотность газа (масса единицы объема газа).

Опыт показывает, что внутренняя энергия идеального газа  $U$  пропорциональна его температуре  $T$  (разд. 5, 6)<sup>2</sup>:

$$U = BT, \quad (3.6)$$

где  $B$  – постоянная величина.

#### 4. РАБОТА, СОВЕРШАЕМАЯ ГАЗОМ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ОБЪЕМА

[3; 5]

Газ, или какое-либо другое вещество называется рабочим телом. Для изложения дальнейшего материала будет важным понятие работы газа.

Перейдем к вычислению этой величины (рис. 3).

Элементарная работа

$$\Delta A = F \cdot \Delta h, \Delta A = pS \cdot \Delta h = p \cdot \Delta V; p = \text{const},$$

тогда имеем

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (4.1)$$

Процесс, изображенный на рис. 4, соответствует увеличению объема газа, т. е. расширению. Отметим, что работа (рис. 5, а)

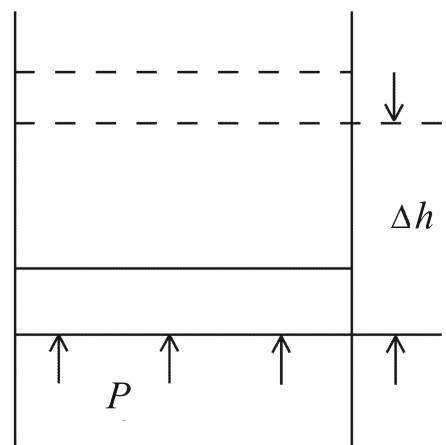


Рис. 3

<sup>1</sup> Используя уравнение Клапейрона–Менделеева, можно связать малые изменения  $dp$ ,  $dV$  и  $dT$ :

$$p \cdot dV + V \cdot dp = \frac{m}{\mu} R dT. \quad (3.7)$$

Далее с помощью уравнения конкретного процесса, можно установить еще одну связь малых изменений параметров. Совместное использование этой связи и уравнения (3.7) позволяет найти соотношение между  $\Delta V$  и  $\Delta T$ .

<sup>2</sup> Напомним, что для идеального газа внутренняя энергия  $U$  сводится только к кинетической энергии его молекул; взаимодействие между молекулами отсутствует.

на участке 1a2 положительна (газ расширяется), а на участке 2b1 – отрицательна (газ сжимается) (рис 5, б и 5, в).

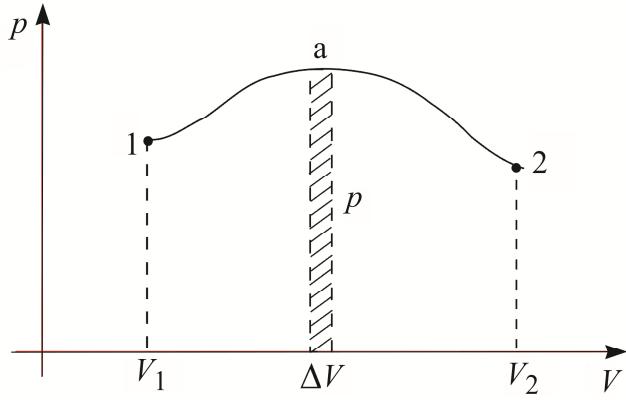


Рис. 4

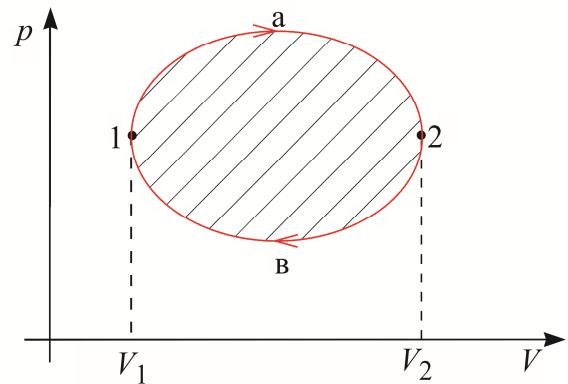


Рис. 5, а

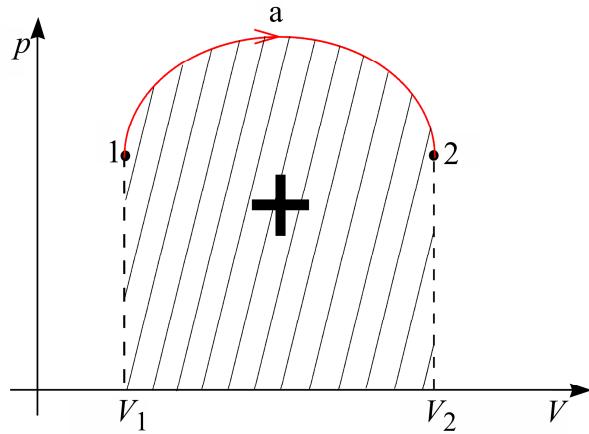


Рис. 5, б

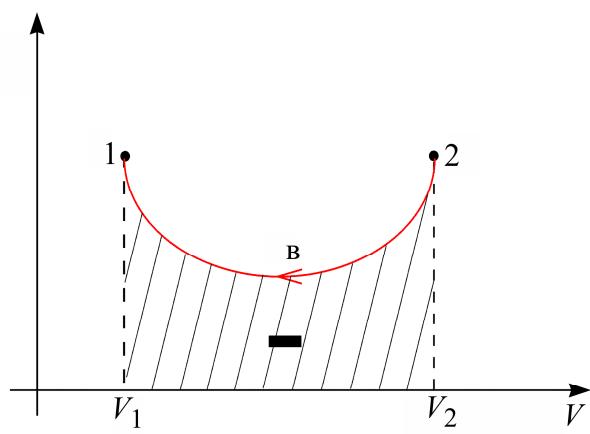


Рис. 5, в

**Цикл** (рис. 5, б, в):

$$A_{\text{цикл}} = S_{1a2b1}, \quad (4.2)$$

$A > 0$ , если цикл совершается по часовой стрелке («положительное направление»);

$A < 0$ , если цикл совершается против часовой стрелки («отрицательное направление»).

*I начало термодинамики* для квазистатических процессов, при которых термодинамические параметры испытывают бесконечно малые или элементарные изменения

$$\delta Q = dU + p \cdot dV, \quad (4.3)$$

если  $U_1 = U_2$  и  $Q = 0$ , то  $A = 0$ .

Работа, совершаемая на замкнутом пути (во всех случаях, когда имеет место нагревание) не равна нулю. Следовательно,  $p \cdot dV$  в этих случаях (4.3) не представляет полный дифференциал. Тогда из I начала термодинамики следует, что количество переданного тепла  $\delta Q$  также не есть полный

дифференциал. Это означает, что ни количество переданного тепла  $\delta Q$ , ни работа не тождественны с энергией. Они имеют только тот смысл, что их сумма определяет изменение энергии (разд. Д1, 2).

На рис. 5, б работа, совершаемая газом, положительна, на рис. 5, в – отрицательна. Итоговая работа (работа цикла) на рис. 5, а – положительна.

*Равновесное состояние системы* – это такое состояние, при котором все параметры системы имеют определенные значения, остающиеся при неизменных внешних условиях постоянными сколь угодно долго.

Процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний, называется *равновесным*, или *квазистатическим*. Из сказанного следует, что равновесным может быть только бесконечно медленный процесс. При достаточно медленном протекании реальные процессы могут приближаться к равновесному сколь угодно близко.

*Равновесный процесс* может быть проведен в обратном направлении, причем система будет проходить через те же состояния, что и при прямом ходе, но в обратной последовательности. *Поэтому равновесные процессы называют также обратимыми* (разд. Д1).

Процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние, называется *круговым процессом, или циклом* (рис. 5, а). Графически цикл изображается замкнутой кривой.

**Внутренняя энергия идеального газа равна сумме кинетических энергий отдельных молекул этого газа** (взаимодействием между молекулами в схеме идеального газа пренебрегают).

**Внутренняя энергия – это функция состояния системы.** Всякий раз, как система возвращается в данное состояние, ее внутренняя энергия приобретает одно и то же значение, присущее этому состоянию.

## 5. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

[1, с. 267–270; 2; 6]

Количество тепла<sup>1</sup>  $Q$ , сообщенное системе, идет на приращение ее внутренней энергии  $\Delta U$  и на совершение системой работы ( $A$ ) над внешними телами:

$$Q = \Delta U + A. \quad (5.1)$$

*Количество теплоты функцией состояния не является*, оно зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

*Первое начало термодинамики* означает, что невозможен процесс, единственным результатом которого было бы производство работы без каких-либо изменений в других телах. Механизм, в котором осуществляется такой процесс, называется *перpetуум мобиле I рода* (вечный двигатель).

<sup>1</sup> Отметим, что в дальнейшем количество тепла, полученное системой, будем обозначать как  $Q$ , или как  $\Delta Q$ , а соответствующую малую величину –  $\delta Q$ .

Таким образом, из I начала следует невозможность вечного двигателя первого рода. I начало термодинамики открыто Майером, Джоулем и Гельмгольцем.

## 6. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА. УРАВНЕНИЕ Р. МАЙЕРА

[1, с. 271–280; 2; 5]

Введем следующие обозначения:

$$C_{\text{tot}} = \frac{\delta Q}{dT} - \quad (6.1)$$

— полная теплоемкость всей массы,  $[C_{\text{tot}}] = \text{Дж/К}$ ;

$C$  — теплоемкость киломоля  $[C] = \text{Дж/К} \cdot \text{кмоль}$ ;

$c$  — теплоемкость единицы массы, удельная теплоемкость;

$C_p$  — теплоемкость киломоля при постоянном давлении;

$C_V$  — теплоемкость киломоля при постоянном объеме.

При  $V=\text{const}$ ,  $A=0$  и I начало описывается уравнением:

$$\begin{cases} \delta Q_V = dU, \\ C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \end{cases} \quad (6.2)$$

Для идеального газа внутренняя энергия зависит только от температуры  $U=U(T)$ , поэтому, используя определение

$$C_V = \frac{dU_{\text{км}}}{dT}, \quad (6.3)$$

получим уравнение

$$U_{\text{км}} = B_{\text{км}} T \quad (\text{см. (3.6)}),$$

дифференцируя которое по  $T$ , имеем

$$B_{\text{км}} = C_V. \quad (6.3a)$$

Для массы газа  $m$  имеем (поскольку  $U$  — аддитивная величина):

$$U = \frac{m}{\mu} C_V T = v C_V T, \quad (6.4)$$

где введено обозначение

$$v = m / \mu. \quad (6.4a)$$

I начало термодинамики<sup>1</sup> при  $p=\text{const}$  имеет вид (для одного киломоля):

<sup>1</sup> Если  $\delta Q > 0$ , это означает, что тепло к системе подводится.

Если  $\delta Q < 0$ , аналогично — тепло отводится.

Если  $\delta Q = 0$ , система не обменивается теплом с окружающей средой и называется адиабатически изолированной.

$$\delta Q_p = dU_{\text{км}} + p \cdot dV_{\text{км}}. \quad (6.5a)$$

Разделив последнее уравнение на  $dT$ , имеем

$$C_p = \frac{dU_{\text{км}}}{dT} + p \frac{dV_{\text{км}}}{dT}. \quad (6.5b)$$

$$C_p = C_V + p \left( \frac{\partial V_{\text{км}}}{\partial T} \right)_p, \quad V_{\text{км}} = RT \Big/ p, \quad \left( \frac{\partial V_{\text{км}}}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p},$$

$$C_p = C_V + R. \quad (6.6)$$

Уравнение (6.6) справедливо только для идеального газа и носит название уравнения Р. Майера<sup>1</sup>:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}, \quad (6.6a)$$

$$\gamma = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}, \quad C_V = \frac{R}{\gamma - 1}.$$

**Задание.** Докажите, что для газа массы  $m$  уравнение (6.6) имеет вид

$$\begin{cases} C_p^{\text{tot}} - C_V^{\text{tot}} = \nu R, \end{cases} \quad (6.6a)$$

$$\begin{cases} U = \frac{m}{\mu} C_V T = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{\gamma - 1} = \frac{PV}{\gamma - 1}. \end{cases} \quad (6.7)$$

## 7. УРАВНЕНИЕ АДИАБАТЫ ДЛЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА. УРАВНЕНИЕ ПУАССОНА

[1, с. 280–283; 5]

Адиабатический процесс – это процесс, идущий без теплообмена с окружающей средой ( $\delta Q = 0$ ).

$p = \text{const}$  – изобарический процесс (изобара),

$V = \text{const}$  – изохорический процесс (изохора),

$T = \text{const}$  – изотермический процесс (изотерма),

$pV = \text{const}$  (формула (1.1)).

Отметим, что *изотермическое изменение* объема газа возможно при идеально хорошем обмене теплом с внешними телами; работа сил, приложенных со стороны газа к внешним телам, при его расширении происходит за счет притока извне тепла; работа внешних сил при сжатии газа сопровождается передачей телам соответствующего количества тепла.

В ходе процесса теплота может поступать в систему или уходить из неё разными способами.

<sup>1</sup> Уравнение (6.6) послужило основанием для формулирования закона сохранения энергии (I начала термодинамики), являясь прямым следствием этого закона.

*Адиабатическое изменение объема газа* возможно при идеально хорошей тепловой изоляции; работа газа совершается за счет его внутренней энергии; при расширении газ охлаждается, при сжатии нагревается.

*Адиабатой* называется кривая на плоскости  $p, V$ , описывающая адиабатический процесс.

Найдем уравнение, связывающее  $p, V, T$  для идеального газа при адиабатическом процессе:

$$\delta Q = \frac{m}{\mu} C_V \cdot dT + p \cdot dV, \quad (7.1)$$

$$\frac{m}{\mu} C_V \cdot dT + p \cdot dV = 0, \quad (7.2)$$

$$p = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}. \quad (7.3)$$

Из (7.2) и (7.3):

$$C_V \cdot dT + RT \frac{dV}{V} = 0, \quad (7.4)$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow d(\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V) = 0,$$

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = \text{const}, \quad \frac{R}{C_V} \equiv \gamma - 1, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V}.$$

Уравнение адиабаты для идеального газа в переменных  $V, T$ :

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (7.5)$$

$$T = \frac{\mu}{m} \frac{pV}{R}. \quad (7.6)$$

### Уравнение Пуассона

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad (7.7)$$

$$m, \mu, R = \text{const}, \quad pV = \text{const}, \quad p \cdot dV + Vdp = 0,$$

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}, \quad (7.8)$$

$$pV^\gamma = \text{const},$$

$$p\gamma V^{\gamma-1} dV + V^\gamma dp = 0,$$

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}. \quad (7.9)$$

Из рис. 6 следует, что тангенс угла наклона адиабаты в  $\gamma$  раз больше, чем у изотермы (см. (7.7) и (1.1)).

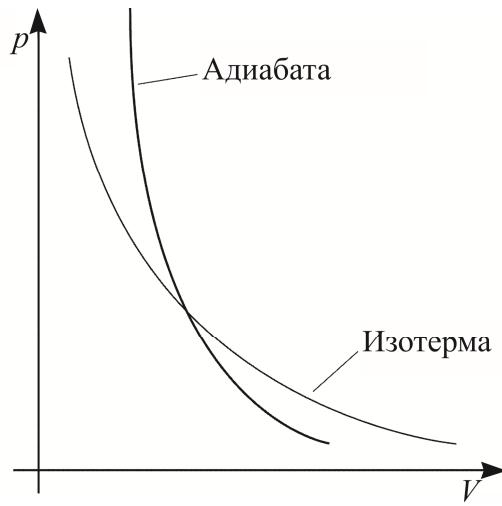


Рис. 6

Адиабатический процесс – быстропротекающий процесс.

Политропический процесс – это процесс, в котором теплоемкость остается постоянной  $C=\text{const}$  [1, с. 283–284].

Уравнение политропы имеет вид

$$pV^n = \text{const}, \quad (7.10)$$

где

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}. \quad (7.11)$$

## 8. РАБОТА, СОВЕРШАЕМАЯ ИДЕАЛЬНЫМ ГАЗОМ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ. I НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

[1, с. 284–286; 2; 3; 5]

Работа идеального газа

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV. \quad (8.1)$$

Рассмотрим переход из состояния 1 в состояние 2.

Для *адиабатического* процесса:

$$pV^\gamma = \text{const},$$

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (8.2)$$

*Задание.* Получить уравнение (8.2) на упражнениях.

При *изотермическом* процессе уравнение (8.1) дает

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (8.3)$$

при изобарическом процессе

$$A_{12} = p(V_2 - V_1), \quad (8.4)$$

при изохорическом процессе

$$A_{12} = 0. \quad (8.5)$$

И начало термодинамики определяется формулами (4.3) и (5.1). Запишем I начало термодинамики для различных физических процессов (при переходе системы из состояния 1 в состояние 2).

Для изотермического процесса (изменение внутренней энергии равно 0) имеем:

$$Q = A_{12}, \quad (8.6)$$

где  $A_{12}$  дается формулой (8.3).

Для изобарического процесса

$$Q = \Delta U + A_{12}, \quad (8.7)$$

где  $A_{12}$  дается формулой (8.4).

Для изохорического процесса

$$Q = \Delta U, \quad (8.8)$$

при этом  $A_{12}=0$ .

Для адиабатического процесса, который проходит без теплообмена с окружающей средой,  $Q=0$  и имеем

$$A_{12} = -\Delta U. \quad (8.9)$$

Внутренняя энергия идеального газа массы  $m$  определяется только его температурой  $T$  и вычисляется по формуле (6.7).

## 9. БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА

[1, с. 289–290; 3]

Атмосферное давление на какой-либо высоте  $h$  обусловливается весом вышележащих слоев газа, обозначим:

$$\frac{p}{h+dh} = \frac{h}{p+dp}$$

Если  $dh > 0 \Rightarrow dp < 0 \Rightarrow$ , то давление убывает с высотой:

$$\frac{h+dh}{h} \frac{p - (p + dp)}{p} = \rho \cdot g \cdot dh, \quad (9.1)$$

$\rho$  – плотность газа на высоте  $h$ , при этом

$$dp = -\rho \cdot g \cdot dh. \quad (9.2)$$

При условиях, близких к нормальным, воздух мало отличается от идеального газа и

$$\rho = \frac{\mu p}{RT}, \quad (9.3)$$

где  $\mu$  – средняя молярная масса воздуха (азот, кислород и т.д.).

Откуда получаем:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dh. \quad (9.4)$$

Если  $T=\text{const}$ , интегрируя, получаем:

$$\ln p = -\frac{\mu gh}{RT} + \ln C. \quad (9.5)$$

Потенцируя:

$$p = C e^{-\frac{\mu gh}{RT}}, \quad p = p_0; \quad h = 0,$$

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}. \quad (9.6)$$

Барометрическая формула представлена уравнением (9.6).

Кривые (рис. 7) можно трактовать либо как соответствующие разным  $\mu$  (при одинаковой  $T$ ), либо как отвечающие разным  $T$  (при одинаковой  $\mu$ ).

$$\begin{bmatrix} \mu_1 < \mu_2 \\ (T_1) > (T_2) \end{bmatrix}$$

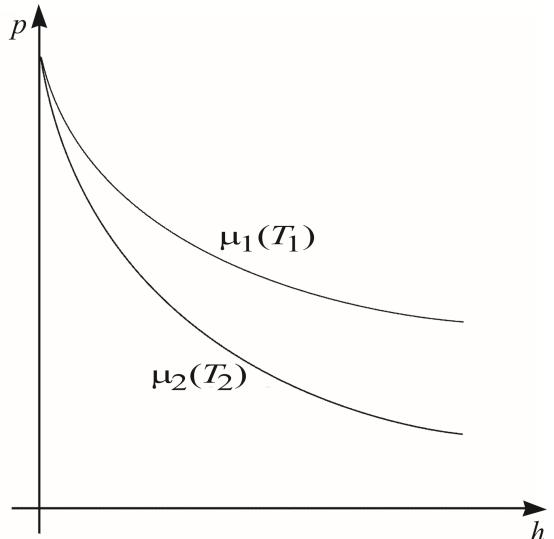


Рис. 7

## 10. ДАВЛЕНИЕ ГАЗА НА СТЕНКУ. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

[1, с. 294–302; 3; 5]

Сделаем следующие упрощения.

Будем полагать, что молекулы движутся только вдоль трех взаимно-перпендикулярных направлений; если газ содержит  $N$  молекул, то в любой момент времени вдоль каждого направления будет двигаться  $\frac{1}{3}N$  молекул, причем половина из них (т. е.  $\frac{1}{6}N$ ) движется в одну сторону, а половина – в противоположную (см. рис. 8).

Второе упрощение состоит в том, что всем молекулам мы припишем одно и то же значение скорости  $v$ .

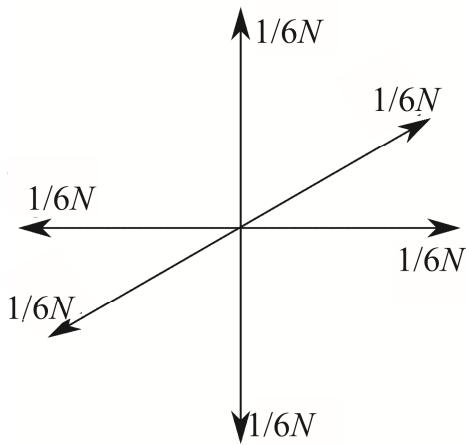


Рис. 8

Приращение количества движения молекулы при ударе о стенку (рис. 9) оказывается равным

$$(-m_1 \vec{v}) - (m_1 \vec{v}) = -2m_1 \vec{v}. \quad (10.1)$$

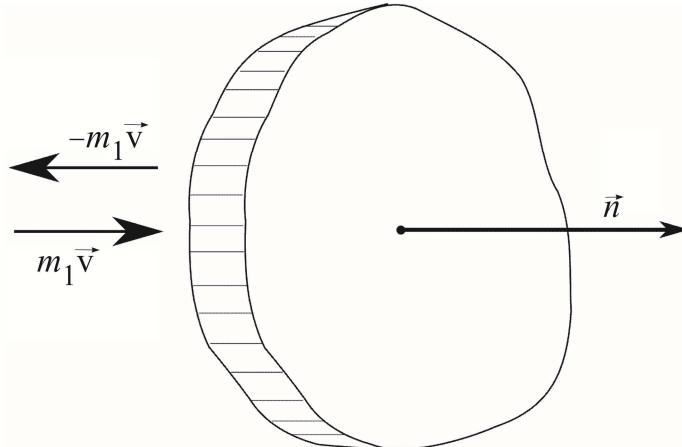


Рис. 9

По третьему закону Ньютона стенка получает при ударе импульс  $2m_1 \vec{v}$ , имеющий направление нормали (к стенке).

Обозначим  $n$  – число молекул в единице объема (концентрация молекул), тогда за время  $\Delta t$  до элемента  $\Delta S$  долетит число молекул  $\Delta N$ , равное

$$\Delta N = \frac{1}{6} n v \Delta S \Delta t. \quad (10.2)$$

Число ударов молекул о площадку  $\Delta S$  за 1 с равно

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = \frac{1}{6} n v \Delta S, \quad (10.3)$$

а число ударов о единичную площадку за 1 с:

$$\frac{\Delta N}{\Delta t \cdot \Delta S} = \frac{1}{6} n v. \quad (10.4)$$

Умножая (10.1) на (10.2), получаем полный импульс  $\Delta P$ , сообщаемый элементу  $\Delta S$  за время  $\Delta t$ :

$$\Delta P = \frac{1}{3} n m_1 v^2 \Delta S \Delta t, \quad (10.5)$$

$\frac{\Delta P}{\Delta t}$  дает силу, действующую на  $\Delta S$ , а  $\frac{\Delta P}{\Delta t \cdot \Delta S} = p$ ,

где  $p$  – давление газа на стенку сосуда, равное

$$p = \frac{1}{3} n m_1 v^2. \quad (10.6)$$

Уравнение (10.6) можно записать в виде

$$p = \frac{2}{3} n \varepsilon, \quad (10.7)$$

где  $\varepsilon = \frac{m_1 v^2}{2}$  – кинетическая энергия поступательного движения отдельной молекулы газа.

В реальном случае, когда встречаются молекулы, двигающиеся с разными скоростями, вместо (10.7) получим:

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}, \quad (10.8)$$

где  $\bar{\varepsilon}$  – среднее значение энергии поступательного движения отдельной молекулы, поэтому из (10.8) следует

$$p = \frac{2}{3} n \overline{\frac{m_1 v^2}{2}}, \quad (10.9)$$

где  $m_1$  – масса одной молекулы.

Уравнение (10.9) называется *основным уравнением кинетической теории газов: давление газа равно двум третям кинетической энергии поступательного движения молекул, заключенных в единице объема.*

Это значит, что при постоянном  $n$  (т. е. при неизменном объеме газа) давление пропорционально средней кинетической энергии молекул газа.

Из закона Шарля (разд. 1) следует, что для идеального газа  $p \sim T$  (при  $V = \text{const}$ ). Отсюда следует, что  $\bar{\varepsilon} \sim T$ .

Умножим (10.9) на объем киломоля и получим

$$p V_{\text{КМ}} = \frac{2}{3} (n V_{\text{КМ}}) \cdot \bar{\varepsilon}. \quad (10.10)$$

Учитывая, что

$$n V_{\text{КМ}} = N_A, \quad (10.11)$$

получаем

$$p V_{\text{КМ}} = \frac{2}{3} N_A \bar{\varepsilon}. \quad (10.12)$$

Из уравнения (3.1) следует

$$\frac{2}{3}N_A\bar{\epsilon} = RT, \quad (10.13)$$

а также

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT, \quad (10.14)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана (3.3).

Таким образом,  $T \sim \bar{\epsilon}$ , а также  $\bar{\epsilon}$  не зависят от массы молекулы (а только от  $T$ ).

Из (10.8) и (10.14) получаем

$$p = nkT. \quad (10.15)$$

При смеси газов  $n = n_1 + n_2 + \dots$  имеем

$$p = n_1kT + n_2kT + \dots = p_1 + p_2 + \dots, \quad (10.16)$$

где  $p_i$  – парциальное давление  $i$ -й компоненты смеси,

$$p = \sum_{(i)} p_i. \quad (10.17)$$

**Закон Дальтона:** давление смеси газов равно сумме парциальных давлений.

Вспомните барометрическую формулу (9.6) и учтите, что  $\frac{\mu}{R} = \frac{m_1}{k}$ ,  $m_i$  – масса одной молекулы,  $k$  – постоянная Больцмана.

При этом получаем

$$n = n_0 e^{-\frac{m_1 gh}{kT}}, \quad (10.18)$$

где  $n$  – концентрация молекул на высоте  $h$ , а  $n_0$  – та же величина на высоте  $h=0$ .

Учитывая, что  $\epsilon_p = m_1 gh$  есть потенциальная энергия одной молекулы на высоте  $h$ , получаем распределение Больцмана:

$$n = n_0 e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}}. \quad (10.19)$$

## 11. ТЕОРЕМА О РАВНОРАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭНЕРГИИ ПО СТЕПЕНИЯМ СВОБОДЫ

[1; 2; 4]

Число степеней свободы молекулы – это число независимых координат, необходимых для однозначного определения ее положения в пространстве.

Можно показать [1, с. 302–310]:

$$\langle \epsilon_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2}kT, \quad (11.1)$$

где  $\langle \varepsilon_{\text{kin}} \rangle$  – средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул газа, откуда следует, что  $T \sim \langle \varepsilon_{\text{kin}} \rangle$ .

Из (11.1) получаем

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m_1}. \quad (11.2)$$

Учитывая, что

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle, \quad (11.3)$$

а также вследствие равноправия всех направлений движения

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle, \quad (11.4)$$

находим:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{kT}{m_1}. \quad (11.5)$$

Материальная точка имеет 3 степени свободы:  $x, y, z$  (или  $\rho, \theta, \phi$ ). Такое же число степеней свободы имеет одноатомная молекула [абсолютно твердое тело имеет 6 степеней свободы].

Рассмотрим 2-атомную молекулу. Если атомы в молекуле жестко связаны, то число степеней свободы такой молекулы равно 5 : 3 поступательные и 2 вращательные.



Если 2 атома в молекуле связаны нежесткой связью (например, упругой связью), такая молекула имеет 6 степеней свободы: 3 поступательные, 2 вращательные и 1 колебательную степень свободы.

Трехатомной молекуле с жесткой связью приписывается 6 степеней свободы (3 поступательных и 3 вращательных)

**Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы:** на каждую степень свободы молекулы в среднем приходится одинаковая кинетическая энергия, равная  $\frac{1}{2}kT$ .

Таким образом, средняя энергия молекул должна равняться

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2}kT,^1 \quad (11.6)$$

где  $i$  – сумма чисел поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекулы<sup>2</sup>:

$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{колеб}}. \quad (11.7)$$

<sup>1</sup> Отметим, что постоянная  $k$  может трактоваться как величина, переводящая кельвины в джоули.

<sup>2</sup> Колебательное движение связано с наличием кинетической и потенциальной энергии, при этом для гармонического осциллятора  $\langle \varepsilon_{\text{kin}} \rangle = \langle \varepsilon_{\text{pot}} \rangle$ , поэтому на каждую колебательную степень свободы приходится энергия  $2 \cdot \frac{1}{2}kT$ . Для молекул с жесткой связью  $i$  совпадает с числом степеней свободы молекулы.

Между молекулами идеального газа взаимодействие отсутствует, поэтому внутренняя энергия одного киломоля идеального газа

$$U_{\text{км}} = N_A \cdot \langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} N_A \cdot kT = \frac{i}{2} RT. \quad (11.8)$$

Сравнивая последнее уравнение с (6.3, а), получаем

$$C_V = \frac{i}{2} R. \quad (11.9)$$

При этом в силу (6.6) имеем:

$$C_p = \frac{i+2}{2} R, \quad (11.10)$$

поэтому

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}. \quad (11.11)$$

Таким образом отношение  $C_p$  к  $C_V$  определяется числом степеней свободы молекулы и их характером (табл. 1).

Таблица 1

Тип молекулы	Тип связи между атомами	Число степеней свободы			$i$	$C_V$	$C_p$	$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$
		пост.	вращ.	ко-леб.				
1-атомная	—	3	—	—	3	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	1,67
2-атомная	Жесткая	3	2	—	5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	1,40
2-атомная	Упругая	3	2	1	7	$\frac{7}{2}R$	$\frac{9}{2}R$	1,29
Число атомов 3 и более	Жесткая	3	3	—	6	$\frac{6}{2}R$	$\frac{8}{2}R$	1,33

## 12. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ (ВНТ). НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ

[2, с. 71–100; 5]

Основоположником ВНТ является французский физик и инженер Сади Карно. Позднее Р. Клаузиус, М. Планк и В. Томсон (lord Кельвин) придали ВНТ современную формулировку.

И начало не допускает указаний относительно направлений протекания процессов. И начало только требует, чтобы во всех процессах энергия не

менялась. I началу не противоречит, например передача тепла от менее нагревого тела более нагретому.

II начало позволяет судить о направлении протекания процессов.

Рассмотрим схематически работу тепловой машины (см. рис. 10, 11).

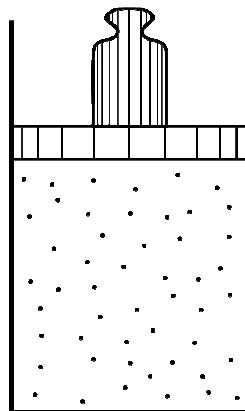


Рис. 10

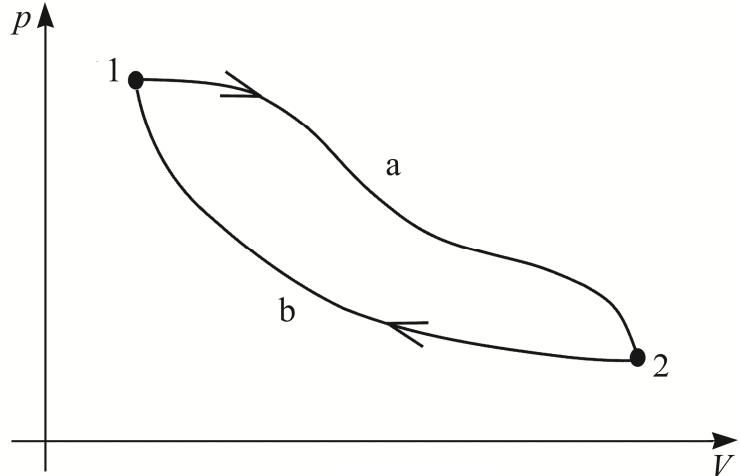


Рис. 11

В цилиндре машины находится газ (или какое-либо другое вещество), называемое рабочим телом (разд. Д2, 3). Точка 1 изображает начальное состояние рабочего тела. Пусть имеется *нагреватель*, его температура *выше* температуры газа. Газ будет нагреваться и расширяться – кривая 1a2. Рабочее тело получит от нагревателя количество тепла  $Q_1$  и совершил положительную работу  $A_1$ .

По I началу имеем:

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1. \quad (12.1)$$

Теперь надо вернуть поршень в исходное состояние, т. е. сжать газ. Этот процесс надо реализовать так, чтобы работа  $A_2$  (затраченная на сжатие) была меньше  $A_1$ . Для этого нужно привести дно цилиндра в тепловой контакт с *холодильником* (это тело с температурой ниже, чем температура газа в цилиндре), далее сжимаем газ по траектории 2b1. При этом газ возвращается в исходное состояние 1. В этом процессе газ отдает холодильнику количество тепла  $-Q_2$ .

В силу I начала имеем:

$$-Q_2 = U_1 - U_2 - A_2, \quad (12.2)$$

в комбинации с уравнением (12.1) получаем

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2. \quad (12.3)$$

В итоге тепловая машина совершила цикл (круговой процесс), при этом нагреватель отдал количество теплоты  $Q_1$ , холодильник получил количество теплоты  $Q_2$ ,  $Q = Q_1 - Q_2$  пошло на совершение работы  $A_1 - A_2$ .

Отношение

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (12.4)$$

называется коэффициентом полезного действия (КПД) любой тепловой машины (из определения  $\eta$  следует, что КПД не может быть больше 1).

Спрашивается – нельзя ли построить периодически действующую тепловую машину без холодильника, т. е. добиться, чтобы  $Q_2=0$  и при этом иметь  $\eta=1$ ? Такая машина превращала бы в работу всю теплоту, полученную от одного теплового резервуара. Эта возможность не противоречит закону сохранения энергии (I началу).

Впервые Карно понял, что машина подобного типа невозможна принципиально. Он сравнивал работу тепловых двигателей с работой водяных двигателей (в последнем случае совершение работы связано с падением воды с большей высоты на более низкую).

Согласно Карно работа тепловых двигателей связана с переходом тепла от тела более нагреветого к телу менее нагретому.

Опытные данные говорят против возможности построить перпетуумobile II рода. Невозможность построения вечного двигателя II рода была возведена в постулат. Он называется постулатом II начала термодинамики и является обобщением опытных данных. Его подтверждением служит согласие с опытом всех вытекающих из него следствий.

Вильям Томсон получил за научные заслуги титул лорда; формулировка II начала термодинамики, принадлежащая *В. Томсону*, утверждает:

«Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы произведение работы за счет охлаждения теплового резервуара» (за счет уменьшения внутренней энергии рабочего тела<sup>1</sup>).

### 13. ТЕОРЕМА КАРНО

[2; 3; 5]

Цикл Карно, по определению – обратимый.

Теорема Карно (без доказательства): КПД всех обратимых машин, работающих в идентичных условиях (т. е. при одной и той же температуре нагревателя и холодильника), одинаков и определяется только температурой нагревателя и холодильника.

Однако характер зависимости КПД от температуры нагревателя  $T_1$  и температуры холодильника  $T_2$  в теореме Карно остался невыясненным. Найдем эту зависимость.

<sup>1</sup> Есть еще одна формулировка II начала, принадлежащая Планку, конкретизирующая, в чем должно выражаться совершение внешней работы.

Формулировка Планка: «Невозможно построить периодически действующую машину, единственным результатом работы которой было бы поднятие груза (производство работы) за счет охлаждения теплового резервуара» (см.разд. Д2, 3).

## 14. КПД ЦИКЛА КАРНО ДЛЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

[1, с. 340–344 и 346–348; 2; 5]

Естественно рассмотреть машину с рабочим веществом, свойства которого отличаются наибольшей простотой. Такими свойствами обладает идеальный газ.

Если найти КПД цикла Карно (рис. 12), как функцию  $T_1$  и  $T_2$ , то будет установлен КПД всех машин.

КПД тепловой машины по определению

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad 14.1)$$

где  $Q_1$  – тепло, полученное от нагревателя,  $Q_2$  – тепло, отданное за цикл холодильнику.

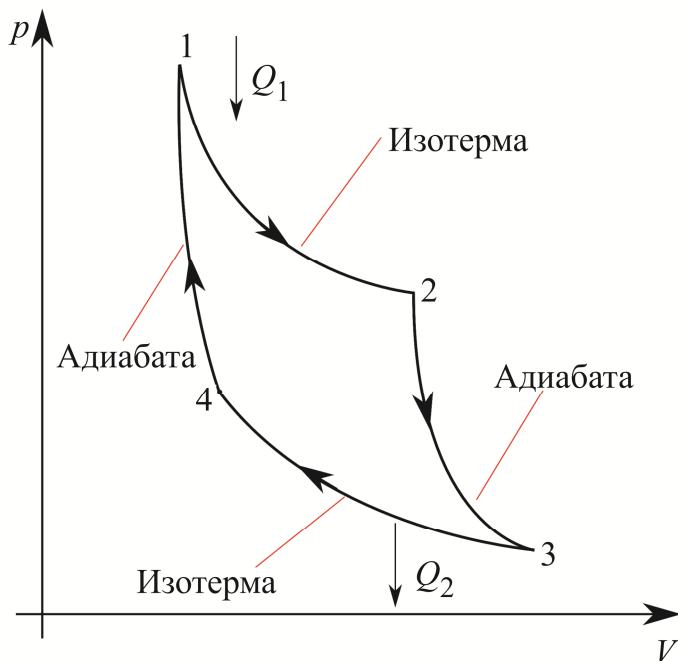


Рис. 12. Цикл Карно

При изотермическом процессе внутренняя энергия не изменяется, остается постоянной, поэтому количество полученного газом тепла  $Q_1$  равно работе  $A_{12}$ , совершающей газом при переходе 1–2.

Согласно уравнению (8.3) эта работа равна

$$Q_1 = A_{12} = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad 14.2)$$

$m$  – масса идеального газа в машине [1].

Количество тепла  $Q_2$ , отдаваемого холодильнику, равно работе  $A'_{34}$ , затрачиваемой на сжатие газа при переводе его из состояния 3 в состояние 4:

$$Q_2 = A'_{34} = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (14.3)$$

Для замкнутости цикла необходимо, чтобы состояния 4 и 1 лежали на одной и той же адиабате; условие замкнутости цикла (см. также уравнение (7.5)) дает:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}. \quad (14.4)$$

Поскольку состояния 2 и 3 лежат на одной адиабате, выполняется условие:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}. \quad (14.5)$$

Последние два уравнения совместно дают окончательное условие замкнутости цикла Карно:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (14.6)$$

Подставляя (14.3) и (14.2) в (14.1), получаем

$$\eta = \frac{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}. \quad (14.7)$$

Согласно (14.6) получаем уравнение:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (14.8)$$

Рассмотренный прямой цикл Карно представляет идеальную паровую машину, из которой видно, что  $\eta$  для цикла Карно (рис. 12) для идеально-го газа действительно зависит только от температуры нагревателя и холо-дильника.

В силу теоремы Карно уравнение (14.8) дает КПД любой обратимой машины.

На примере идеального цикла Карно видно, что некоторое количество тепла  $Q_1 - Q_2$  может быть обратимо превращено в работу  $A$  (см. доп. Д 1, 2), хотя это превращение и является лишь звеном более сложного процесса: его сопровождает перенос количества тепла  $Q_2$  от нагревателя к холо-дильнику. Используя тот же обратимый цикл Карно для осуществления холо-дильной машины, можно обратимо получить за счет работы  $A$  количество тепла  $Q_1 - Q_2$  и перенести обратимо от холо-дильника к нагревателю количе-ство тепла  $Q_2$ . Однако, важно подчеркнуть, что это возможно лишь при равновесном, т. е. при бесконечно медленном протекании цикла Карно (что практически неосуществимо). Всякий реальный переход *работы в теплоту* осуществим *сам по себе*, без сопровождения его какими-либо другими

процессами, переход же *тепла в работу* может протекать лишь *при сопровождении его еще каким-либо процессом*.

Цикл Карно является единственным замкнутым процессом, который можно осуществить обратимым образом. Действительно, адиабатические процессы являются обратимыми, если их проводить квазистатически, т. е. очень медленно. Что касается изотермических процессов, то это единственные процессы с теплообменом, которые могут быть проведены обратимым образом. В случае любого другого процесса температура рабочего тела изменится. Тогда, согласно II началу термодинамики (см. ниже), теплообмен с нагревателем или холодильником не может быть обратимым: теплообмен при конечной разности температур имеет характер приближения к тепловому равновесию. Он не является равновесным процессом.

Конечно, теплообмен при отсутствии разности температур будет происходить бесконечно медленно. По этой причине обратимый цикл Карно будет продолжаться бесконечно долго и мощность тепловой машины при максимально возможном  $\eta$  (КПД), определяемая формулой (14.8), будет стремиться к нулю. В реальной машине процессы необходимо содержат необратимые звенья, по этой причине ее КПД всегда меньше теоретического предела (14.8).

Трансформация внутренней энергии в механическую не может быть проведена полностью (это следствие II начала термодинамики). Чтобы превратить в механическую энергию максимально возможную часть внутренней энергии, нужно использовать только обратимые процессы. Рассмотрим такой пример. Пусть имеется некоторое тело, которое не находится в тепловом равновесии с окружающей средой. Это может быть идеальный газ в цилиндре с поршнем. Пусть он имеет температуру  $T_1 > T$  (где  $T$  – температура окружающей среды (см. рис. 13). Вопрос состоит в том, каким путем можно получить наибольшую работу, считая, что в конечном состоянии газ должен занимать тот же объем, что и в начальном.

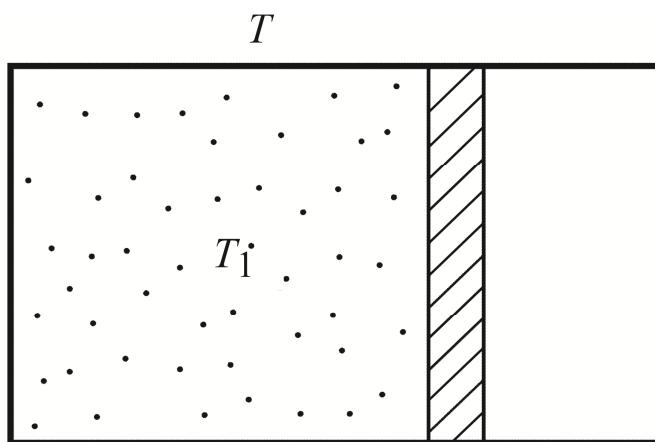


Рис. 13

Если бы температура газа была равна температуре окружающей среды, т. е. газ находился бы в тепловом равновесии с окружающей средой, то получить работу вообще было бы невозможно. Превращение внутренней

энергии в механическую возможно *только* в том случае, если начальное состояние системы не является равновесным. Но даже при неравновесном начальном состоянии переход (системы) в равновесное состояние не обязательно связан с превращением внутренней энергии в механическую. Если привести газ в тепловой контакт с окружающей средой (не давая ему расширяться), то газ остынет и никакой работы совершено не будет. Для того чтобы реализовать возможность совершения работы, необходимо предоставить газу возможность расширяться, имея в виду, что в дальнейшем его придется сжать, так как по условию в конечном состоянии газ должен иметь тот же объем, что и в начальном состоянии.

Для того чтобы работа была максимальной, переход из начального состояния в конечное должен быть реализован обратимым образом. Это может быть сделано, используя только адиабатические и изотермические процессы, т. е. газ следует адиабатически расширять, пока его температура не станет равной температуре окружающей среды  $T$ , а затем изотермически сжать при этой температуре до исходного объема.

Работа, совершаемая газом при адиабатическом расширении 1–2, как видно из рис. 14, больше той работы, которую придется совершить над газом при его изотермическом сжатии 2–3.

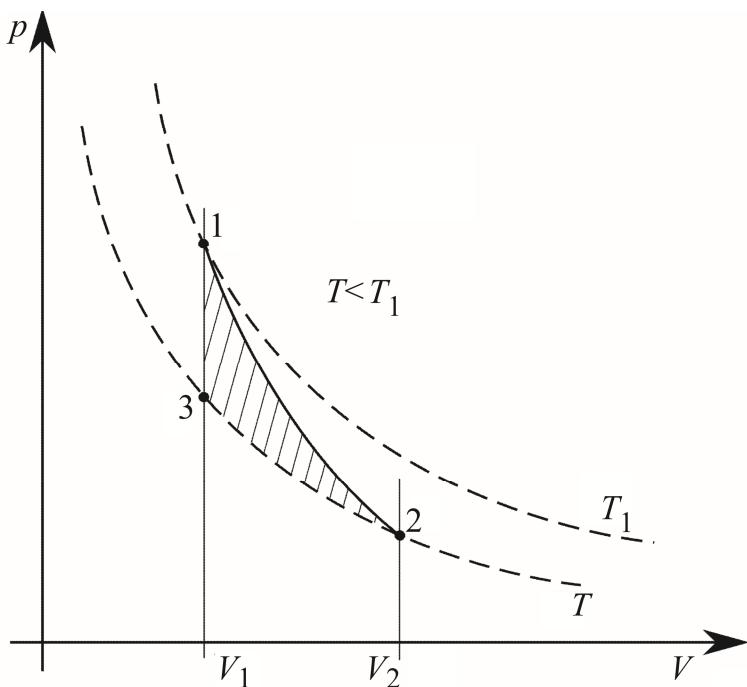


Рис. 14

Максимальная работа, которую можно иметь при переходе газа из состояния 1 в состояние 3, равна площади заштрихованного на рис. 14 криволинейного треугольника. КПД такой тепловой машины определяется только температурой  $T_1$  нагревателя и  $T$  холодильника.

## 15. НЕРАВЕНСТВО КЛАУЗИУСА. ЭНТРОПИЯ

[3, с. 277–279 и 297–300]

Отмечено (разд. Д2, 3), что «отрицательные» процессы могут идти лишь в сопровождении одного из «положительных» процессов.

Рассмотрение «обратимого» цикла Карно показывает, какое количество тепла  $Q_2$  должно быть перенесено от нагревателя температуры  $T_1$  к холодильнику температуры  $T_2$ , чтобы количество тепла  $Q_1 - Q_2$  могло быть превращено в работу  $A$ . Воспользуемся количественным соотношением следующего свойства.

При протекании одного цикла газ совершает работу (12.4)

$$A = Q_1 - Q_2 = \eta Q_1, \quad (15.1)$$

где  $\eta$  – коэффициент полезного действия; при этом от нагревателя оказывается получено количество тепла  $Q_2$ , равное

$$Q_2 = Q_1 - A = (1 - \eta)Q_1. \quad (15.2)$$

Чем выше температура нагревателя  $T_1$  и чем ниже температура холодильника  $T_2$ , тем выше КПД, т. е. тем большая часть тепла  $Q_1$ , полученного от нагревателя, превращается в работу и тем меньшее количество тепла  $Q_2$  отдается холодильнику. КПД может равняться 1 лишь при  $T_2=0$ , т. е. при температуре холодильника, равной 0. Схема действия прямого цикла Карно представлена на рис. 15.

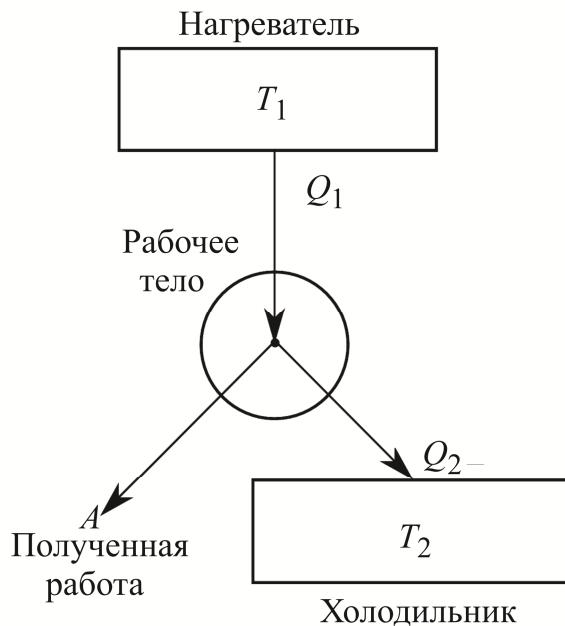


Рис. 15. Схема действия тепловой машины

Обратимость цикла Карно позволяет провести его в обратном направлении по отношению к рассмотренному. Такой обратный цикл Карно явля-

ется идеальной *холодильной машиной*. При обратном цикле Карно внешние силы совершают над газом положительную работу  $A'$ , равную работе  $A$ , совершенной газом при прямом цикле.

При этом от холодильника будет получено количество тепла  $Q_2$ , которое в силу (15.1) и (15.2) может быть представлено в виде

$$Q_2 = \frac{1-\eta}{\eta} A. \quad (15.3)$$

Нагревателю будет передано количество тепла

$$Q_1 = A/\eta. \quad (15.4)$$

Схема действия обратного цикла Карно представлена на рис. 16.

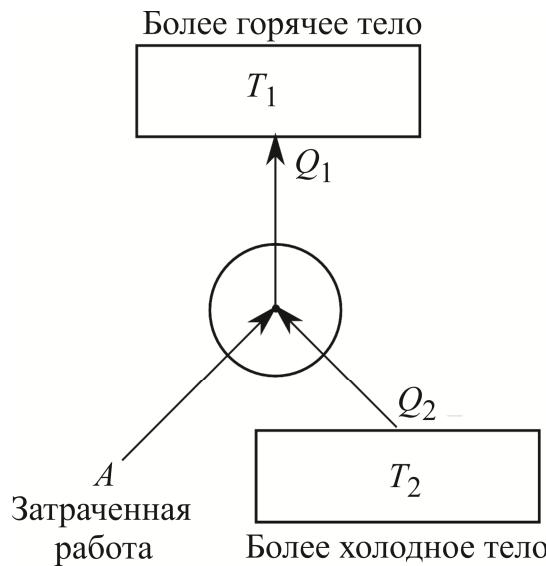


Рис. 16. Схема действия холодильной машины

Из (12.4) и (14.8) получаем:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1}; \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \quad (15.5)$$

Ранее было условлено количество тепла, переданного рабочему веществу нагревателем, обозначать  $Q_1$ , а переданного рабочему веществу холодильником – через  $Q_2$ . Изменим теперь обозначения и будем символом  $Q$  (без знака) обозначать количество тепла, переданного рабочему веществу как нагревателем, так и холодильником.

Тогда, если  $Q_2$  означает количество тепла, переданного рабочему веществу холодильником, то  $Q_2 < 0$ , при таком обозначении (15.5) должно быть переписано в виде [3]:

$$\frac{Q_1}{-Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (15.6)$$

При этом имеем

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (15.7)$$

Величину  $Q/T$  принято называть приведенным количеством тепла. Физическое содержание уравнения (15.7) состоит в следующем: при (обратимом) цикле Карно сумма приведенных количеств тепла равна нулю.

Итак, уравнение (15.7) формулируется: при обратимом цикле Карно сумма приведенных количеств тепла равна нулю.

Можно показать [3], что КПД удовлетворяет соотношению

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (15.8)$$

при этом знак равенства соответствует обратимому циклу Карно, а для любого цикла Карно имеем неравенство

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0, \quad (15.9)$$

которое называется *неравенством Клаузиуса*.

Таким образом, для любого цикла Карно сумма приведенных количеств тепла есть величина неположительная.

Из формулы (15.8) следует также, что КПД тепловой машины (левая часть (15.8)) не может превосходить КПД идеальной машины, работающей по циклу Карно (с теми же самыми температурами нагревателя и холодильника) (см. правую часть формулы (15.8)). Это утверждение составляет содержание одной из теорем, доказанных Карно.

Можно обобщить неравенство Клаузиуса на любой круговой (обратимый) процесс (рис. 17). Такой процесс может быть разбит приближенно на бесконечное множество бесконечно узких элементарных циклов Карно. При осуществлении всех этих циклов Карно части каждой из адиабат, которые проходятся дважды, но в противоположных направлениях, выпадают. При этом остаются изотермы и краевые участки адиабат, образующие в итоге замкнутую ломаную линию. Каждый из элементарных циклов реализуется между нагревателем с соответствующей температурой  $T_i$ , от которого рабочее тело получает количество теп-

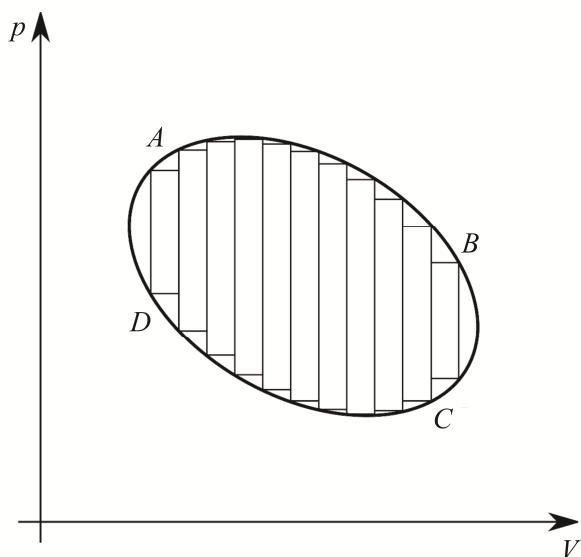


Рис. 17. Любой замкнутый круговой процесс может быть разбит на элементарные циклы Карно

ла  $\Delta Q_i$ , и холодильником температуры  $T_k$ , которому оно отдает тепло  $\Delta Q_k$ .

Запишем неравенство Клаузиуса для выбранного элементарного цикла (отметим, что в этом случае обозначаем количество тепла  $\Delta Q$ ):

$$\frac{\Delta Q_i}{T_i} + \frac{\Delta Q_k}{T_k} \leq 0, \quad (15.10)$$

где знак равенства имеет место при обратимом протекании элементарного цикла.

Суммируя уравнения (15.10) для всех элементарных циклов, получаем

$$\sum \frac{\Delta Q}{T} \leq 0, \quad (15.11)$$

откуда следует, что для всякого кругового процесса сумма приведенных количеств тепла есть величина неположительная; для обратимых процессов она равна 0.

Совершая бесконечно узкие циклы, из (15.11) следует для обратимых процессов:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (15.12)$$

где кружок указывает на то, что интегрирование распространяется на весь обратимый круговой процесс. В уравнении (15.12)  $\delta Q$  выражается через независимые переменные и их дифференциалы. Можно выбрать  $p$ ,  $V$ ,  $T$  в качестве независимых переменных.

В случае необратимого процесса сумма, фигурирующая в уравнении (15.11), не может быть заменена контурным интегралом потому, что на необратимых участках переменные  $p$  и  $T$  не имеют определенных значений.

В случае обратимого процесса сумма приведенных теплот, сообщаемых телу, не зависит от формы пути, по которому процесс был осуществлен.

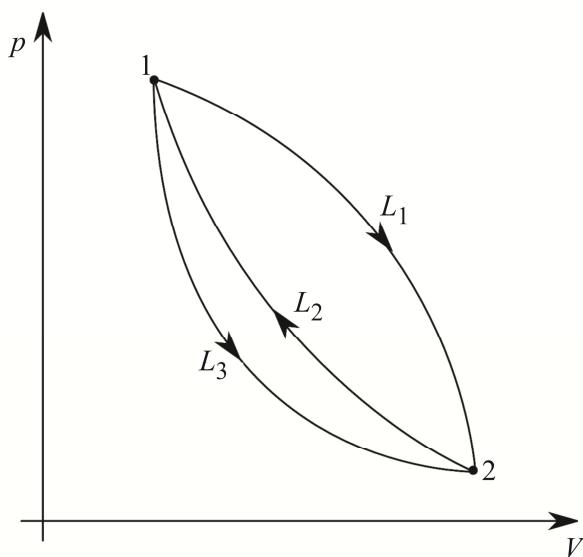


Рис. 18. Различные траектории перехода из состояния 1 в состояние 2

Доказать это утверждение можно, например с использованием соответствующих математических теорем, а также с помощью следующего рассуждения.

Некоторая система (рис. 18) переходит из состояния 1 в состояние 2 по одному из возможных путей 1  $L_1$  2. Дополним этот путь до замкнутого цикла, выбрав обратный путь 2  $L_2$  1. Введем обозначение для суммы приведенных теплот на пути

1  $L_1$  2 через  $P$ , а для суммы приведенных теплот на пути 2  $L_2$  1 через  $Z$ .

В силу условия (15.12) имеем (считая процесс обратимым):

$$P+Z=0. \quad (15.13)$$

Введем в рассмотрение еще один путь перехода из 1 в 2, представленный кривой 1  $L_3$  2.

Сумму приведенных теплот на этом участке пути обозначим  $P_1$ , тогда при рассмотрении кругового процесса 1  $L_3$  2  $L_2$  1 получим

$$P_1+Z=0. \quad (15.14)$$

Из сравнения (15.13) и (15.14) получаем

$$P=P_1, \quad (15.15)$$

откуда следует, что суммы приведенных количеств тепла на траекториях 1  $L_1$  2 и 1  $L_3$  2 одинаковы; то же самое можно сказать относительно любых других путей, идущих из 1 в 2.

Можно сделать вывод о том, что

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

который представляет сумму приведенных количеств тепла (для обратимого перехода) от 1 к 2, не зависит от *пути* перехода, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

Следовательно, можно сделать вывод, что существует такая величина  $S$ , характеризующая состояние системы, которая имеет в состоянии 1 значение  $S_1$ , а в состоянии 2 значение  $S_2$ , такие, что их разность

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (15.16)$$

т. е. равняется сумме приведенных теплот для любого обратимого процесса, связывающего состояния 1 и 2.

Указанная разность  $S_2 - S_1$  определяет разность физической величины  $S$ , которая является функцией состояния. Эта физическая величина называется *энтропией*.

Рассмотренный выше метод позволяет определить только разность энтропий двух состояний 2 и 1 (но не позволяет определить абсолютное значение энтропии).

Докажем, что при совершении кругового обратимого процесса энтропия не меняется. Действительно, пусть некоторая замкнутая система, начиная из состояния 1, испытывает обратимый круговой процесс 1 2 1. Тогда можно написать уравнение (15.16).

Обозначая энтропию в состоянии 1 *после* возвращения в него системы по завершении всего цикла через  $S'_1$ , имеем

$$S'_1 - S_2 = \int_2^1 \frac{\delta Q}{T}. \quad (15.17)$$

По условию (15.12) для обратимого процесса

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (15.18)$$

на основании чего

$$S_2 - S_1 = - (S'_1 - S_2), \quad (15.19)$$

откуда следует

$$S'_1 - S_1 = 0, \quad (15.20)$$

что и доказывает наше утверждение.

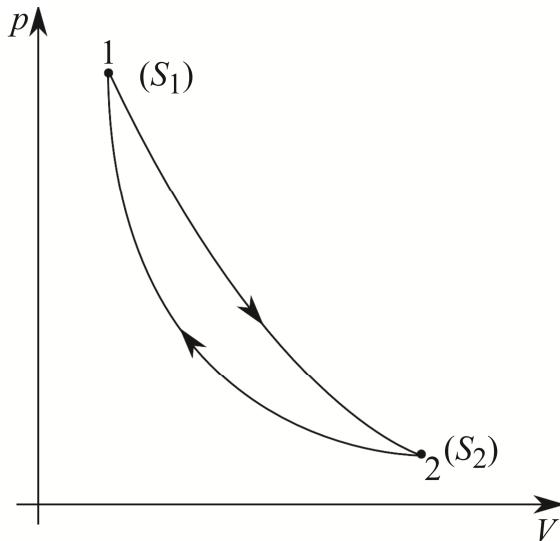


Рис. 19. В круговом обратимом процессе энтропия не меняется

Рассмотрим переход из некоторого состояния 1 в другое состояние 2 по необратимому пути, который условно изображается кривой 1 L<sub>1</sub> 2 (рис. 20), затем вернем систему из 2 в 1, используя для этого обратимый путь 2 L<sub>2</sub> 1 так, что в целом круговой процесс 1 L<sub>1</sub> 2 L<sub>2</sub> 1 является необратимым (так как одна его часть является необратимой), поэтому можем записать:

$$\sum_{1L_12 \text{ необр}} \frac{\Delta Q}{T} + \int_{2L_21 \text{ обр}} \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (15.21)$$

На основании (15.16) можно записать

$$\int_{2L_21 \text{ обр}} \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2,$$

поэтому

$$\sum_{1L_12 \text{ необр}} \frac{\Delta Q}{T} + (S_1 - S_2) \leq 0. \quad (15.22)$$

При этом

$$S_2 - S_1 \geq \sum \frac{\Delta Q}{T}. \quad (15.23)$$

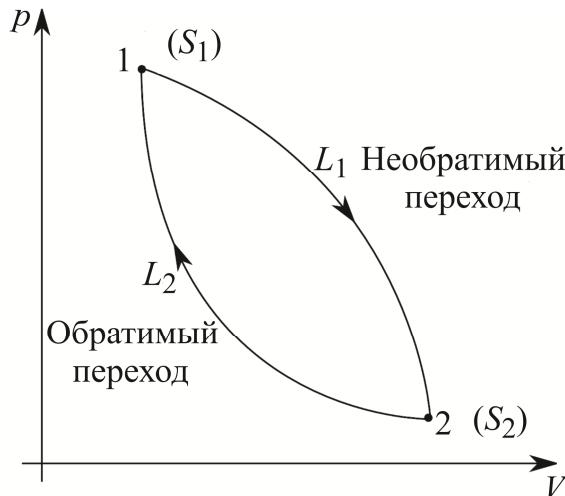


Рис. 20. Обратимый и необратимый переходы между состояниями 1 и 2

Если система является изолированной, то в целом она не получает и не отдает тепла, поэтому все  $\Delta Q = 0$ . В этом случае и правая часть уравнения (15.23) равна 0. Поэтому можно сделать вывод, что *в изолированной системе протекают только такие процессы, при которых энтропия системы не уменьшается (приращение энтропии  $S_2 - S_1$  есть неотрицательное число)*.

Далее, можно сказать, что если в изолированной системе протекает процесс, при котором  $S_2 = S_1$  (т. е. энтропия остается неизменной), то этот процесс обратим (т. е. он может протечь и в обратном направлении). Если при протекании процесса энтропия увеличилась, то обратный процесс представляется невозможным, т. е. процесс является необратимым. Можно сделать вывод о том, что *если в изолированной системе протекает необратимый процесс, то при его протекании энтропия (системы) увеличивается*.

Ранее отмечали, что при протекании необратимых процессов два возможных направления их развития (протекания) оказываются неравноправными: в направлении, названном «положительным», процесс может развиваться (протекать) сам по себе, а в направлении, которое мы назвали «отрицательным», процесс сам по себе не развивается. Следует отметить, что до настоящего времени мы не имели критерия, позволяющего ответить на вопрос о том, в каком конкретно направлении данный процесс будет развиваться.

Теперь, когда введено понятие энтропии, имеем ответ: *в замкнутой системе процессы развиваются в направлении возрастания энтропии. При*

этом в частном случае, когда все процессы в системе являются обратимыми, энтропия в системе не изменяется. Это закон возрастания энтропии.

В случае необратимых процессов система переходит [3] из состояний менее вероятных в состояния более вероятные. Поэтому естественно ожидать, что энтропия (которая, как было показано выше, определяет направление развития необратимых процессов) также связана с вероятностью.

*Впервые Больцман показал, что энтропия пропорциональна логарифму вероятности*

$$S = k \ln w, \quad (15.24)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана (см. уравнение (3.3)),  $w$  – вероятность данного состояния.

Резюмируя, можно сказать, что II начало термодинамики и закон возрастания энтропии позволяют судить о направлении процессов, которые могут происходить в природе.

Поскольку

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

определяет лишь изменение энтропии, то энтропия некоторого состояния определяется только с точностью до аддитивной постоянной

$$S_1 = \int_0^1 \frac{\delta Q}{T} + S_0, \quad (15.25)$$

при этом

$$\int_0^1 \frac{\delta Q}{T}$$

вычисляется (по обратимому пути) из начального состояния в заданное состояние 1.

Из уравнения (15.25) получаем выражение

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (15.26)$$

определяющее полный дифференциал энтропии.

## Д1. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

[Дополнение к разд. 2 и 13; 3, с. 95–98]

Пусть в результате некоторого процесса система переходит из состояния 1 в состояние 2. Если хотя бы одним способом можно вернуть ее в первоначальное состояние 1 (без изменений в других телах), то указанный процесс называется *обратимым*. В противном случае процесс называется *необратимым*.

1. Например, переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому (при тепловом контакте двух тел) является необратимым процессом. Это вытекает из постулата Клаузиуса: «Теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому» (под теплотой понимается внутренняя энергия тела). Этот постулат означает, что невозможно *каким бы то ни было способом* забрать теплоту у менее нагретого тела и целиком передать ее более нагретому телу так, чтобы больше не произошло никаких изменений.

2. Процесс получения теплоты путем трения также является необратимым. Эта необратимость связана с формулировкой Томаса-Планка (разд. 14). Необратимым является такой процесс, обратный которому [3, с. 239–240] может протекать лишь как одно из звеньев более сложного процесса.

Таким образом, для необратимых процессов существенно *направление их протекания*. В одном направлении, которое мы будем называть «положительным», они протекают «сами собою», т. е. они могут быть **единственным** процессом, происходящим в замкнутой системе. В другом направлении, которое мы будем называть «отрицательным», они могут протекать лишь в сопровождении какого-либо другого «положительного» процесса. Так, работа переходит в тепло «сама собою» повсюду и постоянно. Во всех процессах, при которых фигурируют силы трения или имеют место неупругие взаимодействия между телами, за счет совершенной работы возникает теплота. Переход же теплоты в работу наблюдается только как часть более сложного процесса. При совершении цикла Карно или другого, сходного с ним цикла, превращение тепла в работу сопровождается «положительным» процессом переноса тепла от горячего тела (нагревателя) к более холодному (холодильнику).

**Задание.** Приведите пример обратимого и необратимого процессов.

На рис. 21 и 22 изображены два различных процесса. Какой из них является обратимым, а какой необратимым? Трение отсутствует и в том и в другом случаях.

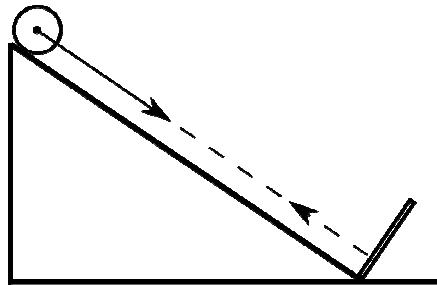


Рис. 21. Обратимый процесс

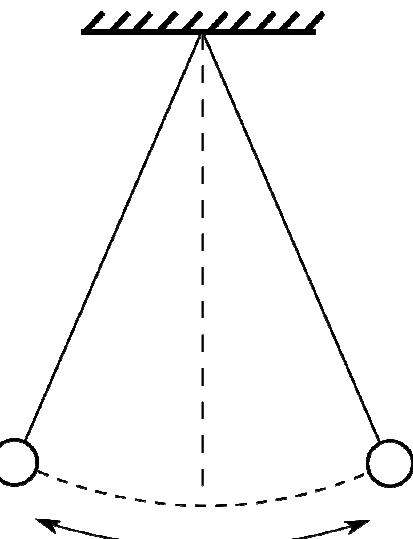


Рис. 22. Пример обратимого процесса

## Д2. УСЛОВИЯ НЕЗАВИСИМОСТИ КРИВОЛИНЕЙНОГО ИНТЕГРАЛА ОТ ПУТИ ИНТЕГРИРОВАНИЯ

[Дополнение к разд. 2 и 13; 3, с. 95–98]

*Теорема.* Пусть функции  $P(x, y)$  и  $Q(x, y)$  определены и непрерывны вместе со своими частными производными  $\frac{\partial P}{\partial y}$  и  $\frac{\partial Q}{\partial x}$  в некоторой односвязной области  $G$ . Тогда следующие четыре условия эквивалентны, т. е. выполнение любого из них влечет за собой выполнение остальных трех.

1. Для любой замкнутой кусочно-гладкой кривой  $L$ , расположенной в  $G$ :

$$\iint_L Pdx + Qdy = 0. \quad (\text{Д2.1})$$

2. Для любых двух точек  $A$  и  $B$  в области  $G$  значение интеграла

$$\int_{AB} Pdx + Qdy \quad (\text{Д2.2})$$

не зависит от выбора пути интегрирования, целиком лежащем в  $G$ .

3. Выражение  $Pdx + Qdy$  представляет собой полный дифференциал некоторой функции, определенной в области  $G$ .

Иными словами, существует такая функция  $F(x, y)$ , определенная в  $G$ , что

$$dF = Pdx + Qdy. \quad (\text{Д2.3})$$

4. В области  $G$  всюду

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}. \quad (\text{Д2.4})$$

## Д3. ТЕОРЕМА НЕРНСТА. III НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

[Дополнение к разд. 15; 2; 5]

В задачах, которые обсуждались выше, можно определить только изменение энтропии (15.25). При этом значение энтропии могло быть определено только с точностью до аддитивной постоянной. Для того чтобы вычислить абсолютную величину энтропии, надо знать ее значение для какой-нибудь одной температуры. Одно значение энтропии определяется теоремой, высказанной Нернстом. Эта теорема и называется поэтому теоремой Нернста, или III началом термодинамики.

*Согласно этой теореме энтропия любого вещества при  $T=0$  равна 0.*

Рассмотрим процесс нагревания одного киломоля какого-то вещества при постоянном давлении, начиная с  $T=0$ .

Чтобы повысить его температуру на  $dT$ , необходимо сообщить количество тепла, равное

$$\delta Q = C_p \cdot dT. \quad (\text{Д3.1})$$

При этом энтропия вещества увеличится на

$$dS = \frac{C_p dT}{T}. \quad (\text{Д3.2})$$

Тогда интеграл вида

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}, \quad (\text{Д3.3})$$

вычисленный (при  $p=\text{const}$ ) в пределах от 0 до  $T$  даст значение энтропии 1 киломоля этого вещества при температуре  $T$ :

$$S = \int_0^T \frac{C_p \cdot dT}{T}. \quad (\text{Д3.4})$$

Известно, что  $C_p$  при низких температурах не является постоянной: она зависит от  $T$ . Поэтому интеграл (Д3.4) можно вычислить, если известна функция  $C_p(T)$  вплоть до очень низких температур.

## КОМПЛЕКТ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ С РЕШЕНИЯМИ

**Задача 1.** Определите удельные теплоемкости  $c_p$  и  $c_v$  некоторого 3-атомного газа, если известно, что этот газ при нормальных условиях, имеет удельный объем  $v = 0,7 \frac{m^3}{kg}$ .

<p>Дано:</p> $v = \frac{V}{m} = 0,7 \frac{m^3}{kg} = \frac{1}{\rho}$ $T = 273^{\circ}K$ $p = 1,013 \times 10^5 \frac{N}{m^2}$ $i=6 \text{ (см. табл. 1)}$	<p>Решение:</p> <p>Из уравнения Клапейрона–Менделеева</p> $R = 8,31 \times 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}. \quad pV = \frac{m}{\mu} RT, \text{ имеем}$
---	--

$$c_p = ? \quad c_v = ?$$

$$p\mu = \frac{m}{V} RT, \quad (3.1.1)$$

$$\text{и } p\mu = \rho RT, \quad (3.1.2)$$

$$\text{откуда } \mu = \frac{\rho}{p} RT, \quad (3.1.3)$$

$$\text{где } \rho = \frac{m}{V}.$$

$$\text{Удельная теплоемкость при постоянном объеме } c_v = \frac{i}{2} \frac{pV}{T};$$

$$c_v = 769 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}};$$

$$c_p = c_v + \frac{R}{\mu} = c_v + \frac{p}{\rho T} = 1025 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}.$$

$$\text{Ответ: } c_v = 769 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}; \quad c_p = 1025 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}.$$

**Задача 2.** Используя закон Дюлонга–Пти, определите удельную теплоемкость натрия.

<p>Дано:</p> $\mu_{Na} = 23 \frac{\text{эрг}}{\text{град}}$	<p>Решение:</p>
---	-----------------

$$c_{Na} = ?$$

Согласно закону Дюлонга–Пти *молярная теплоемкость*  $c_{Na}$  химически простых тел в кристаллическом состоянии (одинакова) и равна  $3R$ , поэтому имеем:

$$c_{Na} = \frac{C_{Na}}{\mu_{Na}} = \frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^3}{23} = 1084 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}. \quad (3.2.1)$$

$$\text{Ответ: } c_{Na} = 1084 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}.$$

**Задача 3.** В закрытом сосуде вместимостью 20 л находятся водород и гелий массой 12 г. Определить давление и молекулярную массу газовой смеси в сосуде, если температура смеси  $T=300$  К. Считать, что

$$m_{H_2} = m_{He} = 6 \times 10^{-3} \text{ кг} = \frac{m}{2}.$$

<p>Дано:</p> <p><math>V = 20 \text{ л} = 2 \times 10^{-2} \text{ м}^3</math></p> <p><math>\mu_1 = 2 \text{ кг/кмоль}</math></p> <p><math>T = 300 \text{ К}</math></p> <p><math>\mu_2 = 4 \text{ кг/кмоль}</math></p>
<p><math>p = ? \text{ кПа}</math></p> <p><math>\mu_{\text{смеси}} = ? \text{ кг/кмоль}</math></p>

Решение:  
Молекулярная масса смеси определяется из условия:

$$pV = \frac{m}{\mu_{\text{смеси}}} \cdot RT, \quad (3.3.1)$$

$$\mu_{\text{смеси}} = \frac{mRT}{pV}, \quad (3.3.2)$$

$$p_1V = \frac{m_1}{\mu_1} \cdot RT, \quad (3.3.3)$$

$$p_2V = \frac{m_2}{\mu_2} \cdot RT. \quad (3.3.4)$$

Складывая два последних уравнения, получаем (учитывая закон Дальтона  $p = p_1 + p_2$ ):

$$pV = \left( \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right) RT. \quad (3.3.5)$$

Из уравнений (3.3.1) и (3.3.5) получаем:

$$\frac{m}{\mu_{\text{смеси}}} = \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2}, \quad (3.3.6)$$

где  $m = m_1 + m_2$ ;

а также уравнение для  $\mu_{\text{смеси}}$

$$\frac{m}{\mu_{\text{смеси}}} = \frac{\frac{m_1 + m_2}{m_1 + m_2}}{\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2}}, \quad (3.3.7)$$

откуда получаем

$$\mu_{\text{смеси}} = 2,66 \text{ кг/кмоль} \quad (3.3.8)$$

и

$$p = \frac{mRT}{\mu_{\text{смеси}}V} = 5,62 \cdot 10^5 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}.$$

Ответ:  $p = 5,62 \cdot 10^5 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$ ;  $\mu_{\text{смеси}} = 2,66 \text{ кг/кмоль}$ .

**Задача 4.** Двухатомный газ, расширяясь изобарически, совершил работу, равную 156,8 Дж. Определить количество тепла, подведенного к газу.

Дано: $A=156,8 \text{ Дж}$ $i=5$ $p=\text{const}$ $\underline{Q=?}$	Решение: В силу I начала термодинамики (5.1) $Q = \Delta U + A. \quad (3.4.1)$ <p>Для изобарического процесса имеем:</p> $Q = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R \cdot \Delta T + p \Delta V. \quad (3.4.2)$
---	---

Из уравнения Менделеева–Клапейрона следует, что при  $p = \text{const}$

$$p \Delta V = \frac{m}{\mu} R \cdot \Delta T = A. \quad (3.4.3)$$

В результате при  $i=5$  имеем

$$Q = \frac{i}{2} A + A = \frac{i+2}{2} A = 3,5 A \cong 550 \text{ Дж.}$$

Ответ:  $Q \cong 550 \text{ Дж.}$

**Задача 5.** Азот, масса которого равна 0,01 кг, изотермически расширяется при  $T_1=290 \text{ К}$ , совершая при этом работу  $A=860 \text{ Дж}$ . Определить величину отношения  $\frac{p_1}{p_2}$ .

Дано: $\mu = 28 \text{ э}\ddot{\text{а}}/\text{к}\ddot{\text{е}}\text{моль}$ $i=5$ $T_1=290 \text{ К}$ $A=860 \text{ Дж}$ $m=0,01 \text{ кг}$ $\underline{\frac{p_1}{p_2}=?}$	Решение: Работа, совершаемая газом при изотермическом расширении (8.3): $A = \frac{m}{\mu} R T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.5.1)$ <p>В силу уравнения Бойля–Мариотта:</p> $A = \frac{m}{\mu} R T_1 \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (3.5.2)$
---	---

Из уравнения (3.5.2) получаем

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{A}{\frac{m}{\mu} R T_1} = \frac{860}{\frac{0,01}{28} \cdot 8,31 \times 10^3 \cdot 290} \cong 1,$$

$$R = 8,31 \times 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}, \quad \frac{p_1}{p_2} = 2,72.$$

Ответ: Давление уменьшается в  $\sim 2,72$  раза.

**Задача 6.** Кислород массой 0,01 кг находится в сосуде, давление равно  $p = 3 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ , а температура  $T_1 = 283 \text{ К}$ . Газ нагревается при  $p = \text{const}$ , после чего он занимает объем  $V_2 = 10^{-2} \text{ м}^3$ . Убедитесь, что при протекании указанного процесса выполняется I начало термодинамики.

Дано:

$$\begin{aligned} m &= 0,01 \text{ кг} \\ p &= 3 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2 \\ p &= \text{const} \\ \mu_1 &= 32 \text{ к} \\ T_1 &= 283 \text{ К} \\ V_2 &= 10^{-2} \text{ м}^3 \\ i &= 5 \end{aligned}$$

Решение:

Первое начало термодинамики определяется уравнением (5.1):

$$Q = \Delta U + A. \quad (3.6.1)$$

Вычислим три компоненты  $Q, \Delta U, A$ , образующие это уравнение:

$$A = p \cdot \Delta V, \quad (3.6.2)$$

$$\Delta U = \frac{i}{2} p \cdot \Delta V, \quad (3.6.3)$$

$$\text{где} \quad \Delta V = V_2 - V_1. \quad (3.6.3a)$$

Находя  $V_1$  из уравнения Клапейрона–Менделеева

$$pV_1 = \frac{m}{\mu} RT_1, \quad (3.6.4)$$

вычисляем  $A$  по формуле (3.6.2):

$$A = 2,26 \times 10^3 \text{ Дж} \quad (3.6.5)$$

и  $\Delta U$  по формуле (3.6.3):

$$\Delta U = 5,66 \times 10^3 \text{ Дж}. \quad (3.6.6)$$

Применяя уравнение Клапейрона к состоянию 2

$$pV_2 = \frac{m}{\mu} RT_2, \quad (3.6.7)$$

находим  $T_2, \Delta T = T_2 - T_1$  и вычисляем

$$Q = \frac{m}{\mu} C_p \cdot \Delta T, \quad (3.6.8)$$

$$\text{где} \quad C_p = \frac{i+2}{2} R. \quad (3.6.9)$$

Выполняя расчет по формуле (3.6.9), получаем

$$Q = 7,92 \times 10^3 \text{ Дж}. \quad (3.6.10)$$

Сравнивая результаты (3.6.5), (3.6.6) и (3.6.10), получаем

$$(2,26 \times 10^3 + 5,66 \times 10^3) \text{ Дж} = 7,92 \times 10^3 \text{ Дж}, \quad (3.6.11)$$

т. е. I начало термодинамики выполняется, как и следовало ожидать.

**Задача 7.** Какое количество молекул содержится в 1 л воздуха при температуре 27°C и давлении 1 атм.

Дано: $V=1$ л $p=1$ атм $T=300$ К <hr/> $N_1=?$	Решение: Уравнение (3.2) можно записать в следующей форме: $pV = \frac{m}{\mu} N_A kT, \quad (3.7.1)$ <p>где <math>N_A</math> – число Авогадро; <math>k</math> – постоянная Больцмана,  <math>k = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}</math>;</p> <p><math>\frac{m}{\mu} N_A</math> – полное число частиц (молекул) в объеме <math>V</math>, обозначим ее</p>
---	---

$$N_1 = \frac{pV}{kT}. \quad (3.7.2)$$

Подставляя данные задачи, получаем  $N_1 = 2,38 \times 10^{22}$ .

Ответ:  $N_1 = 2,38 \times 10^{22}$ .

**Задача 8.** Покажите, что наряду со значением  $R$ , приведенном в разд. 3, можно использовать также значение, равное

$$R = 0,0820 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{град}}. \quad (3.8.1)$$

Это значение  $R$  удобно использовать при проведении некоторых практических расчетов (имейте в виду, что в знаменателе последней формулы стоит «моль», но не «киломоль»).

**Задача 9.** Идеальная тепловая машина, основанная на цикле Карно, за каждый цикл от нагревателя получает количество тепла  $Q_1=2514$  Дж. Температура нагревателя  $T_1=400$  К, температура холодильника  $T_2=300$  К. Найти работу, совершающую за один цикл, и  $Q_2$  – количество тепла, отдаваемое холодильнику.

Дано: $Q_1=2514$ Дж $T_1=400$ К $T_2=300$ К <hr/> $A=?$ $Q_2=?$	Решение: Из формул (12.4) и (14.8) имеем $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (3.9.1)$ <p>а также находим</p> $\eta = \frac{400 - 300}{400} = 25\%. \quad (3.9.2)$
---	--

Количество тепла  $Q_2$ , отдаваемое холодильнику:

$$Q_2 = Q_1 - \eta Q_1 = (1 - \eta) Q_1 = 2514 \cdot 0,75 \text{ кДж} = 1886 \text{ кДж}. \quad (3.9.2)$$

Работа, совершенная за один цикл:

$$A = Q_1 - Q_2 = 2514 \text{ Дж} - 1886 \text{ Дж} = 628 \text{ Дж}.$$

Ответ:  $Q_2 = 1886 \text{ Дж}$ ;  $A = 628 \text{ Дж}$ .

**Задача 10.** Определить, на сколько изменилась энтропия массы воды  $m=0,1 \text{ кг}$  при ее охлаждении от  $T_1=293 \text{ К}$  до  $T_2=273 \text{ К}$ .

Дано:

$$m=0,1 \text{ кг}$$

$$c = 4190 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$$

$$T_1=293 \text{ К}$$

$$T_2=273 \text{ К}$$

$$S_2 - S_1 = ?$$

Решение:

В силу формулы (15.16) находим изменение энтропии

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.10.1)$$

Считая, что охлаждение происходит при неизменном объеме, имеем для элементарного этапа:

$$\delta Q = cm \cdot dT, \quad (3.10.2)$$

при этом  $c$  – удельная теплоемкость воды, а  $m$  – ее масса.

Считая, что теплоемкость воды не меняется в процессе охлаждения, получаем:

$$S_2 - S_1 = mc \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = cm \ln T \Big|_{T_1}^{T_2} = cm \ln \frac{T_2}{T_1} = 4190 \cdot 0,1 \cdot \ln \frac{273}{293} = -419 \cdot \ln 0,932 = -29,3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$$

Ответ:  $S_2 - S_1 = -29,3 \text{ Дж/кг·град}$ .

**Задача 11.** На рис. 22 представлен цикл, в соответствии с которым над некоторой массой идеального газа совершается работа. Определите, во сколько раз максимальный объем газа в этом цикле  $V_{\max}$  отличается от минимального объема  $V_{\min}$ . Объемы, соответствующие состояниям  $A, B, C, D$ , обозначены соответственно  $V_A, V_B, V_C$  и  $V_D$ .

Уравнения состояния газа, соответствующие точкам  $A, B, C$  и  $D$ , имеют вид соответственно:

$$p_1 V_A = \frac{m}{\mu} R \cdot T_1, \quad (3.11.1)$$

$$2p_1 V_B = \frac{m}{\mu} R \cdot T_1, \quad (3.11.2)$$

$$2p_1 V_C = \frac{m}{\mu} R \cdot 2T_1, \quad (3.11.3)$$

$$p_1 V_D = \frac{m}{\mu} R \cdot 2T_1. \quad (3.11.4)$$

Из этих уравнений следует:

$$V_D = 2V_A = 2V_C = 4V_B, \quad (3.11.5)$$

откуда видно, что газ имеет максимальный объем  $V_{\max}$  в состоянии  $D$ , а минимальный  $V_{\min}$  – в состоянии  $B$ , при этом получаем

$$\frac{V_{\max}}{V_{\min}} = 4. \quad (3.11.6)$$

**Задача 12.** Найти изменение энтропии 0,560 кг азота ( $N_2$ ) при его изотермическом расширении так, что  $\frac{V_2}{V_1} = 5$ .

Дано:

$$m=0,560 \text{ кг}$$

$$\mu = 28 \text{ кг/моль}$$

$$T=\text{const}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = 5$$

$$S_2 - S_1 = ?$$

Решение:

Для изотермического процесса I начало термодинамики

$$\delta Q = pdV = \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V}. \quad (3.12.1)$$

Изменение энтропии в этом случае вычисляется так:

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{0,560}{28} 8,31 \times 10^3 \ln 5 \frac{\text{Дж}}{\text{град}} = 268 \frac{\text{Дж}}{\text{град}}.$$

Ответ:  $S_2 - S_1 = 268 \text{ Дж/град.}$

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Савельев, И. В.* Курс общей физики. Т. 1 / И. В. Савельев. – М. : Наука, 1977.
2. *Сивухин, Д. В.* Общий курс физики. Т. 2 / Д. В. Сивухин. – М. : Наука, 1990.
3. *Фриш, С. Э.* Курс общей физики. Т. 1 / С. Э. Фриш, А. В. Тиморева. – М. : Государственное изд-во технико-теоретической литературы, 1955.
4. *Смородинский, Я. А.* Температура (библиотечка «Квант». Вып. 12) / Я. А. Смородинский. – М.: Наука, 1981.
5. *Бутиков, Е. И.* Физика. Т. 1 / Е. И. Бутиков, А. А. Быков, А. С. Кондратьев. – М. : Наука, 1978.
6. *Габруннер, Г. М.* Методические указания к решению задач по разделам «Термодинамика» и «Статистическая физика» / Г. М. Габруннер, А. М. Ковнацкий, И. Я. Котляр. – СПб., 2001.
7. *Манида С. Н.* Физика. Решение задач повышенной сложности / С. Н. Манида ; СПбГУ. – СПб., 2003.

*Лев Николаевич Савушкин  
Георгий Николаевич Фурсей*

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА  
И ТЕРМОДИНАМИКА**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

Редактор *Л.А. Медведева*  
Верстка *М.Ю. Кусова*

План 2012 г., п. 162  
Подписано к печати 20.02.2012  
Объем 3,75 усл. печ. л. Тираж 300 экз. Заказ 144  
Издательство СПбГУТ. 191186 СПб., наб. р. Мойки, 61  
Отпечатано в СПбГУТ

***Л.Н. Савушкин, Г.Н. Фурсей***

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА  
И ТЕРМОДИНАМИКА**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
2012**