



курс **В.Ф. Ноздрев**
термодинамики

В. Ф. НОЗДРЕВ

к у р с термодинамики

Издание 2-е,
исправленное

*Утверждено
Министерством просвещения РСФСР
в качестве учебного пособия для педагогических институтов*

издательство «просвещение» москва
1 9 6 7

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ. Второе издание «Курса термодинамики» подверглось небольшим изменениям:

во введении уточнены некоторые исходные представления и понятия термодинамики;

в первой главе (Уравнения состояния) даны некоторые дополнения с учетом современного состояния теории реальных газов и жидкостей;

из второй главы исключен весь материал, относящийся к понятию тепловой энергии.

Автор

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ. Настоящий курс термодинамики возник на основе лекций, читавшихся автором в течение ряда лет студентам физической специальности в Московском областном педагогическом институте им. Н. К. Крупской. При создании курса учитывались также и некоторые разделы по технической термодинамике, прочитанные автором для студентов теплофизической специальности Московского университета.

Излагая основные положения термодинамики и ее методы, автор обращал особое внимание на приложение их к решению практических задач.

С этой целью с термодинамической точки зрения рассматриваются процессы, происходящие в двигателях внутреннего сгорания и реактивных двигателях, явления в гальванических элементах, вопросы теплоемкости, поверхностного натяжения, поведение вещества при низких температурах и т. п.

Уяснение студентами неисчерпаемых возможностей использования методов термодинамики при изучении различных физических явлений и в практике особенно необходимо в свете задач политехнической подготовки будущих учителей. Наличие значительного количества упражнений и задач поможет пользующимся данным пособием получить ясное представление о конкретном применении изучаемой науки.

Основываясь в изложении на трех началах термодинамики, как опытных законах, т. е. излагая феноменологическую термодинамику, автор, однако, иногда обращается к рассмотрению внутреннего молекулярного строения тел. Это имеет место главным образом в тех случаях, когда подобное рассмотрение естественно объясняет макроскопические закономерности.

Значительное место в учебнике отводится новым разделам термодинамики, например принципу термодинамического подобия, обобщенным критическим явлениям и т. д.

Нам казалось также вполне закономерным и естественным освещать основные методологические вопросы термодинамики по мере необходимости, в органической связи с основным содержанием курса.

Читатель, желающий углубить свои знания по отдельным вопросам, затронутым в курсе, может обратиться к спискам рекомендованной литературы, которые даны в конце каждой главы. Одновременно в общем списке литературы указывается ряд фундаментальных курсов с широким охватом вопросов излагаемой науки.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность ассистентам Л. С. Яшиной, А. А. Глинскому, Г. Д. Тарантовой за большую помощь, оказанную мне при подготовке книги к изданию.

Выражаю признательность профессорам М. П. Вукаловичу, П. С. Кудрявцеву и Г. М. Бартневу за внимательный просмотр рукописи и ценные замечания.

Автор

ЛИТЕРАТУРА

(Ко всему курсу)

1. ВАН-ДЕР-ВААЛЬС,
Термостатика, ч. I, II, Госхимиздат, 1936.
2. А. Б. МЛОДЗЕЕВСКИЙ,
Термодинамика, Учпедгиз, 1948.
3. П. С. ЭПШТЕЙН,
Курс термодинамики, ОГИЗ Гостехиздат, 1948.
4. М. А. ЛЕОНТОВИЧ,
Введение в термодинамику, ГИТТЛ, 1952.
5. В. Е. МИКРЮКОВ,
Курс термодинамики, Учпедгиз, 1956.
6. К. ШЕФЕР,
Теория теплоты, ч. I, Гостехиздат, 1939.
7. А. Г. САМОЙЛОВИЧ,
Термодинамика и статистическая физика, Гостехиздат, 1955.
8. М. П. ВУКАЛОВИЧ и И. И. НОВИКОВ,
Техническая термодинамика, Госэнергоиздат, 1952.
9. И. П. БАЗАРОВ,
Термодинамика, ГИФМЛ, М., 1961.

Предмет и метод термодинамики. Некоторые исходные представления и понятия

Предмет термодинамики. Исторически термодинамика возникла как наука, изучающая переход теплоты в механическую работу, что диктовалось прежде всего необходимостью дать теоретические основы работы тепловых машин.

Современная термодинамика — это наука, изучающая взаимную связь между различными видами энергии и влияние этой связи на свойства физических тел. Таким образом, особенностью термодинамики является рассмотрение процессов, происходящих в природе, с точки зрения превращений энергии в этих процессах.

Термодинамика есть логическое развитие трех законов, лежащих в ее основе и являющихся обобщением огромного человеческого опыта.

Первое начало термодинамики есть закон сохранения и превращения энергии.

Второе начало термодинамики характеризует направление протекания термодинамического процесса.

Третье начало термодинамики утверждает, что абсолютный нуль температуры недостижим.

Метод термодинамики. При изучении явлений природы используются различные методы. Мы укажем здесь на два исторически сложившихся метода:

1) Введение определенных представлений о строении вещества и построение на этой основе теории.

2) Построение теории на основе фундаментальных экспериментальных фактов. Термодинамика относится к теориям второго типа.

Положив в основу три основных опытных закона и привлекая уравнения состояния, полученные из теории или опыта, термодинамика описывает большой круг явлений, наблюдаемых в природе и технике. Однако термодинамика не вскрывает их механизма, не отвечает на

вопрос, почему данные процессы происходят именно таким образом. Она только отвечает на вопрос, как протекает данный процесс. Ответ на вопрос о причине происходящих явлений дает молекулярно-кинетическая теория.

Термодинамика имеет свои преимущества и недостатки перед молекулярно-кинетической теорией вещества. Преимущество ее в том, что она не вводит никаких гипотез, и потому ее положения так же достоверны, как и законы, на которых она основана.

К недостаткам термодинамики необходимо отнести отсутствие наглядности и невозможность объяснить с ее помощью причины происходящих процессов.

Рассмотрим некоторые исходные представления и понятия термодинамики.

Термодинамические параметры. Любое тело или группа тел, состоящих из множества частиц, называется макроскопической системой. Под термодинамическими параметрами подразумевают физические величины, характеризующие макроскопическое состояние тел.

Термодинамические параметры можно разделить на величины, которые имеют и термодинамический и механический смысл (объем, давление, энергия), и величины, которые имеют только статистический смысл (температура) *.

В термодинамике мы часто встречаемся с понятиями внешних и внутренних параметров. Это разделение вполне естественно: внутренние параметры характеризуют изучаемую систему, а внешние — окружающие тела. Например, для газа, заключенного в цилиндре, объем — внешний параметр (так как он зависит от размеров цилиндра), а давление газа на стенки цилиндра — внутренний.

Таким образом, состояние системы зависит и от внутренних и от внешних параметров. Величины, однозначно определяемые заданием этих параметров, называются функциями состояния.

Число независимых параметров называется числом степеней свободы системы. Любые термодинамические

* К последним, как мы узнаем в дальнейшем (глава 5), относятся и энтропия.

параметры могут быть выбраны в качестве независимых переменных. Необходимо, однако, чтобы число их было равно числу степеней свободы.

Температура. Остановимся на рассмотрении понятия температуры как специфически термодинамическом параметре.

Температура — одно из основных понятий, играющих важную роль не только в термодинамике, но и в физике в целом. Температура тела есть мера его нагретости. Качественное представление о температуре для нас вполне привычно. Оно подобно, например, представлению о длине, массе и т. д., является одним из основных представлений, которыми мы пользуемся для описания явлений природы. Однако это качественно легко воспринимаемое понятие трудно поддается физическому определению.

Измерение температуры термометром основано, как известно, на том опытном факте, что если два тела порознь находятся в тепловом равновесии с третьим телом, то все три тела находятся в тепловом равновесии между собой, т. е. все они имеют одинаковую температуру. Следовательно, по показаниям термометра можно сравнивать температуры различных тел, не приводя их в непосредственное соприкосновение между собой.

В связи со сказанным возникает ряд вопросов.

Что измеряют приборы, служащие для измерения температуры? Дают ли они однозначные показания, или каждый из них дает свое собственное показание? Какое тело надо выбрать в качестве термометрического? Как производить градуировку различных термометров, или, другими словами, какова стандартная шкала температур?

Чтобы выработать правильное представление о температуре, надо выбрать какой-то стандарт для градуировки шкалы приборов. Оказывается, с помощью термометров такую шкалу создать нельзя.

Измерение температуры с помощью термометра основано на расширении тел при нагревании. Для измерения температуры можно воспользоваться также свойствами электродвижущей силы термопары, электрического сопротивления металлов и излучения тел.

Термометр, работающий на принципе расширения вещества при нагревании, дает различные показания в зависимости от того, каким веществом он заполнен. Например, если взять два одинаковых термометра, один из которых заполнен ртутью, а другой — спиртом, отметить на них две постоянных точки: 0° — температуру таяния льда и 100° — температуру кипения воды при нормальном давлении, и промежуток между 0 и 100° разделить на 100 равных делений, каждое из которых будет соответствовать $t = 1^\circ \text{C}$, то в силу того, что коэффициенты объемного расширения этих веществ сами зависят от температуры и притом различным образом для разных веществ, показания термометров будут, строго говоря, одинаковы лишь при 0° и при 100° , но не в интервале между этими температурами. Поэтому деления на шкалах этих термометров должны быть различными.

То же самое можно сказать и о термопаре: в зависимости от того, какие берутся металлы, ее электродвижущая сила будет различным образом меняться с изменением разности температур спаев. Таким образом, показания приборов зависят от природы рабочего тела, служащего для измерения температуры.

Из предыдущих рассуждений можно сделать следующий вывод: стандартную шкалу температур можно построить лишь в том случае, если будут найдены вещества, имеющие постоянный коэффициент объемного расширения.

Таким веществом является, как известно, идеальный газ, у которого $\alpha = \text{const} = \frac{1}{273,16^\circ}$. Поскольку, однако, реальные газы при высоких температурах и низких давлениях ведут себя практически как идеальный газ, то любой реальный газ при соответствующих условиях может служить в качестве рабочего тела для устройства газового термометра и градуировки по нему шкалы любого другого термометра.

Таким образом, использование идеального газа в качестве термометрического тела дает возможность создать стандартную шкалу температур и приводит к понятиям абсолютной температуры и абсолютной шкалы температур.

В курсе общей физики эти понятия были введены формально. Применяя последовательно законы Бойля—

Мариотта $pV = \text{const}$ и Гей-Люссака $V = V_0(1 + \alpha t)$ (где t — температура, показываемая термометром с идеальным газом), при переводе газа из одного состояния в другое можно получить уравнение вида

$$pV = \text{const} \left(\frac{1}{\alpha} + t^\circ \text{C} \right).$$

Если обозначить const через R , а $\left(\frac{1}{\alpha} + t \right)$ через T , то получаем уже известное уравнение состояния идеального газа $pV = RT$, где T — абсолютная температура, определяемая из соотношения $T = t + 273,16^\circ$. Согласно последнему равенству $T = 0$ при $t = -273,16^\circ \text{C}$, т. е. нуль абсолютной шкалы лежит ниже нуля шкалы Цельсия на $273,16^\circ$.

Таким образом, абсолютная газовая шкала температур вполне может быть принята за эталон, по которому можно градуировать шкалы других термометров.

Однако выбор такой шкалы в качестве стандарта еще не дает нам понятия о температуре как величине, не зависящей от природы термометрического вещества. Действительно, за определение абсолютной температуры можно было бы принять определение ее по уравнению

Клапейрона — Менделеева $T = \frac{pV}{R}$, правая часть которого не зависит от свойств термометрического вещества. Но этому уравнению в точности подчиняется только идеальный газ. Для реального газа при любых условиях имеют место отклонения от этого уравнения, хотя и незначительные. В то же время такое определение температуры совершенно не объясняет физического смысла абсолютного нуля.

Из сказанного можно сделать такой вывод.

Всякое определение температуры при помощи термометров в сущности не позволяет определить температуру как некоторую абсолютную величину, не зависящую от индивидуальных свойств того или другого вещества.

Только на основании второго начала термодинамики, как показал впервые Кельвин, можно определить температуру как величину, не зависящую от свойств того или другого вещества (см. § 3, гл. 4).

Давление, как и температура, является одним из основных параметров, характеризующих состояние тела.

Давление определяется как сила, действующая на единицу площади. В технике наиболее употребительной единицей давления, называемой технической атмосферой, является 1 кг/см^2 . В физике за единицу принимается давление, соответствующее давлению ртутного столба высотой в 760 мм (физическая атмосфера).

1 техническая атмосфера = 1,0333 физической атмосферы.

Кинетическая теория материи позволяет установить связь между давлением и кинетической энергией теплового движения молекул вещества.

Таким образом, давление имеет не только механический, но и статистический смысл, так как оно связано функционально с температурой.

Удельный объем, как температура и давление, является термодинамическим параметром, характеризующим макроскопические свойства тел.

Удельный объем (v) есть объем единицы массы. Размерность удельного объема $[\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}]$ в абсолютной системе единиц или $[\text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}]$ — в системе СИ.

Макроскопические свойства тел могут характеризоваться также молярным объемом V .

$$V = Mv,$$

где M — молекулярный вес.

Когда тело однородно, т. е. плотность его повсюду одинакова, то

$$v = \frac{V_{\text{общ}}}{m},$$

где $V_{\text{общ}}$ — общий объем тела, m — масса тела.

При постоянной массе удельный объем пропорционален общему объему и, следовательно, макроскопические свойства однородного тела можно характеризовать общим объемом тела.

Термодинамическая система и термодинамический процесс. Тело или совокупность тел любой физико-химической природы, полностью характеризующееся некоторым числом независимых макроско-

пических параметров, называется термодинамической системой. Самой простой термодинамической системой является газ, характеризуемый давлением p , объемом V и температурой T . Можно легко описать такую систему, если знать, например, давление как функцию температуры T и объема V :

$$p = f(V, T).$$

Заметим, что значения параметров p , V и T предполагаются одинаковыми во всех частях объема, занимаемого газом, т. е. отдельные части системы находятся в равновесии между собой. В противном случае написанное выше равенство явно содержало бы зависимость этих параметров от координат и времени. Поэтому классическая термодинамика изучает такие процессы, при которых система проходит через ряд равновесных состояний.

Примером более сложной термодинамической системы является газ, находящийся в равновесии с жидкостью в закрытом сосуде. Если бесконечно медленно повышать температуру, то такая система будет проходить через ряд равновесных состояний. О таких системах обычно говорят, что они находятся в условиях динамического равновесия жидкости и пара.

Еще более сложной термодинамической системой будет, например, система, состоящая из жидкости, пара и твердого тела, находящихся в равновесии.

Термодинамические системы могут быть полностью и частично изолированными. Например, термодинамическая система изолирована в тепловом отношении, если она помещена в не допускающую никакого теплообмена так называемую адиабатическую оболочку. Но одновременно эта система может быть не изолирована в механическом отношении, если объем ее меняется. Так, если эта система представляет собой газ в цилиндре с поршнем, стенки которого абсолютно не проводят тепло, то возможно изменение механических параметров, описывающих систему, например изменение объема, занимаемого газом, при перемещениях поршня. Такая система называется частично изолированной термодинамической системой.

Если система не имеет никаких взаимодействий с окружающей средой, то ее называют полностью изоли-

рованной. Любое изменение в термодинамической системе, связанное с изменением хотя бы одного из ее термодинамических параметров, называется термодинамическим процессом.

Термодинамическое равновесие. Макроскопическая система находится в термодинамическом равновесии, если состояние ее не меняется с течением времени. Предполагается при этом, что внешние условия рассматриваемой системы остаются неизменными. Следует уточнить, что не все макроскопические системы являются термодинамическими системами, а только те из них, которые находятся в термодинамическом равновесии. При термодинамическом равновесии температура и давление во всех частях системы имеют одно и то же значение*.

Термодинамическое равновесие является одной из форм теплового движения материи. С точки зрения молекулярно-кинетической теории при термодинамическом равновесии остаются постоянными лишь макроскопические параметры (величины), характеризующие систему в целом. Микроскопические же величины будут непостоянны, так как координаты и скорости молекул при термодинамическом равновесии меняются с течением времени.

Равновесные и неравновесные процессы. Под равновесными процессами в термодинамике понимают процессы, проходящие через ряд равновесных состояний. Они протекают таким образом, что изменение параметров, описывающих систему, за конечный промежуток времени бесконечно мало.

Рассмотрим пример равновесного процесса. Пусть в цилиндре под поршнем находится газ. Если бесконечно медленно повышать температуру газа, то система будет проходить через ряд равновесных состояний. Для всех точек системы значения давления p и температуры T будут одними и теми же.

* Если система имеет адиабатические перегородки, температуры частей системы при термодинамическом равновесии могут иметь различные значения.

Неравновесные процессы это такие процессы, при которых за конечный промежуток времени происходит конечное изменение параметров системы и, следовательно, равновесие системы нарушается.

Примером неравновесного процесса может служить тот же процесс изменения состояния газа в цилиндре, когда температура и давление газа изменяются настолько быстро (например, при быстром движении поршня в цилиндре), что их значения в различных точках системы в данный момент будут различными.

Уравнения состояния

Функциональная зависимость между параметрами простой термодинамической системы — давлением p , объемом V и температурой T — называется уравнением состояния.

Эту зависимость в общем виде можно записать так:

$$F(p, V, T) = 0, \quad (1,1)$$

где каждая из переменных является функцией двух других.

Уравнение состояния может быть получено экспериментально и теоретически. Подобное уравнение имеет смысл только для равновесных систем, в которых температура и давление одинаковы во всех точках системы.

Находя приращение давления Δp из уравнения состояния (1, 1), получим:

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T. \quad (1,2)$$

Пусть $\Delta p = 0$. Тогда, учитывая, что

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

из уравнения (1, 2) можно получить связь между частными производными:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}. \quad (1,3)$$

Полученное уравнение представляет собой уравнение состояния в дифференциальной форме. Оно дает возможность установить связь между коэффициентом объемного расширения α при постоянном давлении, изотер-

мическим коэффициентом сжатия β_T и термическим коэффициентом давления k , имеющими вид:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; \quad \beta_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T;$$

$$k = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (1,4)$$

Пользуясь этими соотношениями и уравнением состояния (1, 3), получаем искомую зависимость в виде:

$$\alpha = k\beta_T p. \quad (1,5)$$

При получении дифференциального уравнения состояния (1, 3) не было сделано каких-либо ограничивающих предположений относительно вида уравнения состояния (1, 1). Поэтому соотношение (1, 3) справедливо при любом конкретном виде функциональной связи объема, давления и температуры в уравнении состояния (1, 1).

§¹ Уравнение состояния идеального газа

Для решения большинства термодинамических задач необходимо знать уравнение состояния в явном виде. Простейшим уравнением состояния является уравнение состояния идеального газа, называемое уравнением Клапейрона — Менделеева. Для одного грамма оно имеет вид:

$$pV = RT, \quad (1,6)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Уравнение (1,6) нетрудно получить, используя уравнения:

$$pV = \text{const}, \quad (1,7)$$

$$V = V_0(1 + \alpha t). \quad (1,8)$$

Уравнения (1,7), (1,8) и (1,6) получены для идеального газа, т. е. газа, в котором молекулы считаются материальными точками, а силы взаимодействия между ними равны нулю.

Хотя в природе идеальных газов не существует, в науке и технике, имеющей дело с реальными газами, часто встречается возможность применить уравнение состояния идеального газа для расчетов параметров термоди-

намической системы. Например, уравнение Клапейрона — Менделеева применяется при расчетах параметров рабочих тел реактивных двигателей, хотя в этих случаях приходится иметь дело с давлением 15—50 *атм* и температурами 1500—3000° С.

Для азота при температуре 0° С уравнение состояния идеального газа применимо до 100 *атм*, что легко видеть из приводимых экспериментальных значений давления p и объема V , а также их произведения pV :

p (<i>атм</i>)	1	100	200	500	1000
V (<i>л</i>)	1	0,009941	0,005241	0,002780	0,0020685
pV (<i>атм·л</i>)	1	0,9941	1,0483	1,3900	2,0685

Для углекислого газа при 0° С уравнение (1,6) применимо только до 10 *атм*.

Существует определенный критерий применимости уравнения Клапейрона — Менделеева для реальных газов. Его можно применять к реальным газам при малых давлениях и температуре выше критической *. При этом чем выше температура, тем для большего диапазона давлений действительно уравнение (1,6).

Критические температуры для некоторых газов и паров (в °К) для: гелия — 5,2; неона — 44,65; аргона — 150,7; водорода — 33,2; бензола — 561,6; толуола — 593; четыреххлористого углерода — 556,3; ртути — 1723.

Таким образом, для так называемых благородных газов уравнение Клапейрона — Менделеева применимо при комнатной температуре, для паров многих органических веществ — при температурах выше 500° К, для паров металлов — при более высоких температурах. Разумеется, что приведенные выше границы применимости уравнения состояния идеальных газов носят качественный характер и, следовательно, допустимы отклонения.

§² Уравнения состояния реальных газов

Уравнение Ван-дер-Ваальса. На практике мы всегда имеем дело с веществами, свойства которых более или менее отступают от свойств идеальных веществ. Такие вещества описываются более сложными уравнениями состояния.

* См. § 3 этой главы.

Рассмотрим уравнение Ван-дер-Ваальса, которое качественно хорошо описывает жидкое и газообразное состояние систем. Оно для одной грамм-молекулы имеет вид:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (1,9)$$

Заметим, что при $p \gg \frac{a}{V^2}$ и $V \gg b$ это уравнение переходит в уравнение состояния идеального газа $pV = RT$.

Уравнение Ван-дер-Ваальса может быть получено из уравнения Клапейрона — Менделеева путем внесения поправки $\frac{a}{V^2}$ к величине давления и поправки b к объему.

Поправка b учитывает:

во-первых, объем, занимаемый молекулами реального газа (в идеальном газе молекулы принимаются за материальные точки, не занимающие никакого объема);

во-вторых, так называемое «мертвое пространство», куда не могут проникнуть молекулы реального газа при движении, т. е. объем зазоров между молекулами при их плотной упаковке.

Таким образом, $b = V_{\text{мол}} + V_{\text{зазор}}$.

Поправка к давлению $\frac{a}{V^2}$ учитывает силы взаимодействия между молекулами реальных газов. Она представляет внутреннее давление, которое определяется из следующих простых соображений. Два соседних элемента газа будут взаимодействовать с силой, пропорциональной произведению количеств вещества, заключенных в этих элементарных объемах. Поэтому внутреннее давление p_i пропорционально квадрату концентрации n :

$$p_i \sim n^2 \sim \rho^2 \sim \frac{1}{V^2},$$

где ρ — плотность газа.

Таким образом, общее давление складывается из внешнего и внутреннего давлений $p + p_i = p + \frac{a}{V^2}$.

Учитывая большое значение уравнения Ван-дер-Ваальса для описания реальных веществ, остановимся на

его характеристике более подробно. Рассмотрим графическое изображение изотерм Ван-дер-Ваальса на диаграмме pV (рис. 1).

Как показывает эта диаграмма, вид изотерм меняется в зависимости от температуры, при которой осуществляется изотермический процесс с газом. На изотерме $T_5 < T_K$ одному значению давления p соответствуют три значения объема V_1, V_2, V_3 . Для изотермы $T = T_K$ (критическая изотерма) характерно наличие точки перегиба K , в которой $V_1 = V_2 = V_3$, и на всей изотерме каждому значению давления однозначно соответствует определенное значение объема. Изотерма $T_3 > T_K$ имеет вид плавной кривой, совпадающей с изотермой для идеального газа $pV = \text{const}$ при высоких температурах.

Проведем сравнение изотерм, рассчитанных по уравнению Ван-дер-Ваальса (рис. 1) и полученных экспериментально в 1868 г. Эндрюсом при исследовании углекислоты (рис. 2).

Как показывают экспериментальные изотермы, при $T < T_K$ переход вещества из одной фазы в другую совершается при постоянном давлении (AB — прямая), поэтому на практике выделить объем V_2 невозможно.

Более тщательные опыты дали возможность получить изображенные на рис. 1 участки изотермы A_1B и

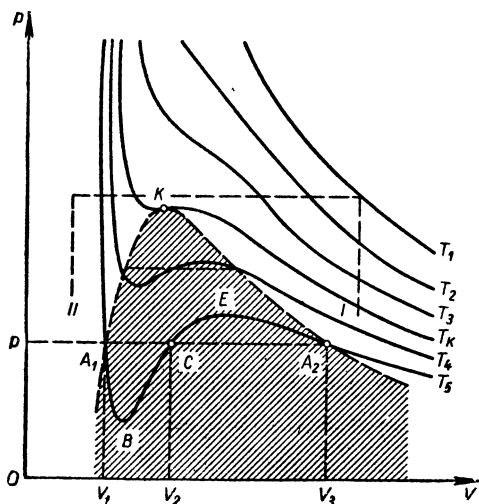
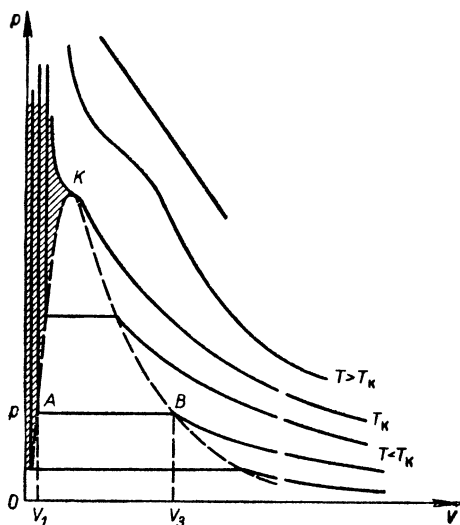


Рис. 1. Изотермы Ван-дер Ваальса.

Рис. 2. Изотермы углекислого газа, полученные Эндриусом.



A_2E . Участок изотерм BE экспериментально обнаружить не удалось.

Участок A_1B описывает перегретую жидкость. Экспериментально его можно получить, если из исследуемой жидкости предварительно удалить воздух и различные примеси. Такая «очищенная» жидкость при температуре кипения некоторое время не переходит в парообразное состояние, расширяясь по кривой A_1B .

Участок изотермы A_2E соответствует перегретому пару. Экспериментально его можно обнаружить, если очистить пар от центров конденсации.

Рассмотренные участки изотермы соответствуют неустойчивым состояниям системы. Малейшее возмущение в системе вызывает переход с A_1B и A_2E на прямую A_1A_2 .

Уравнение Ван-дер-Ваальса в критической области удовлетворительно описывает состояние жидкостей и газов как качественно, так и количественно. Однако в области температур ниже критической оно дает для жидкостей только качественное описание состояния системы. Например, для изотермического коэффициента сжимаемости $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$, и эксперимент и расчет по

уравнению состояния Ван-дер-Ваальса показывают, что β_T с повышением температуры возрастает. Однако разница в числовых данных может достигать до 100% и более.

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса играет большую роль в развитии наших представлений о термодинамических свойствах газов и жидкостей. Оно привело к учению о термодинамически неустойчивых состояниях, к учению о критическом состоянии вещества и послужило основой для теории соответственных состояний. К сожалению, отсутствие строго теоретического обоснования этого уравнения состояния накладывает определенные ограничения в применении его в теории и практике.

В науке и технике уравнение состояния Ван-дер-Ваальса обычно используется для качественного анализа газового и жидкого состояний. Для областей, близких к условиям идеальности, оно дает и хорошее количественное соответствие теории и опыта. Часто в технике используются уравнения состояния, которые в узкой области изменения параметров состояния дают хорошее согласие теории с экспериментом.

Дадим краткую характеристику других уравнений состояния.

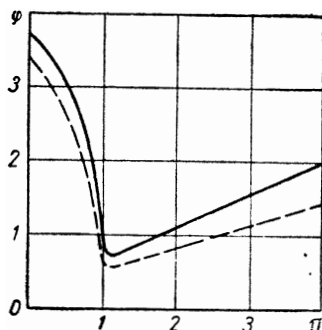
Уравнение состояния Клаузиуса представляет собой видоизмененное уравнение Ван-дер-Ваальса. По Клаузиусу, внутреннее давление $p_i = \frac{a}{T(V+c)^2}$, т. е. внутреннее давление, помимо более сложной зависимости от объема V , зависит также и от температуры. Подставляя это значение p_i в уравнение Ван-дер-Ваальса, получим уравнение Клаузиуса:

$$\left(p + \frac{a}{T(V+c)^2}\right)(V-b) = RT. \quad (1.10)$$

Уравнение Клаузиуса содержит четыре постоянных: a , b , c , R , значения которых связаны со значениями параметров в критической точке следующим образом:

$$\begin{aligned} p_k &= \frac{RT_k}{8(b+c)}; \\ V_k &= 3b + 2c; \\ T_k &= \sqrt{\frac{8a}{27R(b+c)}}. \end{aligned} \quad (1.10')$$

Рис. 3. Изотермы углекислого газа в приведенных переменных φ и π (сплошная кривая) и изотермы Клаузиуса (пунктирная линия).



Поскольку трех уравнений недостаточно для определения четырех постоянных, одну из них (константу c) обычно определяют из других условий или выбирают произвольно.

О соответствии уравнения Клаузиуса опытным данным можно судить по кривой для критической изотермы углекислоты CO_2 (рис. 3), где $\pi = \frac{p}{p_k}$; $\varphi = \frac{V}{V_k}$.

График показывает, что для углекислого газа в области давлений ниже критических опытные данные (сплошная кривая) хорошо совпадают с теоретическими (пунктирная кривая).

Уравнение состояния Бертло также является видоизменением уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. Положив $a = \frac{a'}{T}$, Бертло пришел к следующему уравнению состояния:

$$\left(p + \frac{a'}{TV^2}\right)(V - b) = RT. \quad (1,11)$$

Величины a' , b и R выражаются через значения p_k , V_k ; T_k так:

$$a' = 3p_k T_k V_k^2; \quad b = \frac{1}{3} V_k; \quad R = \frac{8p_k V_k}{3T_k}. \quad (1,11')$$

Уравнение Бертло очень хорошо согласуется с данными опыта при давлениях не выше 5—6 атм и при температурах выше критической, а также при низких температурах в области малых давлений.

Анализ этого уравнения показывает, что оно более точно передает свойства слабо сжатых газов, имеющих температуры кипения 70—200° К (водород, аргон, кислород, азот и др.). В критической области и при большом сжатии уравнение Бертло становится совершенно непригодным.

Область применимости уравнения состояния Бертло для различных газов такова (в атм): He (5,2)*, H₂ (33,4) — свыше 200; N₂ (126), CO (134,4), Ar (150), O₂ (154,3), NO (179) — от 0 до 200; CH₄ (190,6) — от 0 до 100.

Уравнение состояния Камерлинг-Оннеса.

Камерлинг-Оннес предложил уравнение состояния полумпирического типа:

$$pV = A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^4} + \frac{E}{V^6} + \frac{F}{V^8}. \quad (1,12)$$

Это уравнение учитывает все особенности реальных газов в наиболее полном виде.

Уравнение Камерлинг-Оннеса в общей сложности имеет 24 постоянных. В нем величина $A = RT$, а постоянные B, C, D, E, F рассматриваются как эмпирические функции температуры, например:

$$B = b_1 + \frac{b_2}{T} + \frac{b_3}{T^2} + \frac{b_4}{T^4} + \frac{b_5}{T^6}. \quad (1,13)$$

Уравнение Камерлинг-Оннеса показывает, к каким усложнениям необходимо прибегать, чтобы добиться соответствия уравнения опытным данным.

Современная молекулярно-кинетическая теория позволяет получить точное уравнение состояния реального газа. Такое уравнение было получено Майером и Боголюбовым. В самом общем виде оно может быть записано:

$$pV = RT \left[1 - \sum_{v\mu} \frac{v}{v+1} \cdot \frac{A_{v\mu}}{V^v} \cdot \frac{1}{(kT)^\mu} \right],$$

где коэффициент $A_{v\mu}$ выражается через потенциал взаимодействия молекул**.

* В скобках указана критическая температура по Кельвину.

** См.: М. П. Вукалович и И. И. Новиков, Уравнения состояния реальных газов, Госэнергоиздат, 1948.

§³ Критическое состояние вещества

О критическом состоянии вещества и параметрах, характеризующих это состояние, уже говорилось в настоящем курсе при рассмотрении изотерм Ван-дер-Ваальса и экспериментальных изотерм Эндрюса.

Из указанных на рис. 1 изотерм Ван-дер-Ваальса особый интерес вызывает та изотерма, которая отделяет волнообразные кривые от монотонно спадающих. Эта изотерма носит название критической, а соответствующая ей температура — критической температуры (T_K).

Критическая изотерма имеет лишь точку перегиба K , в которой выполняются соотношения:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0. \quad (1,14)$$

Заштрихованная область на диаграмме pV (рис. 1) характеризует двухфазное состояние вещества жидкость — пар, причем точка A_1 соответствует жидкому состоянию, а точка A_2 — газообразному состоянию вещества.

Точку перегиба K можно определить как точку, в которой исчезает различие между жидким и парообразным состоянием вещества. Выше критической точки вещество может находиться лишь в газообразном состоянии. Таким образом, точка K характеризует особое состояние вещества, называемое критическим состоянием, а сама точка K называется критической точкой. Давление и объем вещества в критическом состоянии называются критическим давлением (p_K) и критическим объемом (V_K).

Учитывая большое значение изучения критического состояния вещества для теории и практики, мы ближе познакомимся с относящимися сюда опытными и теоретическими исследованиями. Понятие о критической температуре было впервые введено Д. И. Менделеевым в 1861 году. При исследовании зависимости поверхностного натяжения жидкости от температуры Д. И. Менделеев пришел к выводу, что должна существовать такая температура, при которой для данной жидкости *поверхностное натяжение становится равно нулю* и, следовательно, исчезают мениск жидкости и различие между жидкостью и ее насыщенным паром. Эту температуру

Д. И. Менделеев назвал «абсолютной точкой кипения». Он рассматривал ее как температуру, при которой исчезает поверхностное натяжение жидкости и жидкость превращается в пар независимо от давления и удельного объема. К подобным же выводам относительно критической температуры позднее пришел русский физик А. Г. Столетов.

Эндрюс, экспериментально исследуя углекислоту, полностью подтвердил идеи Д. И. Менделеева. Он указал на наличие такого состояния вещества, когда газообразная и жидкая фазы делаются неразличимыми одна от другой. Эндрюс нашел, что для индивидуальных соединений это состояние совпадает с наиболее высоким давлением и наиболее высокой температурой, при которой еще возможно одновременное существование газообразной и жидкой фаз. Эндрюс установил непрерывность газообразного и жидкого состояний. Оказалось, что вещество можно перевести из жидкого состояния в газообразное и наоборот, не пересекая двухфазную область. Пунктирная линия на рис. 1 показывает непрерывный переход вещества из парообразного состояния *I* в жидкое состояние *II*.

Первые обширные и систематические исследования критических параметров T_k , p_k , V_k ряда веществ были проведены русским физиком М. П. Авенариусом и его учениками А. И. Надеждиным, В. И. Зайончевским и другими в физической лаборатории Киевского университета в 1873—1895 гг. А. И. Надеждин впервые в 1885 г. определил критическую температуру воды: $T_k = 374^\circ \text{C}$.

Схематически метод определения критической температуры заключается в следующем. В стеклянную трубку помещают исследуемую жидкость, после чего трубку запаивают. Затем трубку помещают в тепловую баню и начинают нагревание. Над поверхностью жидкости образуются насыщенные пары.

Проследим за поведением мениска, отделяющего в трубке жидкую фазу от газообразной. На мениск влияют два процесса: с одной стороны, поскольку жидкость при нагревании расширяется, ее мениск должен повыситься, а с другой стороны, поскольку испарение жидкости усиливается и количество жидкости уменьшается, ее мениск должен понизиться.

Какой из этих факторов будет преобладать, зависит от количества жидкости. Если жидкости много, преобладает ее расширение и мениск повышается. Так, жидкость может заполнить весь объем трубки при температуре еще ниже критической. Но если жидкости мало, то преобладает ее испарение, и паровая фаза также может заполнить весь объем трубки при температуре тоже ниже критической. И только при определенном объеме, равном критическому, мениск не исчезает вплоть до критической температуры.

По достижении T_k давление насыщенных паров, которое непрерывно увеличивалось с повышением температуры, достигает максимального значения (критическое давление). В этот момент плотность жидкости становится равной плотности пара, всякое различие между жидкостью и паром пропадает и наблюдавшийся ранее мениск исчезает.

Графически зависимость плотности от температуры изображена на рис. 4.

Наблюдая за исчезновением мениска в трубке при постоянном нагревании, можно определить критическую температуру T_k .

Величина критического объема жидкости, как можно показать, воспользовавшись уравнением Ван-дер-Ваальса, должна составлять $1/3$ величины объема всей трубки. Однако для многих веществ это соотношение в точности не выполняется, и критический объем находят опытным путем.

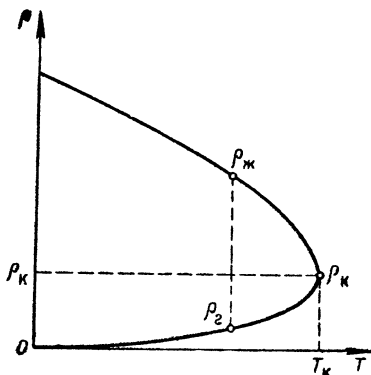


Рис. 4. Зависимость плотности жидкости и насыщенного пара над ней от температуры.

Тщательные исследования критического состояния вещества привели к более точному определению критической температуры. Известный русский ученый Б. Б. Голицын впервые отметил, что «температура исчезновения мениска *предшествует* критической температуре, хотя и лежит очень близко к ней».

Действительно, мениск исчезает несколько раньше, чем вещество достигает критической температуры, т. е. и после исчезновения мениска вещество продолжает некоторое время находиться в двухфазном состоянии. Причина этого явления заключается в том, что критическое состояние вещества характеризуется *мощным развитием флуктуаций плотности* (быстрой сменой сгущений и разрежений) в системе, которые представляют собой случайные отклонения от среднего (равновесного) значения плотности. Это вызывает помутнение вещества и исчезновение мениска при температуре несколько ниже критической. Одним из самых характерных признаков критического состояния является *опалесценция* — сильное рассеяние света на быстро возникающих неоднородностях плотности вещества.

Идея Б. Б. Голицына в последнее время (1947—1950 гг.) была уточнена и развита профессором Московского университета В. К. Семенченко, который ввел понятие критической области вещества.

До открытия критического состояния газы пытались переводить в жидкость одним только сжатием. Таким методом многие газы (азот, гелий, кислород, водород и др.) обратить в жидкость не удавалось. Изучение критического состояния вещества показало, что сжатием газ можно перевести в жидкое состояние только в том случае, если его температура ниже критической. В связи с этим понятно, что, поскольку опыты по сжижению указанных выше газов проводились ранее при комнатной температуре, а их критические температуры гораздо ниже 0°C , все эти попытки не имели успеха.

Таким образом, для того чтобы перевести газ сжатием в жидкое состояние, надо сначала охладить его до температуры $T < T_{\text{к}}$.

Знание критических параметров позволяет качественно установить границы применимости того или иного уравнения состояния.

Наконец, открытие критического состояния привело к развитию нового раздела термодинамики, особенно важного для решения прикладных задач, — учения о термодинамическом подобии.

§⁴ Принцип термодинамического подобия

Сравнивая свойства различных веществ, мы обычно берем эти вещества при одинаковых температурах T , давлениях p или при каких-то других равных параметрах. Спрашивается, рациональны ли подобные способы сравнения? Не следует ли сравнивать свойства веществ, взяв их в иных, в каком-либо другом смысле «соответственных» друг другу состояниях?

Открытие критического состояния привело к установлению закона соответственных состояний, на котором и базируется принцип термодинамического подобия.

Исходя из уравнения Ван-дер-Ваальса, можно получить так называемое «приведенное уравнение состояния». Запишем уравнение Ван-дер-Ваальса в форме:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (1,15)$$

Учитывая, что в критической точке имеют место соотношения (1,14), получим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_K} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0. \quad (1,16)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_K} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0. \quad (1,17)$$

Из уравнений (1,15), (1,16) и (1,17) находим:

$$p_K = \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{b^2}; \quad V_K = 3b; \quad T_K = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{Rb}. \quad (1,18)$$

Соотношения (1,18) позволяют определить по критическим параметрам веществ p_K , V_K и T_K постоянные Ван-дер-Ваальса и наоборот.

Пользуясь тем, что каждое вещество имеет вполне определенные критические параметры T_K , V_K , p_K , можно ввести новые переменные:

$$\frac{p}{p_K} = \pi; \quad \frac{V}{V_K} = \varphi; \quad \frac{T}{T_K} = \tau, \quad (1,19)$$

где π , φ , τ — приведенные давление, объем, температура.

Используя приведенные параметры, можно написать уравнение состояния Ван-дер-Ваальса так, что в него не войдут постоянные a и b , т. е. будут исключены индивидуальные свойства вещества.

Из соотношений (1,19) имеем:

$$T_k = \frac{T}{\tau}; \quad V_k = \frac{V}{\varphi}; \quad p_k = \frac{p}{\pi}. \quad (1,20)$$

Подставляя эти соотношения в формулы (1,18), получим:

$$p = \frac{\pi}{27} \cdot \frac{a}{b^2}; \quad V = 3b\varphi; \quad T = \frac{8\tau a}{27Rb}. \quad (1,21)$$

Наконец, подставив выражения (1,21) в уравнение Ван-дер-Ваальса, получим уравнение вида:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau. \quad (1,22)$$

Это уравнение называется приведенным уравнением состояния, так как в него входят только приведенные величины и не входят величины, характеризующие данное вещество и отличающие его от других веществ. Уравнение (1,22) представляет собой уравнение состояния всех веществ, для которых справедливо уравнение Ван-дер-Ваальса.

Наличие уравнения (1,22) позволяет установить понятие соответственных состояний; состояния двух или нескольких веществ, в которых они имеют одинаковые приведенные параметры π , φ , τ , называются *соответственными состояниями*.

Закон соответственных состояний формулируется так:

Если два или несколько веществ, удовлетворяющих одному и тому же приведенному уравнению состояния, имеют одинаковые два из трех приведенных параметров π , φ , τ , то можно утверждать, что в этом случае они будут иметь одинаковый и третий приведенный параметр.

Ясно, что критические состояния веществ ($\pi=1$, $\varphi=1$, $\tau=1$) — соответственные состояния. Количество взятого вещества при этом никакой роли не играет.

Наличие закона соответственных состояний позволяет ввести в термодинамику новое очень важное понятие — термодинамическое подобие, *Термодинамически подобными называются вещества, подчиняющиеся закону соот-*

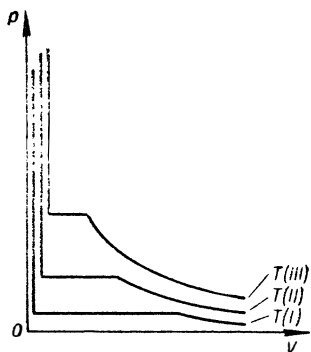


Рис. 5. Изотермы для трех различных термодинамически подобных веществ в переменных p , V .

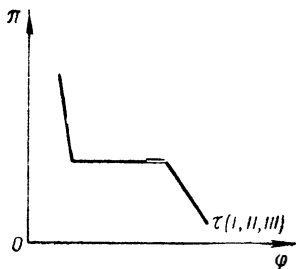


Рис. 6. График зависимости между приведенным давлением π и объемом ϕ для всех термодинамически подобных веществ при неизменной приведенной температуре τ .

ответственных состояний и удовлетворяющие одному и тому же приведенному уравнению состояния.

Значение термодинамического подобия заключается в том, что оно дает представление о свойствах одного вещества, если известны свойства другого.

Например, в координатах π , ϕ , τ для термодинамически подобных веществ мы получим одну кривую. Графики же в параметрах p , V , T будут индивидуальными для каждого вещества (рис. 5 и 6). Следовательно, зная, например, давление p для одного вещества, можно по значению приведенного давления найти давление p для любого другого термодинамически подобного ему вещества, если известно его p_K .

Далее, если известна, например, графическая зависимость от температуры коэффициента изотермической сжимаемости одного вещества, то можно легко подсчитать коэффициент сжимаемости любого другого термодинамически подобного ему вещества, пользуясь соотношением

$$\frac{\beta_1}{\beta_K} = \frac{\beta_2}{\beta_K} = \frac{\beta_3}{\beta_K} = \dots, \quad (1,23)$$

если известно хотя бы одно значение β для интересующих нас веществ.

Не все вещества хорошо подчиняются закону соответственных состояний. По существу его применяют для отдельных групп веществ. Так, закон соответственных состояний хорошо выполняется для некоторых групп органических веществ, как например индивидуальные углеводороды, и плохо выполняется для ассоциированных веществ. Но во многих случаях технического применения принципа термодинамического подобия эти отступления можно не учитывать.

?¹ Задачи и упражнения

1. Для азота при $t=20^\circ\text{C}$ и $p=0,134\text{ атм}$ $\alpha=0,00368$ и $K=0,00368$. Вычислить сжимаемость.

$$\text{Отв. } \beta_T = 0,00982 \frac{1}{\text{мм рт. ст.}}.$$

2. Показать, что коэффициент объемного расширения α и коэффициент сжатия β_T для идеального газа равны:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}; \quad \beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}.$$

Найти численное значение этих коэффициентов на 1 град и 1 мм рт. ст. при нормальных условиях: $T=273^\circ\text{K}$, $p=760\text{ мм рт. ст.}$

$$\text{Отв. } \alpha = 0,00368; \quad \beta_T = 0,00132.$$

3. Найти коэффициенты объемного расширения α и сжатия β_T для уравнений Ван-дер-Ваальса и Бертло.

Отв. а) для уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\alpha = \frac{V-b}{VT - \frac{2a}{R} \left(\frac{V-b}{V} \right)^2},$$

$$\beta_T = -\frac{(V-b)^2}{2a \left(\frac{V-b}{V} \right)^2 - RTV};$$

б) для уравнения Бертло:

$$\alpha = \frac{R \left(\frac{V}{V-b} \right)^2 + \frac{a'}{T^2 (V-b)}}{RT \left(\frac{V}{V-b} \right)^3 - \frac{2a'}{T(V-b)}},$$

$$\beta_T = - \frac{(V-b)^2}{\frac{2a'}{T} \left(\frac{V-b}{V} \right)^2 - RTV}.$$

4. Пользуясь уравнением Ван-дер-Ваальса, определить изотермическую скорость звука.

Указание. Учесть, что, по определению, изотермическая скорость звука равна

$$c_T^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T.$$

$$\text{Отв. } c_T^2 = \frac{\mu RT}{(\mu - b\rho)^2} - \frac{2a\rho}{\mu^2},$$

где μ — масса одной грамм-молекулы.

5. Вычислить с помощью уравнения (1, 18) постоянные Ван-дер-Ваальса a , b и отношение $\frac{RT_K}{p_K V_K}$, пользуясь критическими параметрами следующих веществ:

	$T_K (^{\circ}K)$	$p_K (атм)$	$V_K (см^3)$
Метилацетат	506,9	46,33	227,6
Метилформиат	487,2	59,25	172,0

Отв. Метилацетат:

$$a = 10,6 \frac{\text{л}^2 \cdot \text{атм}}{\text{моль}^2}; \quad b = 75,9 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}};$$

$$\frac{RT_K}{p_K V_K} = 3,97.$$

Метилформиат:

$$a = 7,73 \frac{\text{л}^2 \cdot \text{атм}}{\text{моль}^2}; \quad b = 57,3 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}};$$

$$\frac{RT_K}{p_K V_K} = 3,92.$$

6. Установить связь между критическими параметрами и постоянными уравнения состояния Берто (1, 11), пользуясь формулами (1, 14).

7. Аналогичным способом установить связь между критическими параметрами и постоянными уравнения Клаузиуса (1, 10).

8. Аналогичным способом установить связь между критическими параметрами и постоянными уравнения Дитеричи:

$$p(V - b) = RTe^{-\frac{a}{RTV}}.$$

Указание. Когда исчезают первые и вторые производные p , то производные $\ln p$ также исчезают.

$$\text{Отв. } p_k = \frac{a}{4e^2 b^2}; \quad V_k = 2b; \quad T_k = \frac{a}{4Rb}.$$

9. Убедиться, что в приведенных параметрах π , φ , τ уравнение состояния Камерлинг-Оннеса принимает вид:

$$\pi\varphi = k\tau \left[1 + B\frac{k}{\varphi} + C\left(\frac{k}{\varphi}\right)^2 + D\left(\frac{k}{\varphi}\right)^4 + E\left(\frac{k}{\varphi}\right)^6 + F\left(\frac{k}{\varphi}\right)^8 \right],$$

$$\text{где } k = \frac{RT_k}{p_k V_k}.$$

10. Показать, что для веществ, подчиняющихся закону соответственных состояний, справедливо соотношение

$$\frac{\beta_{T_1}}{\beta_{T_2}} = \frac{p_{k_2}}{p_{k_1}}, \quad (1, 24)$$

где β_{T_1} и β_{T_2} — коэффициенты изотермической сжимаемости двух веществ;

p_{k_1} и p_{k_2} — соответственно их критические давления.

Решение. Выразим коэффициент изотермической сжимаемости какой-нибудь жидкости

$$\beta_{T_k} = -\frac{1}{V_1} \left(\frac{\partial V_1}{\partial p_1} \right)_{T_1},$$

через приведенные параметры π , φ и τ , связанные с p , V , T соотношениями

$$p = \pi p_k; \quad V = \varphi V_k; \quad T = \tau T_k,$$

где p_k , V_k , T_k — критическое давление, объем, температура.

Отсюда

$$\beta_{T_1} = - \frac{1}{\varphi_1 p_{k_1}} \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \pi_1} \right)_{\tau_1}.$$

Для другой жидкости с критическим давлением p_{k_2} коэффициент изотермической сжимаемости имеет аналогичный вид:

$$\beta_{T_2} = - \frac{1}{\varphi_2 p_{k_2}} \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial \pi_2} \right)_{\tau_2}.$$

Если положить $\varphi_1 = \varphi_2$ (а это следует из того, что объемы жидкостей хорошо подчиняются закону соответственных состояний), то получим соотношение (1, 24), т. е. коэффициент β_T в соответственных состояниях обратно пропорционален критическим давлениям этих жидкостей.

11. Показать, что для веществ, подчиняющихся закону соответственных состояний, справедливо соотношение:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}, \quad (1, 25)$$

где α_1 и α_2 — коэффициенты объемного расширения рассматриваемых веществ,

T_{k_2} и T_{k_1} — соответственно их критические температуры.

Решение. Следуя путем, которым мы шли при решении предыдущей задачи, выразим коэффициент объемного расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ вещества через приведенные параметры π , φ , τ .

Тогда выражение для α первого вещества примет вид:

$$\alpha_1 = \frac{1}{\varphi_1 T_{k_1}} \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial \tau_1} \right)_{\pi_1}.$$

Для второго вещества с критической температурой $T_{к_2}$ коэффициент объемного расширения запишется аналогично:

$$\alpha_2 = \frac{1}{\varphi_2 T_{к_2}} \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial \tau_2} \right)_{\pi_2}.$$

Если оба рассматриваемых вещества подчиняются закону соответственных состояний, то для них $\pi_1 = \pi_2$; $\varphi_1 = \varphi_2$; $\tau_1 = \tau_2$;

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{T_{к_1}}{T_{к_2}}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. ВУКАЛОВИЧ и И. И. НОВИКОВ,
Уравнения состояния реальных газов, Госэнергоиздат, 1948.
2. О. Д. ХВОЛЬСОН,
Курс физики, т. 3, Госиздат, Берлин, 1923.
3. А. Г. СТОЛЕТОВ,
Избр. соч., т. I, Гостехиздат, 1939.
4. Б. Б. ГОЛИЦЫН,
«ЖРФХО», т. 22, 1890.
5. В. Ф. НОЗДРЕВ,
Применение ультразвуки в молекулярной физике, Гостехиздат, 1958.

Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики — это закон сохранения и превращения энергии. Оно утверждает, что определенному количеству теплоты соответствует вполне определенное количество работы: $Q = A \cdot W$, где A — тепловой эквивалент работы.

Первое начало термодинамики иногда формулируют так: *невозможно построить вечный двигатель первого рода, т. е. такую периодически действующую машину, которая бы совершала работу без затраты энергии*. Построение такой машины невозможно, ибо это противоречило бы закону сохранения энергии.

Говоря о первом начале термодинамики, необходимо подробно остановиться на законе сохранения и превращения материи и энергии в самом общем его понимании. Этот закон утверждает, что материя может бесконечно переходить из одной формы в другую, и эти превращения обязательно сопровождаются энергетическими изменениями.

М. В. Ломоносов, впервые сформулировавший указанный закон, весьма близко подошел к современному его пониманию. В своем знаменитом письме к Эйлеру он писал: «Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимается, столько же присовокупляется к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте. Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения: ибо тело, движущее своей силой другое, столько же оныя у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает».

Закон сохранения материи и энергии, установленный Ломоносовым, был конкретизирован другими учеными. Так, акад. Г. Г. Гесс в 1840 г. сформулировал закон сохранения энергии для химических реакций. Ленц в 1844 г. дал формулировку закона сохранения и превращения энергии для теплового действия электрического тока.

Робертом Майером в 1842 г. впервые было сделано обобщение количественного соотношения между теплотой и работой и высказан принцип взаимопревращаемости теплоты и работы. Для доказательства этого принципа решающее значение имели опыты Д. Джоуля (1843 г.), измерившего механический эквивалент тепла, и исследования Г. Гельмгольца «О сохранении силы» (1847 г.).

§1 Понятие элементарной работы

Под элементарной работой в механике понимают произведение силы на бесконечно малое перемещение точки по направлению этой силы.

В самом общем случае величину элементарной работы можно определить так:

$$d'W = y dx, \quad (2,1)$$

где y — обобщенная сила, а x — обобщенная координата.

В зависимости от характера процесса выражение для элементарной работы $d'W$ будет различным. Например, при поднятии тела весом P на высоту h работа вычисляется по формуле $d'W = Pdh$.

Если работу совершают силы поверхностного натяжения, то $d'W = -\sigma dS$, где σ — коэффициент поверхностного натяжения, а dS — элемент поверхности.

Работа по перенесению заряда в электрическом поле есть $d'W = \varphi dq$, где φ — разность потенциалов, а q — электрический заряд.

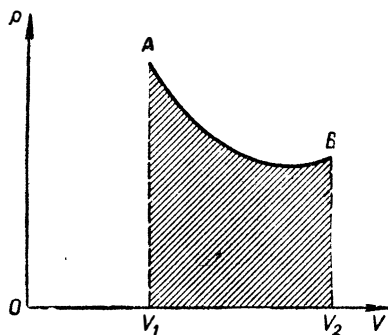


Рис. 7. Работа расширения газа, графически выражаемая заштрихованной площадью. (При тех же самых значениях начального V_1 и конечного V_2 объемов работа зависит от формы кривой AB .)

Если работа совершается на конечном участке, то ее легко определить графически.

Работа, совершаемая газом, равна площади ABV_2V_1 (рис. 7). Аналитически элементарная работа в этом случае может быть записана в виде:

$$d'W = p dV. \quad (2,2)$$

Полная работа расширения, совершенная газом в процессе, который графически изображен на рис. 7 криволинейным отрезком AB , равна интегралу от выражения (2, 2):

$$W = \int_A^B p dV. \quad (2,3)$$

Заметим, что для величины работы существенны не только начальное A и конечное B состояния газа, но и характер процесса, посредством которого газ переводится из одного состояния в другое. Действительно, величина площади, заштрихованной на рис. 7, зависит от формы кривой между точками A и B .

§² Условие полного дифференциала

Из математического анализа известно, что дифференциал функции многих переменных $F(x_1, x_2, x_3, \dots)$ выражается в виде:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2 + \frac{\partial F}{\partial x_3} dx_3 + \dots$$

Следовательно, для того чтобы выражение

$$f_1(x_1, x_2, x_3, \dots) dx_1 + f_2(x_1, x_2, x_3, \dots) dx_2 + \\ + f_3(x_1, x_2, x_3, \dots) dx_3 + \dots$$

являлось полным дифференциалом некоторой функции $F(x_1, x_2, x_3, \dots)$, необходимо, чтобы функции $f_1, f_2, f_3, \dots$ являлись частными производными этой функции по соответствующим переменным, т. е. необходимо, чтобы

$$f_k = \frac{\partial F}{\partial x_k}.$$

Поскольку вторая производная по переменным x_k и x_i не зависит от порядка дифференцирования:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial F}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial F}{\partial x_i},$$

то для того, чтобы написанное выше линейное дифференциальное выражение являлось полным дифференциалом некоторой функции $F(x_1, x_2, x_3, \dots)$, нужно, чтобы выполнялись так называемые соотношения взаимности:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} f_k = \frac{\partial}{\partial x_k} f_i \quad (i, k = 1, 2, 3, \dots, n). \quad (2,4)$$

Как показывается в математическом анализе, криволинейный интеграл по кривой AB от полного дифференциала не зависит от формы кривой между точками A и B и равен разности значений функции F в точках B и A :

$$\int_A^B dF = F(x_1^{(B)}, x_2^{(B)}, x_3^{(B)}, \dots) - F(x_1^{(A)}, x_2^{(A)}, x_3^{(A)}, \dots). \quad (2,5)$$

Поскольку, как мы видели выше, работа, совершенная газом, зависит от формы пути между точками A и B (рис. 7), элементарная работа не является полным дифференциалом. Этот факт графически отмечают, ставя знак «штрих» в выражении элементарной работы $d'W$.

§³ Внутренняя энергия как функция состояния

Под полной энергией системы понимается сумма кинетической, потенциальной и внутренней энергий:

$$E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} + U,$$

где $E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия движения всей системы, $E_{\text{пот}}$ — потенциальная энергия всей системы в поле сил тяготения, U — внутренняя энергия системы, т. е. та кинетическая и потенциальная энергия, которой обладает вся совокупность частиц, составляющих данную систему. Она зависит от параметров, характеризующих состояние системы.

В свою очередь, внутренняя энергия системы равна сумме:

$$U = U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}},$$

где $U_{\text{кин}}$ — энергия движения частиц системы и $U_{\text{пот}}$ — энергия взаимодействия частиц.

Кинетическая энергия частиц системы состоит из трех слагаемых: кинетической энергии поступательного движения частиц, кинетической энергии их вращательного движения и кинетической энергии колебательного движения частиц:

$$U_{\text{кин}} = U_{\text{кин. пост}} + U_{\text{кин. вр}} + U_{\text{кин. колеб.}}$$

Таков физический смысл внутренней энергии.

В частном случае может быть, что полная энергия тела или системы равна только ее внутренней энергии, т. е. $E = U$. Такой случай может быть при $E_{\text{кин}} = 0$; $E_{\text{пот}} = 0$, т. е. система находится в покое вне поля сил тяготения. Этот случай в основном мы и будем рассматривать в курсе термодинамики.

Выясним, обладает ли внутренняя энергия полным дифференциалом, т. е. является ли она однозначной функцией состояния.

Предположим, что одному и тому же состоянию системы соответствуют два различных значения внутренней энергии U_1 и U_2 . Это значит, что часть энергии можно отнять от системы и при этом никаких изменений в системе не произойдет. Мы получим источник энергии, позволяющий построить вечный двигатель первого рода. Но это противоречит первому началу термодинамики, следовательно, сама предпосылка неверна, т. е. внутренняя энергия является однозначной функцией состояния. Таким образом,

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = U(x_2, y_2, z_2) - U(x_1, y_1, z_1).$$

§⁴ Количество теплоты и теплоемкость. Термостат

Если две системы с различной температурой не являются изолированными и приведены в контакт между собой, то между ними начинается осуществляться теплообмен. Система с более высокой температурой, охлаждаясь, отдает некоторое количество теплоты системе с более низкой температурой, которая при этом

нагревается. Через некоторое время температуры системы сравниваются, и теплообмен прекратится.

Экспериментально установлено, что количество теплоты, необходимое для нагревания тела, пропорционально массе этого тела и разности конечной и начальной температур:

$$\Delta'Q \sim m(T_2 - T_1),$$

введя коэффициент пропорциональности c , получим:

$$\Delta'Q = cm(T_2 - T_1), \quad (2,6)$$

отсюда

$$c = \frac{\Delta'Q}{m(T_2 - T_1)} = \frac{1}{m} \cdot \frac{\Delta'Q}{\Delta T}. \quad (2,7)$$

Коэффициент c имеет размерность $[c] = \text{кал/г} \cdot \text{град}$. Он называется удельной теплоемкостью вещества и показывает, какое количество теплоты необходимо сообщить телу массой в 1 г, чтобы нагреть его на 1°C .

Величина $c = \frac{1}{m} \frac{\Delta'Q}{\Delta T}$ есть средняя удельная теплоемкость. Чтобы получить истинную теплоемкость, надо перейти к пределу. Тогда получим выражение:

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{d'Q}{dT}.$$

Однако теплоемкость есть функция процесса, т. е. будет различной в зависимости от того, ведется ли процесс, например, при постоянном давлении, или объеме, или температуре и т. д. Это следует учесть. Поэтому точная, более общая запись величины удельной теплоемкости имеет вид:

$$c_x = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial'Q}{\partial T} \right)_x,$$

где x — параметр, остающийся в данном процессе постоянным.

Например, может быть рассмотрена теплоемкость при постоянном давлении:

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial'Q}{\partial T} \right)_p.$$

Теплоемкость при постоянном объеме:

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial'Q}{\partial T} \right)_v.$$

Если процесс протекает изотермически, то теплоемкость запишется в виде:

$$c_T = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial' Q}{\partial T} \right)_T.$$

Отметим, что теплоемкость при постоянной температуре равна бесконечности ($c_T = \pm \infty$), так как приращение температуры в этом случае ΔT равно нулю.

Прежде чем пояснить последнее утверждение на примере, введем понятие о термостате как термодинамической системе, которая может обмениваться теплотой с телами без изменения температуры. Практически это всегда можно осуществить, если взять тело, обладающее гораздо большей теплоемкостью по сравнению с рабочим телом. Так, любое тело является термостатом по отношению к термометру, измеряющему его температуру, т. е. теплоемкость тела, температура которого измеряется, и термометра должны находиться в соотношении $c_{\text{термост}} \gg c_{\text{термом}}$. Если это условие не соблюдается, то измерение температуры тела термометром уже приводит к изменению температуры тела.

Термостат можно осуществить и путем автоматического регулирования температуры.

Введение понятия о термостате позволяет наглядно уяснить физический смысл теплоемкости при изотермическом процессе ($c_T = \pm \infty$).

Поставим цилиндр с газом на термостат бесконечной емкости. Пусть температура в цилиндре с газом и термостате T_1 . Чтобы повысить температуру в цилиндре, например, на 1° , надо также повысить и температуру термостата на 1° . Но так как емкость термостата по условию бесконечна, то для нагревания цилиндра с газом на 1° требуется бесконечно большое количество теплоты. Отсюда заключаем, что $c_T = \infty$.

Чтобы понизить температуру цилиндра на один градус в этих условиях, необходимо отнять бесконечно большое количество теплоты от термостата, т. е. теплоемкость в этом случае $c_T = -\infty$.

Таким образом, о теплоемкости имеет смысл говорить только в связи с конкретным рассматриваемым процессом.

Так как различных процессов существует бесконечное множество, а каждый процесс характеризуется своей

теплоемкостью, то, следовательно, и теплоемкостей существует бесконечное количество. Значение c_x может пробегать очень широкий интервал значений (от $+\infty$) до $(-\infty)$.

В технике обычно рассматривается ограниченное количество процессов, а следовательно, и теплоемкостей. Это будет более подробно рассмотрено в последующих главах.

§⁵ Обратимые и необратимые процессы

Мы уже говорили о равновесных и неравновесных процессах. Определение обратимых и необратимых процессов неразрывно связано с этими понятиями. Прежде всего необходимо ввести понятие квазиравновесных, или, как их иначе называют, квазистатических, процессов.

Под квазистатическим процессом понимают процесс с малым отклонением от равновесного состояния. Это бесконечно медленный процесс, состоящий из ряда последовательных почти равновесных состояний.

Равновесных процессов, по существу, в природе нет, но квазистатических процессов много, и они имеют большое практическое значение. Равновесные процессы являются предельным случаем квазистатических.

Отметим два важных свойства равновесных процессов.

Во-первых, равновесные процессы можно изображать графически. Это объясняется тем, что только равновесные процессы описываются уравнениями состояния, т. е. для них можно написать функциональную зависимость между параметрами p , V , T , а всякую функциональную зависимость можно изобразить графически.

Так, например, на рис. 8 изображен график зависимости $pV = \text{const}$ в случае равновесного процесса.

Во-вторых, равновесные процессы обладают свойством обратимости. Под обратимыми процессами мы понимаем такие процессы, которые могут проходить как в прямом, так и в обратном направлениях, причем в последнем случае система проходит через те же состояния, что и при прямом процессе. При этом ни в окружающей среде, ни в самой системе не возникает никаких остаточных изменений.

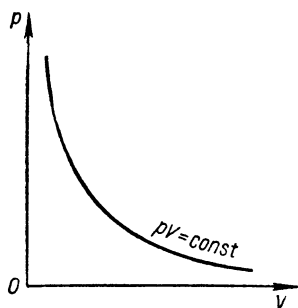


Рис. 8. Изотерма идеального газа.

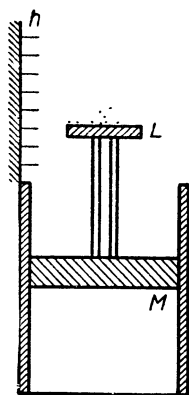


Рис. 9. Схема опыта, иллюстрирующего равновесный процесс в газе.

Для более конкретного представления этого процесса проф. А. Б. Млодзеевский предложил интересную схему опыта, изображенную на рис. 9.

На поршне M укреплен столик L с песком. Если с последнего снять несколько песчинок на соответствующую полку h , поршень станет легче и под действием давления рабочего тела (газа) поднимется на уровень с другой полкой. На эту полку можно сбросить еще несколько песчинок, отчего поршень со столиком поднимется к следующей полке и т. д. Если песчинки бесконечно малы и полки расположены бесконечно часто, можно считать подъем поршня бесконечно медленным и изотермическим, а давление одинаковым во всем объеме газа и равным внешнему давлению на поршень. Если теперь проводить процесс в обратном направлении, т. е. бросать на столик L с каждой полки по бесконечно малой песчинке, можно утверждать, что система будет проходить через те же состояния, что и в прямом направлении, при этом никаких изменений ни в самой системе, ни в окружающей среде не возникает.

Процессы, не удовлетворяющие условиям обратимости, называются необратимыми. С последними мы обычно имеем дело в природе и на практике. Если в ранее рассмотренном примере снять с поршня значительный груз, то внешнее давление сразу станет меньше давле-

ния газа под поршнем, в результате чего произойдет быстрое расширение газа, сопровождающееся понижением его температуры. Кроме того, при быстром движении поршня часть механической энергии вследствие трения расходуется на нагревание окружающей среды. Сжимаемая газ так же быстро до прежнего объема, мы в связи с потерей части энергии не можем уже вернуть его в первоначальное состояние. В этом случае также непосредственно под поршнем давление будет больше, чем во всем объеме, и равновесие системы нарушится. Можно сказать, что всякий равновесный процесс обратим, всякий неравновесный процесс обязательно необратим.

Обратимые процессы являются абстракцией и в чистом виде в природе не реализуются. Однако рассмотрение обратимых процессов играет большую роль в термодинамике, так как, во-первых, многие процессы в природе и технике являются практически почти обратимыми. Во-вторых, обратимые процессы являются наиболее экономичными и приводят к максимальному значению коэффициента полезного действия для тепловых машин. Изучая эти процессы, можно указать, как мы увидим ниже, пути повышения коэффициента полезного действия реальных тепловых машин.

§⁶ Аналитическая формулировка первого начала термодинамики

Аналитически первое начало термодинамики можно записать в виде:

$$d'Q = dU + d'W. \quad (2,8)$$

Теплота, получаемая системой, идет на увеличение внутренней энергии системы и на совершение работы.

Как видно из равенства (2, 8), количество теплоты $d'Q$, как сумма полного dU и неполного $d'W$ дифференциалов, не является полным дифференциалом.

Аналитическая формулировка первого начала (2, 8), справедлива как для обратимых, так и для необратимых процессов.

Для случая расширения идеального газа первое начало термодинамики запишется:

$$d'Q = dU + p' dV. \quad (2,8')$$

Эта запись справедлива для равновесного и для неравновесного процессов, ибо p' есть внешнее давление, оказываемое на газ. Для равновесного процесса внешнее давление p' равно давлению p , и первое начало термодинамики для этого случая запишется в виде:

$$d'Q = dU + pdV. \quad (2,9)$$

Поскольку внутренняя энергия обладает полным дифференциалом dU , она является функцией состояния системы. Работа W , совершаемая системой над внешними телами, и теплота Q , полученная системой от внешнего источника, не обладают полными дифференциалами и не являются, следовательно, функциями состояния. Эти величины зависят от пути, по которому система переходит из начального в конечное состояние.

§⁷ Методологическое значение первого начала термодинамики — закона сохранения и превращения энергии

История развития науки показывает, что вокруг закона сохранения и превращения энергии всегда велась весьма острая борьба между материализмом и идеализмом.

Закон сохранения и превращения энергии имеет большое методологическое значение. Энгельс уделял ему особое внимание как одному из основных положений диалектического материализма. Он подчеркивал количественную и качественную стороны данного закона. Энгельс писал: «Если еще десять лет тому назад новооткрытый великий основной закон движения понимался лишь как закон *сохранения* энергии, лишь как выражение того, что движение не может быть уничтожено и создано, т. е. понимался только с количественной стороны, то это узкое, отрицательное выражение все более вытесняется положительным выражением в виде закона *превращения* энергии, где впервые вступает в свои права качественное содержание процесса...» (Анти-Дюринг, стр. 9, М., Политиздат, 1966).

В своем знаменитом труде «Материализм и эмпириокритицизм» В. И. Ленин подверг резкой критике возникший еще в конце XIX — начале XX в. энергетизм Оствальда, показав его идеалистическую направленность.

Согласно концепции Оствальда, все многообразные явления природы можно свести к энергетическим изменениям. Появление такой точки зрения было обусловлено тем, что к концу XIX в. понятие энергии приобрело значение важнейшего понятия физики, а закон сохранения и превращения энергии получил всеобщее признание. В связи с этим физико-химик Оствальд выдвинул идею замены понятия материи понятием энергии. Он утверждал, что под понятие энергии можно подвести «все физические явления, данные нам в опыте».

«Мы замечаем, — писал он, — что все, происходящее во внешнем мире, может быть исчерпывающим образом охарактеризовано, когда указывают род и количество тех энергий, которые тратятся или превращаются в данном процессе». (Лекция о натурфилософии, Лейпциг, 1902, стр. 109.)

Здесь ясна попытка оторвать движение от материи и рассматривать его как нечто совершенно независимое от последней. Критикуя энергетизм Оствальда, В. И. Ленин показал, что отрыв движения от материи неизбежно ведет к устранению материи и, следовательно, к идеализму; признание существования энергии без материи равносильно признанию мышления без источника мысли.

«Энергетическая физика, — писал Ленин, — есть источник новых идеалистических попыток мыслить движение без материи — по случаю разложения считавшихся дотоле неразложимыми частиц материи и открытия дотоле невиданных форм материального движения» (Материализм и эмпириокритицизм, М., Политиздат, 1965, стр. 258).

В последнее время замечательное открытие взаимосвязи энергии и массы, выражаемое формулой $E=mc^2$, было использовано современным «физическим» идеализмом для возрождения энергетизма Оствальда. Закон взаимосвязи массы и энергии трактовался идеалистами как закон превращения массы в энергию, что означало попытку отмены закона сохранения массы и закона сохранения и превращения энергии и сведение их в один закон сохранения массы — энергии. Такая явно идеалистическая трактовка закона сохранения и превращения энергии противоречит всей его истории развития.

Тесная связь массы и энергии, даваемая законом $E=mc^2$, означает, что в физических процессах всякие из-

менения массы должны сопровождаться энергетическими изменениями.

В действительности имеют место два закона — закон сохранения и превращения вещества и закон сохранения и превращения энергии. Открытие же тесной связи между массой и энергией показывает, что, хотя каждый из этих законов имеет вполне самостоятельное значение, нельзя их рассматривать независимо друг от друга, поскольку немыслимо никакое материальное превращение без энергетического, т. е. нет материи без движения, так же, как нет движения без материи. В этом смысле можно говорить о законе сохранения материи и энергии как о всеобщем законе. Поскольку еще имеют место попытки дать идеалистическую трактовку закона сохранения и превращения энергии, этот вопрос не теряет своего актуального значения и в настоящее время.

§⁸ Связь между теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объеме

Возьмем внутреннюю энергию как функцию объема и температуры:

$$U = f(V, T). \quad (2,10)$$

Подставим полный дифференциал этой функции

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (2,11)$$

в выражение первого начала термодинамики (2, 9):

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + p dV. \quad (2,12)$$

Предположим, что процесс проходит при постоянном объеме ($dV=0$), тогда

$$d'Q = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V dT. \quad (2,13)$$

В этом случае

$$d'Q = c_V dT. \quad (2,14)$$

Из равенств (2, 13) и (2, 14) следует:

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2,15)$$

т. е. c_V есть частная производная внутренней энергии по температуре при $V = \text{const}$. С учетом равенства (2, 15) соотношение (2, 12) принимает вид:

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + c_V dT + p dV. \quad (2,16)$$

Предположив, что процесс идет при постоянном давлении ($p = \text{const}$), можем записать:

$$d'Q = c_p dT,$$

и уравнение (2, 16) примет вид:

$$c_p dT = c_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p dV,$$

или

$$(c_p - c_V) dT = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV.$$

Учитывая, что $\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ при $p = \text{const}$, окончательно получим:

$$c_p - c_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2,17)$$

Соотношение (2, 17) устанавливает связь между теплоемкостями c_p и c_V и частными производными:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Следовательно, если из теории или эксперимента известно уравнение состояния системы и выражение внутренней энергии, то можно найти разность теплоемкостей $c_p - c_V$.

Если предположить, что процесс идет при постоянном x , где x — может означать любой постоянный параметр, то, проводя рассуждения, аналогичные предыдущим, получим связь между теплоемкостями и частными производными внутренней энергии по объему и объема по температуре в общей форме:

$$c_x - c_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_x. \quad (2,18)$$

Однако с помощью только первого начала термодинамики связь между c_x , c_V и параметрами состояния в раскрытом виде может быть получена лишь для простейших систем.

Найдем выражение для внутренней энергии и разности теплоемкостей $c_p - c_v$ идеального газа. Полное изменение внутренней энергии равно сумме двух слагаемых: первое из них $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ обусловлено изменением сил взаимодействия между молекулами, второе слагаемое $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ — изменением кинетической энергии молекул. Так как в идеальном газе силы взаимодействия между молекулами отсутствуют, то $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0$, и соотношение (2, 11) упрощается:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = c_v dT. \quad (2,19)$$

В интегральной форме соотношение (2, 19) принимает вид:

$$U = c_v (T_2 - T_1). \quad (2,20)$$

Определим теперь разность теплоемкостей идеального газа. В этом случае $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ и уравнение (2, 17) имеет вид:

$$c_p - c_v = p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2,21)$$

Объем многих твердых тел, например резины, каучука, камня и т. д., лишь незначительно изменяется с повышением температуры. Поэтому в практических расчетах для этих тел можно принять $c_v = c_p$, т. е. что теплоемкость при постоянном объеме у них равна теплоемкости при постоянном давлении. Для металлов и других тел, объем которых сильно зависит от температуры, это равенство несправедливо.

Найдя $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ из уравнения состояния идеального газа (1, 6) и подставив в равенство (2, 21), получим:

$$c_p - c_v = R. \quad (2,22)$$

Уравнение (2, 22) носит имя Роберта Майера. Оно показывает, что разность теплоемкостей ($c_p - c_v$) идеального газа есть величина постоянная, равная универсальной газовой постоянной R .

Роберт Майер использовал в свое время уравнение (2, 22) для определения механического эквивалента теплоты.

В термодинамике проблема теплоемкостей полного решения не находит.

Современная теория теплоемкости была создана на основе статистической физики и квантовой механики. В статистической физике доказывается равномерное распределение энергии по степеням свободы. Согласно теории для идеального газа

$$U = \frac{i}{2} kT,$$

где i — число степеней свободы, k — постоянная Больцмана.

Тогда

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{i}{2} R. \quad (2,23)$$

Соотношение (2, 23) показывает, что согласно классической статистической физике теплоемкость не зависит от температуры, а зависит только от числа степеней свободы i . Поскольку число поступательных степеней свободы равно трем, то $i = 3 + i'$, где i' — число вращательных степеней свободы. Отсюда

$$c_V = \frac{3 + i'}{2} R \quad (2,24a)$$

и

$$c_p = c_V + R = \frac{3 + i'}{2} R + R = \frac{5 + i'}{2} R. \quad (2,24б)$$

Может ли меняться число степеней свободы с ростом температуры? Квантовая механика отвечает на этот вопрос утвердительно. Оказывается, при высокой температуре возникает еще колебательное движение атомов в молекуле, т. е. появляются новые степени свободы, так что в общем случае выражения для теплоемкостей (2, 24a) и (2, 24б) можно записать так:

$$c_V = \frac{3 + i'}{2} R + c'(T), \quad (2,25)$$

$$c_p = \frac{5 + i'}{2} R + c'(T), \quad (2,26)$$

где $c'(T)$ — теплоемкость, связанная с колебательными степенями свободы*.

Например, в случае двухатомных газов квантовая статистика дает для $c'(T)$:

$$c'(T) = \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{-\frac{\theta}{T}} - 1 \right)} MR. \quad (2,27)$$

* Формулы (2,25) и (2,26) могут быть записаны в самом общем виде, если учесть зависимость i' от T .

В (2, 27) θ — характеристическая температура, равная $\frac{h\omega}{k}$, где h — постоянная Планка ($h=6,624 \cdot 10^{-27}$ эрг · сек), k — постоянная Больцмана ($k=1,38 \cdot 10^{-23}$ вт · сек / град), ω — собственная частота колебаний.

Таким образом, как видно из (2, 27), квантовая статистика устанавливает не только зависимость теплоемкости от температуры, но и предсказывает принципиально новое явление: неравномерность распределения энергии по степеням свободы. При приближении температуры тела к абсолютному нулю наступает так называемое «вырождение степеней свободы» (постепенно исчезают колебательные движения атомов в молекуле, затормаживаются вращательные движения молекул, а при абсолютном нуле прекращаются и поступательные движения молекул).

При $T=0^\circ\text{K}$ теплоемкость равна нулю (см. гл. 10).

Результаты, полученные из квантовой статистики, находятся в хорошем соответствии с опытными данными.

§⁹ Применение первого начала термодинамики к некоторым термодинамическим процессам

Несмотря на то, что различных термодинамических процессов существует весьма много, для решения теоретических и практических задач достаточно изучить наиболее типичные из них.

Изобарическим процессом называется процесс, протекающий при постоянном давлении ($p=\text{const}$). На диаграмме p, V этот процесс изображается прямой, параллельной оси объемов (рис. 10).

Так как $p=\text{const}$, то выражение элементарной работы легко интегрируется.

$$W = \int_1^2 p dV = p \int_1^2 dV = p(V_2 - V_1), \quad (2,28)$$

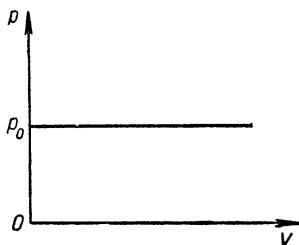
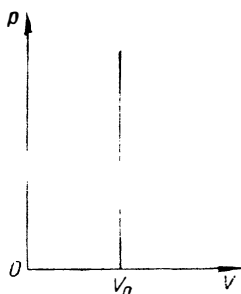


Рис. 10. График изобарического процесса.

Рис. 11. График изохорического процесса.



и первое начало термодинамики для изобарического процесса принимает вид:

$$d'Q = dU + p(V_2 - V_1). \quad (2,29)$$

Теплоемкость c_p при изобарическом процессе имеет конечное значение.

Изохорическим процессом называется процесс, протекающий при постоянном объеме ($V = \text{const}$). Графически этот процесс изображается прямой, параллельной оси давлений (рис. 11).

Первое начало термодинамики для изобарического процесса имеет вид:

$$d'Q = dU. \quad (2,30)$$

Из соотношения (2, 30) видно, что теплота, подводимая к системе при этом процессе, полностью идет на повышение внутренней энергии, т. е. система не совершает работы.

Теплоемкость c_v при изохорическом процессе является также конечной величиной.

Изотермическим процессом называется процесс протекающий при постоянной температуре ($T = \text{const}$). В случае идеального газа он описывается уравнением Бойля—Мариотта и графически на диаграмме pV изображается гиперболической кривой $pV = \text{const}$ (рис. 8).

Запишем первое начало термодинамики для данного случая:

$$d'Q = c_v dT + p dV. \quad (2,31)$$

Но

$$dT = 0,$$

следовательно,

$$d'Q = p dV. \quad (2,32)$$

Последнее соотношение свидетельствует о том, что в рассматриваемом случае вся полученная системой теплота идет на совершение работы. Теплоемкость при изотермическом процессе $c_T = \pm \infty$.

Адиабатическим процессом называется процесс, при котором рассматриваемая система не обменивается теплом с окружающей средой. Это не значит, что рассматриваемая система должна находиться в адиабатической оболочке в буквальном смысле этого слова. К адиабатическим процессам относятся, например, процессы распространения звука в среде и истечения газа из сопла. В первом случае скорость распространения звуковой волны настолько велика, что обмен энергией между волной и средой не успевает произойти и, следовательно, распространение звуковой волны можно считать процессом адиабатическим. Истечение газа из сопла происходит с большой скоростью, часто превышающей скорость звука, поэтому такой процесс можно считать практически адиабатическим.

Первое начало термодинамики для адиабатной системы запишется в виде:

$$d'Q = dU + d'W = 0$$

или

$$dU = -d'W. \quad (2,33)$$

Работа $d'W$ считается положительной, если ее совершает система, и отрицательной, если работу совершают над системой.

Выведем уравнение адиабаты для идеального газа. Для этого воспользуемся первым началом термодинамики и уравнением состояния идеального газа.

Так как

$$dU = c_v dT, \text{ а } d'W = p dV,$$

то соотношение (2, 33) для адиабатного процесса будет иметь вид:

$$c_V dT = -p dV. \quad (2,34)$$

Откуда

$$dT = -\frac{p dV}{c_V}.$$

Соотношение (2, 34) позволяет сделать вывод: если при адиабатическом процессе происходит расширение газа, то температура его понижается. Наоборот, сжатие газа сопровождается повышением температуры.

Продифференцируем уравнение состояния (1, 6):

$$p dV + V dp = R dT. \quad (2,35)$$

На основании равенства (2, 34):

$$p dV + V dp = -R \frac{p dV}{c_V}, \quad (2,36)$$

или

$$c_V (p dV + V dp) = -R (p dV). \quad (2,37)$$

По уравнению Роберта Майера: $R = c_p - c_V$. Раскрыв скобки и приведя подобные члены в уравнении (2, 37), получим:

$$c_V V dp + c_p p dV = 0. \quad (2,38)$$

Разделив полученное выражение на произведение $c_V V p$ и обозначив отношение $\frac{c_V}{c_p}$ через γ , получим:

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0. \quad (2,39)$$

Считая теплоемкости c_p и c_V , а следовательно, и их отношение $\gamma = \frac{c_p}{c_V}$ величинами постоянными, после интегрирования уравнения (2, 39) найдем:

$$\ln p + \gamma \ln V = \ln a,$$

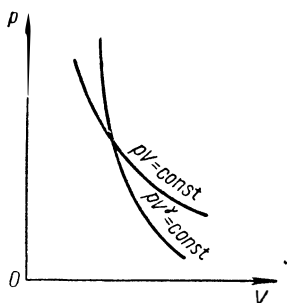
где a — произвольная постоянная.

Или

$$pV^\gamma = a = \text{const}. \quad (2,40)$$

Уравнение (2, 40) называется уравнением Пуассона. Графически описываемая им зависимость изображается

Рис. 12. Изотерма $pV = \text{const}$
и адиабата $pV^\gamma = \text{const}$.



кривой, аналогичной изотерме $pV = \text{const}$, но круче спадающей к оси объемов (см. рис. 12). Теплоемкость при адиабатическом процессе постоянна и равна нулю: $c_{\text{ад}} = 0$.

Политропическим процессом называется процесс, протекающий при постоянной теплоемкости.

Поскольку политропические процессы имеют большое практическое значение, на их рассмотрении следует остановиться более подробно. Рассмотренные выше адиабатический и изотермический процессы являются частными случаями политропического, так как теплоемкости $c_T = \pm \infty$, $c_{\text{ад}} = 0$ есть постоянные величины.

При изобарическом и изохорическом процессах теплоемкости c_p и c_v конечны, но меняются, например, с изменением температуры; поэтому вообще эти процессы считать частными случаями политропического процесса нельзя. Однако, когда c_p или c_v постоянны, то можно рассматривать изобарический и изохорический процессы как частные случаи политропического.

Найдем уравнение политропы в случае идеального газа. Для этого воспользуемся уравнением Клапейрона — Менделеева и соотношением теплоемкостей:

$$c_x = c_v + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_x. \quad (2,41)$$

Учитывая, что $p = \frac{RT}{V}$, найдем выражение для $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_x$ из соотношения (2,41):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_x = \frac{c_x - c_v}{R} \cdot \frac{V}{T}.$$

Так как

$$R = c_p - c_v,$$

то

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x = \frac{c_x - c_v}{c_p - c_v} \cdot \frac{V}{T}. \quad (2,42)$$

Разделив переменные в уравнении (2,42):

$$\frac{dV}{V} = \frac{c_x - c_v}{c_p - c_v} \cdot \frac{dT}{T} \quad (2,43)$$

и интегрируя уравнение (2,43), получим:

$$\ln V = \frac{c_x - c_v}{c_p - c_v} \ln T + \ln a, \quad (2,44)$$

где $a = \text{const}$. Или:

$$VT^{\frac{c_x - c_v}{c_p - c_v}} = \text{const}. \quad (2,45)$$

Часто пользуются уравнением политропы, выраженным через параметры p и V :

$$pV^{\frac{c_p - c_x}{c_v - c_x}} = \text{const}, \quad (2,46)$$

которое нетрудно получить из уравнения (2,45), используя уравнение состояния $pV = RT$.

Последнее уравнение можно записать в виде:

$$pV^n = \text{const}. \quad (2,46')$$

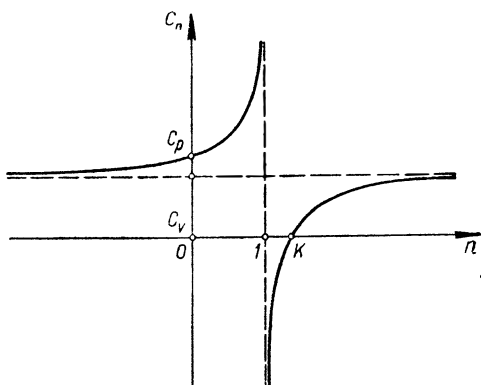
Величина $n = \frac{c_p - c_x}{c_v - c_x}$ называется показателем политропы.

Каждый из политропических процессов характеризуется вполне определенным постоянным значением показателя политропы n . Поэтому теплоемкость c_x в этом случае целесообразно обозначать через c_n .

$$c_n = \frac{nc_v - c_p}{n - 1} = \frac{n - \gamma}{n - 1} \cdot c_v.$$

Это и есть выражение теплоемкости политропического процесса.

Рис. 13. Зависимость теплоемкости c_n от показателя политропы n .



Какие значения может иметь показатель политропы n ? Рассмотрим три случая.

1) $1 < n < \gamma$, где $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$. В этом случае $c_n < 0$, т. е.

при данных условиях теплоемкость является величиной отрицательной. Последнее утверждение говорит о существовании процессов, при которых для нагревания системы на 1°C необходимо от системы отнимать тепло. Иными словами, наличие отрицательной теплоемкости показывает, что при некоторых процессах, несмотря на подвод к системе теплоты, ее температура уменьшается. Процессы с отрицательной теплоемкостью наблюдаются в астрофизике (распад звезд), а также при использовании насыщенных паров в теплотехнике.

2) $n = \gamma$. В этом случае $c_n = 0$. Политропический процесс вырождается в частный случай — адиабатический процесс.

3) При $n > \gamma$, $c_n > 0$.

Характер зависимости теплоемкости c_n от показателя политропы n изображен на рис. 13.

Рассмотрим изменение температуры в политропическом процессе.

Для политропического процесса в идеальном газе имеем:

$$d'Q = c_n(T_2 - T_1); \quad dU = c_v(T_2 - T_1).$$

Согласно аналитической записи первого начала термодинамики (2, 8):

$$d'W = c_n(T_2 - T_1) - c_v(T_2 - T_1).$$

Так как

$$c_n = \frac{nc_V - c_p}{n-1} \quad \text{и} \quad \frac{c_p}{c_V} = \gamma,$$

то

$$d'W = \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2). \quad (2,47)$$

Соотношение (2,47) показывает, что при политропическом процессе совершение газом работы сопровождается понижением температуры.

§¹⁰ Установление связи между адиабатическим и изотермическим модулями упругости и скоростью звука

Предварительно выведем уравнение адиабаты для общего случая, исходя из уравнений (2,16) и (2,17).

Поскольку рассматривается адиабатический процесс, то $d'Q=0$ и уравнение (2,16) запишется в виде:

$$c_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV = 0. \quad (2,48)$$

Из уравнения (2,17) и (2,48) можно получить уравнение адиабаты для общего случая, выраженное через независимые переменные T и V :

$$dT + (\gamma - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0. \quad (2,49)$$

Учитывая, что модули упругости связаны с переменными p и V , найдем уравнение адиабаты в тех же переменных.

Из уравнения состояния $T = f(p, V)$ определим дифференциал температуры:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV. \quad (2,50)$$

Совместное решение уравнений (2,49) и (2,50) приводит к выражению адиабаты для общего случая в переменных p и V :

$$dp = -\gamma \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V} dV, \quad \text{или} \quad \left(\frac{dp}{dV} \right)_{\text{ад}} = -\gamma \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V}. \quad (2,51)$$

По определению адиабатического и изотермического модулей упругости:

$$K_{ад} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{ад}, \quad K_{из} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{из}. \quad (2,52)$$

Для случая изотермического процесса ($dT=0$) уравнение (2, 50) можно записать так:

$$\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{из}. \quad (2,53)$$

Сравнивая последнее уравнение с уравнением (2, 51), находим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{ад} = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{из}, \quad (2,54)$$

или, согласно соотношениям (2, 52):

$$\gamma = \frac{K_{ад}}{K_{из}}. \quad (2,55)$$

Учитывая, что величина, обратная упругости, есть коэффициент сжимаемости:

$$\beta_{ад} = \frac{1}{K_{ад}}; \quad \beta_{из} = \frac{1}{K_{из}}, \quad (2,56)$$

получим следующую зависимость коэффициентов сжимаемости:

$$\gamma = \frac{\beta_{из}}{\beta_{ад}}. \quad (2,57)$$

Теперь установим связь между отношением теплоемкостей $\frac{c_p}{c_v}$ и скоростью звука в среде.

Скорость распространения звука в среде определяется из уравнения $c^2 = \frac{\partial p}{\partial \rho}$, где ρ — плотность среды.

Так как плотность среды обратно пропорциональна удельному объему $\rho = \frac{1}{v}$, то

$$c^2 = -v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right). \quad (2,58)$$

Распространение звука в среде является адиабатным процессом, поэтому

$$c^2 = -v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{ад}. \quad (2,59)$$

Подставляя выражения

$$K_{ад} = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{ад} \quad \text{и} \quad \rho = \frac{1}{v}$$

в выражение для скорости звука, получим равенство:

$$c^2 = \frac{K_{ад}}{\rho} = \frac{1}{\rho \beta_{ад}} \quad (2,60)$$

или согласно соотношению (2,57):

$$c^2 = \frac{\gamma}{\rho \beta_{из}}. \quad (2,61)$$

Наконец, можно установить связь между модулями упругости и скоростью звука. Подставляя значение (2,57) в формулу скорости звука (2,61), окончательно получим искомое соотношение:

$$c^2 = \frac{1}{\rho \beta_{из}} \cdot \frac{K_{ад}}{K_{из}}. \quad (2,62)$$

2. Задачи и упражнения

1. Написать выражение первого начала для единицы объема непроводящего диэлектрика, помещенного во внешнее постоянное однородное электрическое поле (например, между пластинами конденсатора), предполагая для простоты векторы $\vec{E}$ и $\vec{D}$ параллельными в каждой точке, а удельный объем постоянным.

Решение. Элементарная электрическая работа для единицы объема диэлектрика равна $-\frac{1}{4\pi} \vec{E} d\vec{D}$. Пренебрегая, по условию, работой расширения (сжатия) $p dV$, запишем первое начало в виде:

$$d'Q = dU_{полн} - \frac{\vec{E} d\vec{D}}{4\pi},$$

где $d'Q$ — элементарное количество подводимого тепла; $U_{полн}$ — энергия системы, включая энергию электрического поля.

Введем электрическую поляризацию $\vec{P}$ по формуле $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$ и выделим из выражения полной энергии

$U_{\text{полн}}$ энергию электрического поля в вакууме, положив

$$U_{\text{полн}} = U + \frac{E^2}{8\pi}.$$

Тогда получим: $d'Q = dU - EdP$.

2. Вычислить работу, совершаемую внешним электрическим полем при поляризации диэлектрика.

Решение. В качестве термодинамической системы возьмем диэлектрик, находящийся между двумя пластинами плоского конденсатора. Работа, которую нужно совершить при переносе электрического заряда dq между двумя точками с разностью потенциалов φ , равна $d'W = -\varphi dq$.

Если S — площадь пластины, а σ — поверхностная плотность заряда, то электрический заряд $q = S\sigma$. Поскольку электрическая индукция $D = 4\pi\sigma$, изменение количества электричества $dq = S d\sigma = S \frac{dD}{4\pi}$.

Так как потенциал и напряженность электрического поля связаны соотношением $\varphi = El$, то, подставляя φ и dq в выражение работы $d'W$, получим: $d'W = -\frac{Sl}{4\pi} EdD$.

Работа, отнесенная к единице объема $V = Sl$ диэлектрика, будет равна:

$$d'W_1 = -\frac{E}{4\pi} dD.$$

Поскольку

$$dD = dE + 4\pi dP,$$

то

$$d'W_1 = -\frac{E}{4\pi} dE - EdP,$$

где P — вектор поляризации единицы объема диэлектрика.

3. Вычислить работу испарения воды, если при переходе одного моля воды (18 г) в пар при 100°C увеличение объема составляет $V_B - V_A = 30\,186 \text{ см}^3/\text{моль}$. Давление в течение процесса постоянно и равно $p = 1,013 \cdot 10^6 \text{ дн/см}^2 = 1 \text{ атм}$. Отв. $W = 3,06 \text{ кдж}$.

4. Дан 1 моль газа при нормальных условиях ($V_A = V_0 = 22\,414 \text{ см}^3$, $p = 1 \text{ атм}$). Вычислить работу, необходимую для уменьшения объема этого газа

в 2 раза, считая, что процесс подчиняется закону Бойля — Мариотта:

$$pV = p_A V_A.$$

$$\text{Отв. } W \approx -1,57 \text{ кдж.}$$

5. В калориметр, содержащий 200 г воды (начальная температура $t_1 = 20^\circ \text{C}$), бросают куски металла весом по 300 г, имеющие начальную температуру $t_2 = 100^\circ \text{C}$. Температура равновесия t равняется: для алюминия ($\mu = 27,0 \text{ г}$) $39,5^\circ \text{C}$, для железа ($\mu = 55,8 \text{ г}$) $31,9^\circ \text{C}$, для цинка ($\mu = 65,4 \text{ г}$) $29,8^\circ \text{C}$, для серебра ($\mu = 107,9 \text{ г}$) $26,2^\circ \text{C}$. Найти удельную ($c_{\text{уд}}$) и молярную теплоемкости (C) этих четырех металлов (μ — атомный вес).

Отв.

для алюминия: $c_{\text{уд}} = 0,21 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$; $C = 5,67 \text{ кал/град}$;
 для железа: $c_{\text{уд}} = 0,116 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$; $C = 6,47 \text{ кал/град}$;
 для цинка: $c_{\text{уд}} = 0,093 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$; $C \approx 6,08 \text{ кал/град}$;
 для серебра: $c_{\text{уд}} = 0,056 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$; $C \approx 6,04 \text{ кал/град}$.

6. Стержень длиной l растягивается силой P . Считая деформацию упругой (так что длина стержня является функцией P и температуры), показать, что изотермический и адиабатический коэффициенты удлинения $\frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial P}$, связаны соотношением

$$\left(\frac{\partial l}{\partial P} \right)_{\text{ад}} = \frac{c_l}{c_P} \left(\frac{\partial l}{\partial P} \right),$$

где c_l и c_P — теплоемкости стержня при постоянной длине и постоянном растягивающем усилии соответственно.

Решение. Работа упругих сил стержня при удлинении на dl равна $-Pdl$, поэтому первое начало термодинамики принимает вид: $d'Q = dE - Pdl$, где E — энергия стержня. Запишем равенство (2, 12) в переменных l , T и в переменных P , T , введя обозначение $\left(\frac{\partial E}{\partial l} \right)_P - P = \kappa$:

$$\begin{aligned} d'Q &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_l dT + \kappa dl = \\ &= \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_l + \kappa \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_P \right\} dT + \kappa \left(\frac{\partial l}{\partial P} \right)_T dP. \end{aligned}$$

Отсюда по определению c_l и c_p :

$$c_l = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_l; \quad c_p = c_l + \kappa \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p. \quad (2,63)$$

Перепишав равенство (2,12) в переменных P, l , получаем с помощью соотношения (2,63):

$$d'Q = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_p dl + c_l \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_l dP.$$

Для адиабатического процесса $d'Q = 0$, откуда

$$\left(\frac{\partial l}{\partial P} \right)_{ад} = - \frac{c_l}{c_p} \cdot \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_l}{\left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_p} \equiv \left(\frac{\partial l}{\partial P} \right)_T \left(\frac{c_l}{c_p} \right).$$

7. Определить работу при изотермическом расширении газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

Решение. Работа расширения газа выражается интегралом:

$$A = \int_1^2 p dV.$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса (1,9), разрешенное относительно давления p , имеет вид:

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

Следовательно, работа при изотермическом расширении 1 моля газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, равна:

$$\begin{aligned} A &= \int_1^2 \frac{RT}{V-b} dV - \int_1^2 \frac{a}{V^2} dV = \\ &= RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right), \end{aligned}$$

где V_1 и V_2 — начальное и конечное значения молярного объема.

8. Определить особенности следующих политропных процессов:

$$pV^{0,8} = \text{const}; \quad pV^{1,3} = \text{const}; \\ pV^{1,5} = \text{const}.$$

Коэффициент γ принять равным 1,4.

Решение. Процесс $pV^{0,8} = \text{const}$ принадлежит к первой группе политропных процессов, так как в нем $n < \gamma$.

$$\text{Коэффициент } \alpha = \frac{c_V}{c_n} = \frac{n-1}{n-\gamma} = \frac{0,8-1}{0,8-1,4} = \frac{1}{3}.$$

В данном процессе при расширении газа к нему подводится теплота, одна треть которой идет на увеличение внутренней энергии газа, а две трети — на совершение внешней работы. Следовательно, температура газа при его расширении в этом процессе увеличивается.

9. Аналогичным образом исследовать остальные процессы и показать относительное расположение политроп в pV -диаграмме.

10. В политропном процессе газ при расширении получает 10 ккал теплоты. Рассчитать процесс, если объем газа увеличивается в 10 раз, а давление уменьшается в 8 раз.

$$\text{Отв. } n = 0,9; \quad \alpha = \frac{1}{5}; \quad \Delta U = 2 \text{ ккал}.$$

11. В процессе сжатия совершается 20 000 кДж работы и от газа отводится 60 ккал теплоты. Определить n , считая $\gamma = 1,4$.

$$\text{Отв. } n = 0,9.$$

12. Показать, что для веществ, подчиняющихся закону соответственных состояний, справедливо соотношение

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{p_{к_2} \beta_{ад_2}}{p_{к_1} \beta_{ад_1}},$$

где γ_1 и γ_2 — отношение теплоемкостей $\frac{c_p}{c_v}$ рассматриваемых веществ,
 $\beta_{ад_1}$ и $\beta_{ад_2}$ — коэффициенты адиабатической сжимаемости веществ,
 $p_{к_1}$ и $p_{к_2}$ — их критические давления.

Решение. Пользуясь ранее полученными соотношениями (2,57) и (1,24), находим:

$$\frac{\gamma_1 \beta_{ад_1}}{\gamma_2 \beta_{ад_2}} = \frac{p_{к_2}}{p_{к_1}},$$

откуда

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{p_{к_2} \beta_{ад_2}}{p_{к_1} \beta_{ад_1}}.$$

Последнее уравнение можно с успехом применить для определения $\frac{c_p}{c_v}$ вещества, подчиняющегося закону соответственных состояний, если известны из опыта $\beta_{ад}$ и отношение теплоемкостей хотя бы для одного вещества, удовлетворяющего этому закону.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. ЯСТРЖЕМВСКИЙ,
Техническая термодинамика, Госэнергоиздат, 1953.
2. А. М. ЛИТВИН,
Техническая термодинамика, Госэнергоиздат, 1956.
3. В. Ф. НОЗДРЕВ,
Применение ультразвуки в молекулярной физике, Гостехиздат, 1958.
4. А. Г. САМОЙЛОВИЧ,
Термодинамика и статистическая физика, Гостехиздат, 1955.

Круговые процессы, или циклы. Цикл Карно. Идеальные циклы тепловых двигателей

§1 Круговые процессы

Основные термодинамические процессы (изотермический, изобарический, изохорический и др.) графически изображаются в виде некоторых отрезков кривых (или прямых) на диаграмме pV (рис. 8, 10, 11).

Заметим, что рабочее тело в начале и в конце незамкнутого процесса находится в различных состояниях. Параметры, определяющие его состояние, имеют различные значения.

В термодинамике особенно важное значение имеют такие процессы, когда термодинамическая система в конце процесса приходит в первоначальное состояние, и параметры, определяющие это состояние, принимают первоначальные значения. Такие процессы носят название замкнутых процессов или циклов. Например, процесс, изображаемый замкнутой кривой $ABCD$ (рис. 14), является примером такого замкнутого процесса, или цикла. Очевидно, работа, совершенная в результате этого цикла, численно равна площади, ограниченной кривой $ABCD$.

Итак,

если система, проходя ряд состояний, возвращается в свое начальное состояние, то говорят, что данная система совершает цикл.

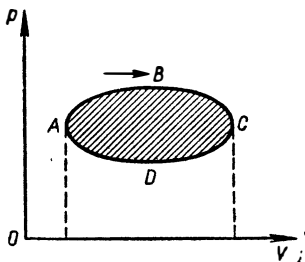
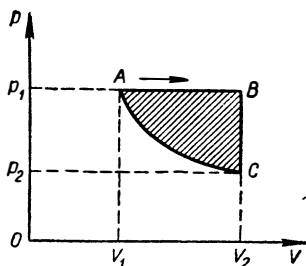


Рис. 14. Пример замкнутого процесса или цикла.

Рис. 15. График цикла, состоящего из изобарического (AB), изохорического (BC) и изотермического (CA) процессов.



В природе существует бесконечное количество циклов. Образует, например, цикл из изобары, изохоры и изотермы (рис. 15). В этом случае рабочее тело, пройдя ряд состояний, вернулось в начальное состояние A . Полезная работа такого цикла равна численно площади ABC .

Возьмем цикл, состоящий из двух изобар (AB , CD) и двух изохор (BC , DA) (рис. 16). Полезная работа такого цикла равна площади $ABCD$.

Остановимся на некоторых общих особенностях циклов.

Прямые и обратные циклы. Циклы, в которых работа совершается за счет затрат теплоты, называются прямыми циклами. В них линия расширения газа на диаграмме pV располагается выше линии сжатия. Прямые циклы совершают все тепловые машины (паровые, двигатели внутреннего сгорания и др.).

Обратными циклами называются циклы, на осуществление которых расходуется механическая энергия. В них линия расширения лежит ниже линии сжатия. Обратные циклы используются при создании холодильных машин.

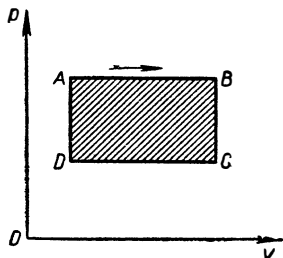


Рис. 16. График цикла, состоящего из изобарического (AB), изохорического (BC), изобарического (CD) и изохорического (DA) процессов.

Изображенные на рис. 14, 15 и 16 циклы, проходимые в направлении, указанном стрелкой, являются прямыми.

Цикл Карно. Возникает вопрос: какой цикл из всего многообразия существующих циклов является самым экономичным, т. е. имеет наибольший коэффициент полезного действия? Такой цикл был предложен французским инженером и ученым Сади Карно в 1824 году.

Представим себе мысленно цикл, состоящий из двух изотермических и двух адиабатических процессов, чередующихся между собой (рис. 17).

Чтобы осуществить цикл Карно, необходимо иметь два термостата и рабочее тело. Упругое тело, совершающее цикл, будем называть рабочим телом. В качестве рабочего тела возьмем газ в цилиндре с подвижным поршнем, на который действует внешнее давление.

Боковые стенки цилиндра и его поршень имеют адиабатную оболочку, дно же такой оболочки не имеет. Термостаты должны иметь бесконечно большую теплоемкость и разные температуры. Термостат, сообщающий рассматриваемой термодинамической системе теплоту, будем называть нагревателем, а термостат, принимающий от рассматриваемой системы теплоту, — холодильником.

Пусть сначала рабочее тело расширяется при постоянной температуре T_1 по изотерме AB . Для этого поставим цилиндр с хорошо проводящим тепло дном на термостат, имеющий температуру T_1 (рис. 18). При изотермическом расширении от состояния A до B газ получит от нагревателя количество теплоты Q_1 при температуре T_1 и, поднимая поршень, совершит положитель-

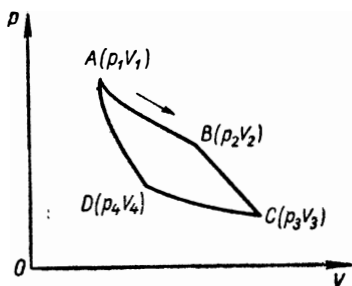
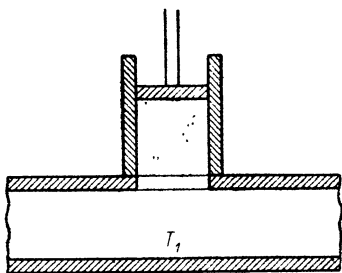


Рис. 17. График цикла Карно, состоящего из изотермического расширения (AB), адиабатического расширения (BC), изотермического сжатия (CD) и адиабатического сжатия (DA).

Рис. 18. Схема, иллюстрирующая реализацию цикла Карно.



ную работу W_{AB} против внешнего давления, численно равную площади, заключенной между кривой AB и осью абсцисс.

В состоянии B давление, объем и температура имеют значение p_2 , V_2 , T_1 . Если бы расширение газа осуществлялось не бесконечно медленно, то при таком расширении температура газа упала бы ниже температуры нагревателя, так как не успевала бы происходить теплопередача от термостата к цилиндру. Такой процесс был бы необратимым. Чтобы процесс расширения газа был обратимым, необходимо увеличивать его объем бесконечно медленно.

Далее снимем цилиндр с термостата и закроем дно термоизолирующей подставкой. Газ за счет внутренней энергии будет расширяться адиабатически. Температура его при этом понизится, а давление упадет. Произойдет адиабатическое расширение газа. Оно будет продолжаться до тех пор, пока температура газа сравняется с температурой холодильника, т. е. до точки C . В этом состоянии температура, объем и давление газа принимают значения p_3 , V_3 , T_2 .

Чтобы перейти от точки C в точку D изотермически, надо снова поставить цилиндр на термостат, но с температурой T_2 . Этот термостат служит холодильником. При изотермическом сжатии газа внешними силами от состояния C до состояния D газ передает холодильнику количество тепла Q_2 .

От точки D до точки A снова совершается адиабатический процесс. Для этого цилиндр снимается с термостата, а его дно закрывается адиабатной заслонкой.

При адиабатическом сжатии системы температура газа повышается. Когда работающее тело возвращается

в исходное положение A , давление, объем и температура принимают прежние значения p_1 , V_1 , T_1 . Цикл закончен.

Работающее тело получает от нагревателя при расширении по изотерме AB количество теплоты Q_1 , а при сжатии по изотерме CD отдает холодильнику количество теплоты Q_2 . При изменении состояния по адиабатам BC и DA тело не получает и не теряет теплоту. Таким образом, в результате цикла тело совершает работу, эквивалентную количеству теплоты $Q_1 - Q_2$. К. п. д. цикла представляет собой отношение полезно затраченного количества теплоты к количеству теплоты, полученному от нагревателя, и выражается отношением:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad \text{или} \quad \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Этот коэффициент показывает, за счет какой доли получаемой теплоты тепловая машина совершает работу. На примере цикла Карно мы видим, что работа совершается не за счет всей теплоты Q_1 , взятой от нагревателя, а только за счет части ее $Q_1 - Q_2$.

Изотермические и адиабатические процессы, из которых состоит цикл Карно, — процессы обратимые. Следовательно, и весь цикл в целом обратим.

§² Цикл Карно с идеальным газом

Рассмотрим цикл Карно, когда рабочим телом в нем является идеальный газ.

Согласно первому началу термодинамики

$$d'Q = dU + d'W. \quad (3,1)$$

При изотермическом процессе внутренняя энергия идеального газа не изменяется. Следовательно, $d'Q = d'W$. Выразим элементарную работу идеального газа, используя уравнение состояния в виде:

$$d'W = p dV; \quad pV = RT;$$

$$d'W = \frac{RT}{V} dV. \quad (3,2)$$

Следовательно, работу при изотермическом процессе от состояния $V_1 p_1$ до состояния $V_2 p_2$ можно выразить так:

$$Q_1 = W_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3,3)$$

При адиабатическом процессе система не получает тепла, и работа расширения происходит за счет убыли внутренней энергии газа, т. е. на адиабате BC $d'Q = 0$.

Работа идеального газа на изотерме CD :

$$Q_2 = W_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (3,4)$$

На адиабате DA система не отдает и не получает теплоту $d'Q = 0$. В результате цикла определим полезную работу, равную разности количества теплоты, полученного рабочим телом от нагревателя и отданного холодильнику:

$$Q_1 - Q_2 = W_1 - W_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (3,5)$$

Чтобы упростить это выражение, покажем, что

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

Для этого из уравнения адиабаты для идеального газа получим для точек B и C :

$$p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma,$$

а для точек D и A :

$$p_1 V_1^\gamma = p_4 V_4^\gamma.$$

Разделим эти выражения почленно:

$$\frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma} = \frac{p_3 V_3^\gamma}{p_4 V_4^\gamma}.$$

Полученное выражение перепишем в таком виде:

$$\frac{p_2 V_2 V_2^{\gamma-1}}{p_1 V_1 V_1^{\gamma-1}} = \frac{p_3 V_3 V_3^{\gamma-1}}{p_4 V_4 V_4^{\gamma-1}}.$$

Так как на изотермах AB и CD (рис. 17) по закону Бойля — Мариотта

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{и} \quad p_3 V_3 = p_4 V_4,$$

то будем иметь:

$$\frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} = \frac{V_3^{\gamma-1}}{V_4^{\gamma-1}}; \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Тогда равенство (3,5) можно переписать в виде:

$$Q_1 - Q_2 = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Найдем теперь к. п. д. цикла Карно для идеального газа:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}},$$

откуда

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (3,6)$$

Из формулы (3,6) следует:

к. п. д. цикла Карно с идеальным газом зависит только от абсолютных температур нагревателя и холодильника.

При возрастании температуры нагревателя или при уменьшении температуры холодильника к. п. д. цикла увеличивается. При $T_1 = T_2$ к. п. д. цикла Карно равен нулю. Это означает, что *нельзя, затратив теплоту, совершить работу, если все тела системы находятся в тепловом равновесии*, т. е. имеют одинаковую температуру.

К. п. д. цикла Карно может быть только меньше единицы. Равенство к. п. д. единице возможно было бы при $T_2 = 0$, что практически нельзя реализовать (см. гл. 4).

Таким образом, получаемую в цикле Карно теплоту нельзя полностью использовать для совершения работы, так как совершение работы в этом случае сопровождается передачей некоторого количества теплоты от нагревателя холодильнику.

Как будет видно дальше, положения, устанавливаемые при рассмотрении цикла Карно для идеального газа, окажутся весьма необходимыми при формулировке второго начала термодинамики.

§³ Идеальные циклы двигателей внутреннего сгорания

Одной из важнейших проблем термодинамики является проблема совершения работы за счет подводимой к двигателю теплоты. Задачей теплотехники

является создание таких циклов, к. п. д. которых по возможности приближался бы к к. п. д. цикла Карно. Однако вследствие конструктивных трудностей до настоящего времени не удалось построить, например, двигатель внутреннего сгорания, в котором сообщение, а также отнятие теплоты происходило бы при постоянной температуре, по изотерме. Реальные двигатели внутреннего сгорания не работают по циклу Карно.

Сообщение теплоты в поршневых двигателях внутреннего сгорания в процессе горения топлива происходит при постоянном объеме, или постоянном давлении, или частично при постоянном давлении и частично при постоянном объеме.

Заметим, что осуществляемые в тепловых двигателях циклы необратимы и в действительности даже незамкнуты, так как в них рабочее вещество, т. е. сгоревшая смесь газов, по окончании цикла выбрасывается наружу. Таким образом, реальные процессы в двигателях внутреннего сгорания не могут быть изучены методами термодинамики во всей их действительной сложности. Строгое и полное количественное исследование возможно только по отношению к обратимому процессу, а индивидуальные особенности реальных процессов, связанные с их необратимостью, должны быть отражены в форме поправок.

При изучении термодинамического идеального цикла двигателя внутреннего сгорания будем считать, что, во-первых, процессы в нем происходят обратимо, и, во-вторых, предположим, что цикл замкнут, т. е. рабочее вещество не выбрасывается в атмосферу, а возвращается в первоначальное состояние.

Современные двигатели внутреннего сгорания выполняются в виде поршневых двигателей, газовых турбин и реактивных двигателей. Они получили широкое распространение в самых разнообразных отраслях народного хозяйства. В зависимости от назначения двигателя внутреннего сгорания созданы самые разнообразные их типы.

Однако если исходить из используемых в этих двигателях циклов, то все они могут быть разделены на три группы:

I — двигатели, использующие циклы с подводом теплоты при $V = \text{const}$ (цикл Отто);

II — двигатели, использующие цикл с подводом теплоты при $p = \text{const}$ (цикл Дизеля);

III — двигатели, использующие так называемый смешанный цикл с подводом теплоты частично при постоянном объеме, частично при постоянном давлении (цикл Тринклера).

Цикл с подводом теплоты при постоянном объеме. В качестве горючего в двигателях с подводом теплоты при $V = \text{const}$ применяется легкое топливо, жидкое или газообразное (бензин, керосин, генераторный или светильный газы).

Первый такой двигатель был построен в 1876 г. немецким изобретателем Отто.

Основной частью двигателя является один или несколько цилиндров, внутри которых производится сжигание топлива.

Внутри цилиндра (рис. 19) перемещается поршень. Движение поршня из одного крайнего положения в другое крайнее положение называется тактом. Работа двигателя состоит из четырех тактов. Во время I такта при перемещении поршня в цилиндр двигателя через впускной клапан 1 засасывается горючая смесь бензина с воздухом. При обратном ходе поршня и закрытых впускном и выпускном клапанах происходит сжатие горючей смеси (II такт). Когда поршень достигает крайнего левого положения, горючая смесь воспламеняется от электрической искры. Следующее за этим расширение продуктов сгорания, сопровождаемое движением поршня, называется рабочим ходом, поскольку при этом собственно и производится полезная работа (III такт). Когда поршень приходит в крайнее положение, открывается выпускной клапан 2 и, вследствие вытекания газов в атмосферу, давление в цилиндре резко падает (IV такт). Четвертый такт происходит при откры-

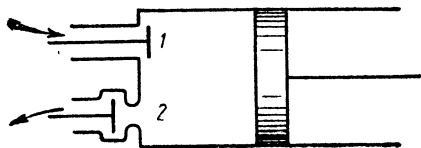
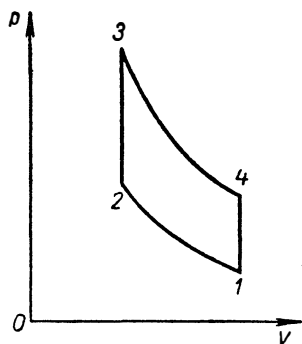


Рис. 19. Схема двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при постоянном объеме.

Рис. 20. График идеального цикла для двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при постоянном объеме.



том выпускном клапане и представляет собой выталкивание, или выпуск, оставшихся в цилиндре газов, имеющих давление, лишь незначительно превышающее атмосферное.

За процессом выпуска вновь начинается процесс всасывания, в результате чего и осуществляется непрерывная работа двигателя.

Из сказанного видно, что этот цикл не является замкнутым: продукты выбрасываются из цилиндра, и последний заполняется новой смесью. Кроме того, этот цикл не является обратимым (необратимое сжатие смеси, конечная скорость поршня, теплообмен при конечной разности температур и т. д.). Кривые расширения и сжатия являются политропами.

Идеальный цикл такого двигателя, состоящий из двух изохор и двух адиабат, представлен на рис. 20. Цикл замкнут. Предполагается, что цилиндр заполнен постоянной порцией рабочего тела. Все процессы рассматриваются как обратимые. Сгорание топлива здесь происходит мгновенно, поэтому принимается, что подвод всего количества теплоты осуществляется при неподвижном поршне, а следовательно, при постоянном объеме. Отсюда получил название и весь цикл.

Процесс падения давления в цилиндре вследствие выпуска продуктов сгорания условно заменяется изохорическим процессом. Рабочее тело практически можно считать идеальным газом. На рис. 20 состояние 1—2 — адиабатное сжатие горючей смеси, 2—3 — изохорический подвод теплоты (при горении топлива), 3—4 — адиабатное расширение продуктов горения, 4—1 — изохорический

процесс выхода теплоты, эквивалентный процессу выхлопа отработанного газа.

Определяя к. п. д. этого цикла, найдем, что $Q_1 = c_V (T_3 - T_2)$, так как теплота подводится в процессе при постоянном объеме (участок 2—3). Далее: $Q_2 = c_V (T_4 - T_1)$, так как теплота отводится в процессе (4—1) при $V = \text{const}$. Поэтому

$$\eta = \frac{c_V (T_3 - T_2) - c_V (T_4 - T_1)}{c_V (T_3 - T_2)} = \frac{(T_3 - T_2) - (T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)},$$

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

Для упрощения этого выражения воспользуемся уравнением адиабаты расширения (3—4) и адиабаты сжатия (1—2). Находим, что

$$\frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_4}{V_3} \right)^{\gamma-1}; \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}.$$

Но по условию цикла $V_4 = V_1$ и $V_3 = V_2$.

Следовательно,

$$\frac{T_3}{T_4} = \frac{T_2}{T_1},$$

или

$$\frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Зная последнее соотношение и произведя некоторые преобразования, найдем:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1}} = 1 - \frac{1}{\frac{T_2}{T_1}} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}};$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}. \quad (3,7)$$

Величина $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$ — степень сжатия; она показывает, во сколько раз сжато рабочее тело перед подводом к нему теплоты. Как видим, к. п. д. цикла с изохорным подводом теплоты в основном зависит от степени сжатия и отношения теплоемкостей.

Возможность повышения степени сжатия, однако, ограничивается температурой самовоспламенения горю-

чей смеси. При высоких степенях сжатия возникает детонация топлива. В связи с этим каждому виду топлива должна соответствовать определенная степень сжатия. В зависимости от вида топлива степень сжатия в рассматриваемых двигателях изменяется в пределах от 4 до 9. Таким образом, в двигателях с горением топлива при $V=\text{const}$ не могут применяться высокие степени сжатия. Поэтому эти циклы имеют сравнительно низкие к. п. д.

Цикл с подводом теплоты при постоянном давлении. В двигателях, работающих по циклу с подводом теплоты при постоянном давлении, сжатие воздуха и топлива проводится раздельно: воздух сжимается в цилиндре двигателя, а жидкое топливо — в насосе. Такое проведение процесса позволяет получить высокие степени сжатия и исключает преждевременные вспышки смеси. Создание двигателя со сгоранием топлива при $p=\text{const}$ относится к 1897 г. и не вполне обоснованно связано с именем немецкого ученого Дизеля, который предлагал вести сгорание топлива по изотерме. Реальный двигатель значительно отличался от предложенного Дизелем.

Схематически работа двигателя происходит так: в цилиндр забирается воздух при первом ходе поршня. При втором ходе поршня производится сжатие воздуха до высоких степеней сжатия (порядка 12—20). Давление воздуха в этом случае достигает 34—36 атм, а температура поднимается до 600—800° С.

При достижении максимального сжатия через форсунку в цилиндр подается мелкораспыленное топливо. Так как температура воздуха в цилиндре выше температуры самовоспламенения топлива, то оно воспламеняется и горит при $p=\text{const}$ в период работы форсунки. Далее происходит расширение продуктов горения и выпуск.

Таким образом, весь цикл совершается в четыре такта. Этот цикл можно заменить идеальным, состоящим из адиабатического сжатия газа, изобарического подвода к газу теплоты, адиабатического расширения газа и изохорического отвода теплоты от газа.

На рис. 21 участок 1—2 отвечает адиабатическому сжатию воздуха, участок 2—3 — подводу теплоты при $p=\text{const}$, участок 3—4 — адиабатическому расширению газа, участок 4—1 — отдаче теплоты при $V=\text{const}$.

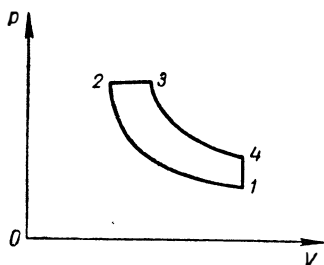


Рис. 21. График идеального цикла для двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при постоянном давлении.

Для определения к. п. д. этого цикла подсчитаем теплоту, полученную при сгорании топлива на участке 2—3 и отданную на участке 4—1:

$$Q_1 = c_p(T_3 - T_2);$$

$$Q_2 = c_v(T_4 - T_1).$$

Найдем значения T_1 , T_2 , T_3 , T_4 и основные параметры цикла: степень сжатия $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$ и степень предварительного расширения $\rho = \frac{V_3}{V_2}$.

В точке 2 (рис. 21) $V_2 = \frac{V_1}{\varepsilon}$ и согласно уравнению адиабаты имеют место равенства:

$$p_2 = p_1 \varepsilon^\gamma; \quad T_2 = T_1 \varepsilon^{\gamma-1}.$$

В точке 3 цикла:

$$V_3 = V_2 \rho = V_1 \frac{\rho}{\varepsilon}; \quad p_3 = p_2 = p_1 \varepsilon^\gamma.$$

Следовательно, температуры T_3 и T_2 связаны соотношением:

$$T_3 = T_2 \rho = T_1 \rho \varepsilon^{\gamma-1}.$$

В точке 4 цикла $V_4 = V_1$ и согласно уравнению адиабаты

$$p_4 = p_3 \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^\gamma = p_1 \rho^\gamma.$$

Температуры T_4 и T_1 связаны соотношением:

$$T_4 = T_1 \frac{p_4}{p_1} = T_1 \rho^\gamma.$$

Выражения для Q_1 и Q_2 можно преобразовать:

$$Q_1 = c_p(T_3 - T_2) = c_p T_1 \epsilon^{\gamma-1} (\rho - 1);$$

$$Q_2 = c_v(T_4 - T_1) = c_v T_1 (\rho^\gamma - 1).$$

К. п. д. цикла запишется:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{c_v T_1 (\rho^\gamma - 1)}{c_p T_1 \epsilon^{\gamma-1} (\rho - 1)},$$

или

$$\eta = 1 - \frac{\rho^\gamma - 1}{\gamma \epsilon^{\gamma-1} (\rho - 1)}. \quad (3,8)$$

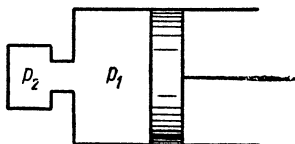
К. п. д. цикла с подводом теплоты при $p = \text{const}$ увеличивается с возрастанием степени сжатия ϵ и уменьшается с возрастанием степени предварительного расширения. Так как в этих двигателях $\epsilon = 12-20$, то к. п. д. цикла с подводом теплоты при $p = \text{const}$ значительно выше, чем с подводом теплоты при $V = \text{const}$.

Цикл со смешанным подводом теплоты (цикл Тринклера). Двигатель с изобарическим подводом теплоты имеет ряд недостатков: наличие компрессора, сложное устройство форсунок и т. п. Стремление упростить устройство этого двигателя привело к созданию двигателей, цикл которых является смешанным.

Такой двигатель был построен в 1904 г. русским инженером Г. В. Тринклером. В смешанном цикле подвод теплоты производится частично при $V = \text{const}$, а частично при $p = \text{const}$.

Распыление топлива происходит в так называемой предкамере (рис. 22), которая соединена с основным цилиндром узкими каналами. Сжатие воздуха осуществляется так же, как и в двигателях с подводом теплоты при $p = \text{const}$. Высокие степени сжатия обеспечивают

Рис. 22. Схема двигателя внутреннего сгорания со смешанным подводом теплоты: p_1 — давление в цилиндре; p_2 — давление в предкамере.



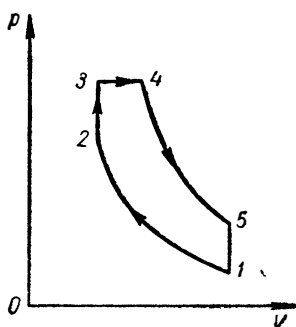


Рис. 23. График идеального цикла для двигателя внутреннего сгорания со смешанным подводом теплоты.

самовоспламенение. Во время сжатия, вследствие наличия сопротивления в соединительных каналах, давление p_1 в цилиндре возрастает быстрее, чем давление p_2 в предкамере. В результате разности давлений происходит интенсивное истечение воздуха из цилиндра в камеру. Кинетическая энергия воздуха расходуется на распыление жидкого топлива, впрыскиваемого в предкамеру. С момента вспышки в камере устанавливается давление большее, чем в цилиндре. Процесс горения части топлива в предкамере можно практически считать изохорическим. Под влиянием быстрого возрастания давления в предкамере направление потока газов меняется. Из предкамеры происходит истечение продуктов сгорания, воздуха и несгоревшего в предкамере топлива, имеющего температуру $1500\text{--}1800^\circ\text{C}$. Большие скорости истечения и наличие вихрей обеспечивают хорошее перемешивание топлива и воздуха. Однородная смесь сгорает в цилиндре при $p = \text{const}$. Затем происходит адиабатическое расширение продуктов сгорания и их выпуск. Идеальный цикл такого двигателя представлен на рис. 23.

Весь цикл состоит из ряда процессов: адиабатическое сжатие (1—2), изохорический подвод теплоты (2—3), изобарический подвод теплоты (3—4), адиабатическое расширение продуктов сгорания (4—5), изохорический отвод теплоты (5—1).

Для определения к. п. д. цикла Тринклера подсчитаем полученную при сгорании топлива на участках 2—3 и 3—4 теплоту Q_1 и отданную на участке 5—1 теплоту Q_2 :

$$Q_1 = c_V(T_3 - T_2) + c_p(T_4 - T_3);$$

$$Q_2 = c_V(T_5 - T_1).$$

Найдем значения температур T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 и основные параметры цикла, используя уравнение адиабаты.

Обозначив степень сжатия $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$, степень повышения давления $\lambda = \frac{p_3}{p_2}$ и степень предварительного расширения $\rho = \frac{V_4}{V_3}$, можно записать:

$$\begin{aligned} V_2 &= \frac{V_1}{\varepsilon}; & p_2 &= p_1 \varepsilon^\gamma; & T_2 &= T_1 \varepsilon^{\gamma-1}; \\ V_3 &= V_2 = \frac{V_1}{\varepsilon}; & p_3 &= p_1 \varepsilon^\gamma \lambda; & T_3 &= T_1 \varepsilon^{\gamma-1} \lambda; \\ V_4 &= \frac{V_1 \rho}{\varepsilon}; & p_4 &= p_3 = p_1 \varepsilon^\gamma \lambda; & T_4 &= T_1 \varepsilon^{\gamma-1} \lambda \rho; \\ V_5 &= V_1; & p_5 &= p_1 \rho^\gamma \lambda; & T_5 &= T_1 \rho^\gamma \lambda. \end{aligned}$$

С учетом последних соотношений выражения для количеств теплоты Q_1 и Q_2 примут вид:

$$\begin{aligned} Q_1 &= c_V T_1 \varepsilon^{\gamma-1} [(\lambda - 1) + \gamma \lambda (\rho - 1)]; \\ Q_2 &= c_V (T_5 - T_1) = c_V T_1 (\lambda \rho^\gamma - 1). \end{aligned}$$

Следовательно, можно определить:

$$\eta = 1 - \frac{\lambda \rho^\gamma - 1}{\varepsilon^{\gamma-1} [(\lambda - 1) + \gamma \lambda (\rho - 1)]}. \quad (3.9)$$

Теория смешанного цикла содержит в себе, как частные случаи, результаты, относящиеся к ранее рассмотренным циклам. Если допустить, что $\lambda = 1$, получим цикл с подводом теплоты при $p = \text{const}$. Если положить $\rho = 1$, получится цикл с подводом теплоты при $V = \text{const}$.

К. п. д. смешанного цикла возрастает с увеличением степени сжатия ε и зависит от λ и ρ . Благодаря сравнительной простоте устройства и надежности в работе двигателя, использующие цикл со смешанным подводом теплоты, нашли широкое применение в промышленности и на транспорте.

§4 Идеальные циклы воздушно-реактивных двигателей

Увеличение скорости и высоты полета самолетов привело к необходимости замены поршневых авиационных двигателей значительно более мощными реактивными двигателями.

Реактивным двигателем называется такой тепловой двигатель, в котором химическая энергия топлива преобразуется в кинетическую энергию газовой струи, а получающаяся при этом сила реакции непосредственно используется как сила тяги.

Существует несколько типов реактивных двигателей в зависимости от вида применяемого топлива и окислителя. Мы остановимся на изучении воздушно-реактивных двигателей (в. р. д.). В этом случае в качестве окислителя при сжигании топлива используется кислород из окружающей атмосферы.

Современные воздушно-реактивные двигатели могут быть подразделены на бескомпрессорные (прямоточные и пульсирующие) и турбокомпрессорные.

С термодинамической точки зрения в зависимости от характера процесса горения топлива они делятся на двигатели с горением топлива при постоянном давлении ($p = \text{const}$) и на двигатели с горением топлива при постоянном объеме ($V = \text{const}$).

Воздушно-реактивные двигатели, использующие цикл с подводом теплоты при $p = \text{const}$. Цикл с подводом теплоты при $p = \text{const}$ использован в прямоточном в. р. д., принцип работы которого весьма прост. При полете с большой скоростью встречный поток воздуха, набегающий на двигатель, тормозится, в результате чего уменьшается скорость воздуха и повышается его давление. Это торможение начинается до входа в двигатель и продолжается во входном устройстве — диффузоре. При дозвуковых скоростях полета торможение воздушной струи сопровождается увеличением ее площади сечения. В этом случае входное устройство выполняется в виде расширяющегося канала. Сжатый во входном диффузоре воздух поступает в камеру сгорания, в которую через ряд форсунок впрыскивают топливо (рис. 24). Воспламенение горючей смеси осуществляется электрической искрой. Температура на выходе из камеры сгорания может

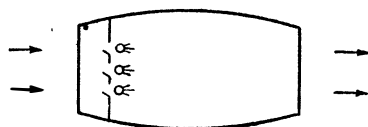
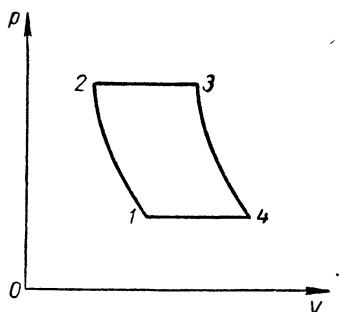


Рис. 24. Схема прямоточного воздушно-реактивного двигателя.

Рис. 25. График идеального цикла для прямооточного воздушно-реактивного двигателя с подводом теплоты при постоянном давлении.



достигать 2000°C и более. У прямооточных в. р. д. давление в процессе сгорания меняется незначительно, поэтому их принято относить к типу двигателей, использующих цикл с подводом теплоты при $p = \text{const}$. На рис. 25 представлен график цикла для такого двигателя.

Участок 1—2 соответствует процессу адиабатического сжатия набегающего потока воздуха в диффузоре, участок 2—3—процессу подвода теплоты при сгорании топлива, участок 3—4—процессу адиабатного расширения продуктов сгорания в сопле, участок 4—1—изобарическому охлаждению удаленных в атмосферу продуктов сгорания до температуры окружающей среды.

К. п. д. такого цикла

$$\eta = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = 1 - \frac{1}{\epsilon^{\gamma-1}}, \quad (3,10)$$

где $\beta = \frac{p_2}{p_1}$ — степень увеличения давления воздуха в диффузоре.

При полетах со скоростями 900—1000 км/ч степень сжатия воздуха в диффузоре очень низкая и $\eta = 3\text{—}4\%$.

Заметим, что цикл турбо-реактивных двигателей аналогичен циклу прямооточного в. р. д. Разница лишь в том, что в турбо-реактивном в. р. д. необходимое сжатие воздуха обеспечивается компрессором. Поэтому к. п. д. такого двигателя значительно выше.

Воздушно-реактивные двигатели, использующие цикл с подводом теплоты при $V = \text{const}$. К таким двигателям относятся пульсирующие в. р. д. Пульсирующий в. р. д. конструктивно отличается от прямооточного наличием

клапанов на входе в камеру сгорания и на выходе из нее. Предварительное сжатие воздуха в пульсирующем в. р. д. также осуществляется только за счет использования скоростного напора. Заполнение камеры сгорания происходит при открытых клапанах на входе в камеру и закрытых выходных клапанах, а сгорание — при закрытых клапанах на входе в камеру и на выходе из нее. При достижении в камере сгорания максимального давления выходные клапаны открываются, и горячие газы с большой скоростью вытекают через сопло в атмосферу. Затем открываются клапаны на входе, и происходит продувка камеры. Далее выходные камеры закрываются, и цикл повторяется.

Идеальный цикл такого двигателя приведен на рис. 26. Здесь 1—2 — адиабатное сжатие воздуха в диффузоре, 2—3 — подвод к газу теплоты при $V = \text{const}$, 3—4 — адиабатическое расширение газа в сопле, 4—1 — отдача газом теплоты в атмосферу при $p = \text{const}$, равном атмосферному.

К. п. д. такого цикла:

$$\eta = 1 - \frac{\gamma \left(\lambda^{\frac{1}{\gamma}} - 1 \right)}{(\lambda - 1) \beta^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}, \quad (3,11)$$

где $\beta = \frac{p_2}{p_1}$ — степень увеличения давления, $\lambda = \frac{p_3}{p_2}$ — степень добавочного увеличения давления.

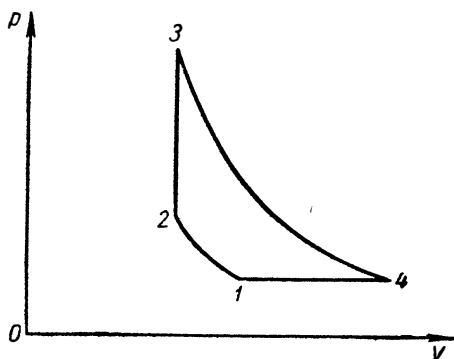


Рис. 26. График идеального цикла для пульсирующего воздушно-реактивного двигателя с подводом теплоты при постоянном объеме.

Заметим, что не рассмотренные здесь циклы газотурбинных установок аналогичны приведенным выше циклам в.р.д. при $V = \text{const}$ и $p \approx \text{const}$.

3 Задачи и упражнения

1. Рассматривая цикл, состоящий из изохоры, изобары и изотермы, установить связь между теплоемкостями

$$c_p - c_v.$$

Решение. Рассмотрим элементарный цикл, состоящий из изохоры, изобары и изотермы (рис. 27). По первому началу термодинамики работа W такого цикла равна:

$$W = Q_1 + Q_2 - Q_3,$$

где

$$Q_1 = c_v dT, \quad Q_2 = \lambda dV = \lambda \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT, \\ Q_3 = c_p dT;$$

$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p$ — скрытая теплота изотермического расширения.

Из чертежа видно, что

$$ab = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT, \quad ac = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT, \\ W = \frac{1}{2} ab \cdot ac = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p (dT)^2,$$

следовательно,

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p (dT)^2 = c_v dT + \lambda \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT - c_p dT,$$

откуда

$$c_p - c_v = \lambda \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

или

$$c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

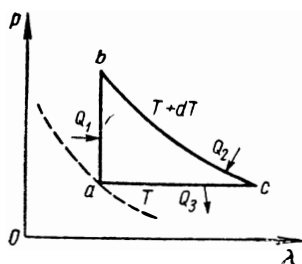


Рис. 27. График элементарного цикла, состоящего из изохорического, изотермического и изобарического процессов.

2. Рассчитать цикл Карно (рис. 17), совершаемый при работе 1 кг воздуха, если параметры точки A: $p_1 = 20$ атм, $t_1 = 327^\circ \text{C}$, а точки C: $p_3 = 1,2$ атм, $t_3 = 27^\circ \text{C}$, $R = 29,27 \frac{\text{кГм}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$.

Решение. Для точки A имеем: $p_1 = 20$ атм, $T_1 = 273^\circ + 327^\circ = 600^\circ \text{K}$. Объем газа определится из уравнения Клапейрона:

$$v_1 = \frac{RT_1}{p_1} = \frac{29,27 \cdot 600}{20 \cdot 10^4} = 0,088 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Для точек B и C имеем:

$$T_2 = 600^\circ \text{K}, \quad p_3 = 1,2 \text{ атм}, \quad T_3 = 27^\circ + 273^\circ = 300^\circ \text{K};$$

$$v_3 = \frac{RT_3}{p_3} = \frac{29,27 \cdot 300}{1,2 \cdot 10^4} = 0,731 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

По уравнению адиабаты BC:

$$T_2 v_2^{\gamma-1} = T_3 v_3^{\gamma-1}.$$

Получаем:

$$v_2 = v_3 \left(\frac{T_3}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}.$$

Уравнением изотермы AB:

$$p_1 v_1 = p_2 v_2;$$

$$p_2 = \frac{p_1 v_1}{v_2} = \frac{20 \cdot 0,088}{0,13} = 13,5 \text{ атм}.$$

Найдем параметры состояния для точки D. По уравнению адиабаты DA:

$$T_1 v_1^{\gamma-1} = T_4 v_4^{\gamma-1}.$$

Получаем:

$$v_4 = v_1 \left(\frac{T_1}{T_4} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}};$$

$$v_4 = 0,088 \left(\frac{600}{300} \right)^{2,5} = 0,497 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Из уравнения Клапейрона находим p_4 :

$$p_4 = \frac{RT_4}{v_4} = \frac{29,27 \cdot 300}{0,497} = 1,77 \text{ атм}.$$

Определим к. п. д. цикла:

$$\eta = \frac{T_1 - T_3}{T_3} = \frac{600 - 300}{600} = 0,5; \quad \eta = 50\%.$$

Или иначе η найдем так:

Вычислим количество теплоты, полученное от нагревателя:

$$Q_1 = ART_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{29,27 \cdot 600 \cdot 2,303}{427} \lg \frac{0,13}{0,088} = 16 \text{ ккал/кг}.$$

Тогда количество теплоты, отданное холодильнику:

$$Q_2 = -ART_3 \ln \frac{v_4}{v_3} = \frac{-29,27 \cdot 300 \cdot 2,303}{427} \lg \frac{0,497}{0,732} = \\ = 8 \text{ ккал/кг}.$$

3. 2 кг воздуха совершают цикл Карно в следующих пределах:

$$p_1 = 40 \text{ атм}, \quad T_1 = 700^\circ \text{ К},$$

$$p_3 = 1,1 \text{ атм}, \quad T_3 = 300^\circ \text{ К}.$$

Рассчитать цикл.

З а м е ч а н и е. При решении задач мы пользуемся единицами, которые применяются в технической термодинамике. За единицу массы принимаем 1 кг, за единицу объема 1 м³. Удельный объем (объем единицы массы) равен объему одного килограмма в кубических метрах ($v = \text{м}^3/\text{кг}$). Давление p ($\text{кг}/\text{м}^2$, $\text{кг}/\text{см}^2 = 10\,000 \text{ кг}/\text{м}^2 = 1 \text{ атм}$).

4. В идеальном цикле Отто (рис. 20) определить параметры всех точек, количество теплоты, переданное рабочему телу, к. п. д., количество теплоты, затраченное на полезную работу, если дано:

$$t_1 = 100^\circ \text{ С}, \quad p_1 = 1 \text{ атм}, \quad \varepsilon = 6, \quad \lambda = 1,6.$$

Теплоемкость принять постоянной. Рабочее тело — воздух.

Расчет ведем для 1 кг рабочего тела.

Решение. В точке 1: $p_1 = 1 \text{ атм}$, $T_1 = 100^\circ + 273^\circ = 373^\circ \text{ К}$. Начальный удельный объем определится из выражения:

$$p_1 v_1 = RT_1;$$
$$v_1 = \frac{RT_1}{p_1} = \frac{29,27 \cdot 373}{1 \cdot 10^4} = 1,09 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

В точке 2: из выражения $\frac{v_1}{v_2} = \varepsilon = 6$ определяем

$$v_2 = \frac{1,09}{6} = 0,182 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Конечная температура сжатия определяется из уравнения:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma-1} = 373 \cdot 6^{0,4} = 765^\circ \text{ К}.$$

Конечное давление сжатия:

$$p_2 = \frac{RT_2}{v_2} = \frac{29,27 \cdot 765}{0,182 \cdot 10^4} = 12,3 \text{ атм}.$$

В точке 3 для изохорического процесса имеем:

$$\frac{p_3}{p_2} = \frac{T_3}{T_2} = \lambda = 1,6; \quad T_3 = T_2 \cdot 1,6 = 765 \cdot 1,6 = 1225^\circ \text{ К}.$$

Конечный удельный объем:

$$v_3 = v_2 = 0,182 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Конечное давление:

$$p_3 = 12,3 \cdot 1,6 = 19,7 \text{ атм}.$$

В точке 4: удельный объем

$$v_4 = v_1 = 1,09 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Конечная температура расширения находится из уравнения:

$$T_4 = T_3 \left(\frac{v_3}{v_4} \right)^{\gamma-1} = 1225 \frac{1}{6^{0,4}} = 600^\circ \text{ К}.$$

конечное давление:

$$p_4 = p_1 \frac{T_4}{T_1} = 1 \cdot \frac{600}{373} = 1,6 \text{ атм.}$$

к. п. д. цикла:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{6^{0,4}} = 0,511.$$

Подведенное количество теплоты определяем из уравнения:

$$Q_1 = c_V (T_3 - T_2) = \frac{5}{28,85} (1225 - 765) = 79,8 \text{ ккал/кг.}$$

а отведенное количество теплоты — из уравнения:

$$Q_2 = c_V (T_4 - T_1) = \frac{5}{28,85} (600 - 373) = 39,4 \text{ ккал/кг.}$$

Отсюда полезная теплота:

$$Q = Q_1 - Q_2 = 79,8 - 39,4 = 40,4 \text{ ккал/кг.}$$

5. В идеальном цикле Дизеля определить параметры всех точек и к. п. д., если дано: $t_1 = 47^\circ \text{C}$, $p_1 = 0,9 \text{ атм}$, $\varepsilon = 12$, $\rho = 2$. Теплоемкость постоянная. Рабочее тело — воздух.

Решение. В точке 1 примем $V_1 = 1 \text{ м}^3$, $p_1 = 0,9 \text{ атм}$, $T_1 = 47 + 273 = 320^\circ \text{K}$.

В точке 2 из отношения

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_2} = 12$$

определяем:

$$V_2 = \frac{V_1}{12} = \frac{1}{12} = 0,0832 \text{ м}^3.$$

Конечная температура адиабатического сжатия определяется из уравнения:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}; \quad T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 320 \cdot 12^{0,4} = 865^\circ \text{K}.$$

Конечное давление адиабатического сжатия определяется из уравнения:

$$p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = 0,9 \cdot 12^{1,4} = 29,2 \text{ атм.}$$

Для точки 3 из отношения

$$\rho = \frac{V_3}{V_2} = \frac{T_3}{T_2}$$

определяется температура T_3 :

$$T_3 = 865 \cdot 2 = 1730^\circ \text{K}.$$

Найдем объем из соотношения:

$$V_3 = 2V_2 = 0,0832 \cdot 2 = 0,166 \text{ м}^3,$$

$$p_3 = p_2 = 29,2 \text{ атм.}$$

В точке 4 $V_4 = V_1 = 1 \text{ м}^3$. Конечная температура адиабатического расширения определится из уравнения:

$$T_4 = T_3 \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1} = 1730 \cdot 0,166^{0,4} = 845^\circ \text{K}.$$

Конечное давление расширения можно определить из уравнения:

$$p_4 = p_3 \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma} = 29,2 \cdot 0,166^{1,4} = 2,38 \text{ атм.}$$

К. п. д. идеального двигателя:

$$\eta = 1 - \frac{\rho^{\gamma} - 1}{\gamma(\rho - 1)\epsilon^{\gamma-1}} = 1 - \frac{2^{1,4} - 1}{1,4(2 - 1) \cdot 12^{0,4}} = 0,565.$$

6. Для цикла поршневого двигателя внутреннего сгорания при $V = \text{const}$ (цикл Отто) известны $t_1 = 77^\circ \text{C}$, $t_4 = 250^\circ \text{C}$.

Известна также степень сжатия $\epsilon = \frac{V_1}{V_2} = 3,5$.

Определить к. п. д. этого цикла и цикла Карно, совершающегося в том же интервале температур. Рабочее тело обладает свойствами воздуха.

$$\text{Отв. } \eta_0 = 0,394; \eta_K = 0,595.$$

7. Рассчитать цикл Тринклера (график изображен на рис. 23), в котором:

$$p_1 = 1 \text{ атм}, t_1 = 50^\circ \text{C}, \epsilon = 10, \lambda = 1,4; \rho = 1,7, \gamma = 1,4.$$

$$\text{Отв. } \eta = 0,27.$$

8. Рассчитать цикл пульсирующего реактивного двигателя (рис. 26), если дано: $t_1=17^\circ\text{C}$, $p_1=1\text{ атм}$, $\varepsilon=4$, $Q_1=100\text{ ккал/кг}$, рабочее тело имеет массу 1 кг.

Отв. $\eta=0,493$.

9. Показать, что к.п.д. воздушно-реактивных двигателей с подводом теплоты при $V=\text{const}$ и подводом теплоты при $p=\text{const}$ определяются соответственно выражениями (3,10) и (3,11).

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. ВУКАЛОВИЧ и И. И. НОВИКОВ,
Техническая термодинамика, Госэнергоиздат, 1952.
2. А. С. ЯСТРЖЕМБСКИЙ,
Техническая термодинамика, Госэнергоиздат, 1953.
3. А. М. ЛИТВИН,
Техническая термодинамика, Госэнергоиздат, 1956.
4. И. И. КУЛАГИН,
Тепловые процессы в реактивных двигателях, Оборонгиз, 1949.
5. Г. С. ЖИРИЦКИЙ,
Газовые турбины, Госэнергоиздат, 1948.
6. Е. Ф. БАЛАХОНЦЕВ,
Основы технической термодинамики, М., 1956, гл. VII, стр. 177—213.
7. А. И. ВЕЙНИК,
Техническая термодинамика и основы теплопередачи, М., 1956, гл. VI, стр. 201—211.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ Второе начало термодинамики

Пользуясь первым законом термодинамики и привлекая уравнение состояния, можно решить многие термодинамические задачи. Однако первое начало термодинамики совершенно не рассматривает вопроса о направлении происходящих процессов. С точки зрения первого начала термодинамики любой мыслимый процесс, который не противоречит закону сохранения энергии, принципиально возможен в природе.

Например, если имеются два тела, температуры которых различны, то первому началу термодинамики не противоречил бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с температурой более высокой. Единственное ограничение, налагаемое первым началом термодинамики на этот процесс, заключается в требовании, чтобы количество теплоты, отданной первым телом, было равно количеству теплоты, полученной вторым телом (при условии отсутствия работы). В действительности, как показывает огромный опытный материал, теплота сама собой переходит только от тела, имеющего более высокую температуру, к телу, имеющему более низкую температуру. Ответ на вопрос о направлении перехода теплоты при теплообмене между двумя телами дает второе начало термодинамики.

Второе начало термодинамики приложимо не только к явлению теплопередачи, но и ко многим другим явлениям в природе, связанным с обменом энергиями. Например, при падении камня на землю потенциальная энергия переходит в кинетическую, а в момент удара о землю механическая энергия переходит во внутреннюю.

С точки зрения первого начала термодинамики камень за счет энергии может сам подняться на ту же высоту, если только эта часть внутренней энергии обратно перейдет в механическую энергию. Второе начало термодинамики утверждает, что такого явления не может быть, что и подтверждается повседневными наблюдениями.

Таким образом, открытие второго начала термодинамики обусловлено исторической необходимостью дать ответ на вопрос о направлении процессов, происходящих в природе.

§¹ Некоторые эквивалентные формулировки второго начала термодинамики

Содержание второго начала термодинамики может быть выражено в нескольких одинаковых по смыслу формулировках.

Теплота сама собой не может переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому без одновременных изменений в этих телах или в окружающей среде.

Или: невозможно построить такую периодически действующую машину, которая бы непрерывно совершала работу за счет теплоты, выделяемой системой при охлаждении, причем других изменений в этой системе или в окружающей ее среде не происходило бы. Другими словами, *невозможно построить вечный двигатель второго рода.*

Остановимся подробнее на второй формулировке.

Согласно первому началу термодинамики всякая работа производится за счет некоторой затраты энергии, это значит, что построить такую машину, которая производила бы работу без затраты энергии, т. е. вечный двигатель первого рода, нельзя. Однако, учитывая, что при охлаждении всех тел природы выделяется огромное количество теплоты, можно, казалось бы, построить машину, работающую за счет этой теплоты. Во всяком случае первому началу термодинамики построение такой машины не противоречило бы.

Например, если бы удалось построить двигатель, работающий за счет выделяющейся при остывании океанов и морей теплоты, то весь земной шар был бы полностью обеспечен энергией около 1700 лет, а температура воды океанов понизилась бы при этом только на $0,01^{\circ}\text{C}$. Мы имели бы, таким образом, вечный двигатель второго рода.

Однако опыт показывает, что такая машина тоже не осуществима, построение ее противоречит второму началу термодинамики. Действительно, пусть нагревателем машины, работающей по циклу Карно, является океан.

Если Q_1 — количество теплоты, которое машина берет от нагревателя, а Q_2 — количество теплоты, которое она отдает холодильнику, то полезная работа, совершаемая за счет разности этих количеств, равна $Q_1 - Q_2$. При этом, так как теплоемкость нагревателя (океана) бесконечно велика, то температура его практически остается постоянной, температура же холодильника, имеющего конечную теплоемкость, будет непрерывно повышаться. Поэтому рано или поздно должен будет наступить такой момент, когда температуры нагревателя и холодильника станут равными и теплообмен прекратится и, следовательно, машина перестанет работать.

Построение вечного двигателя второго рода было бы возможно при отсутствии холодильника, когда вся теплота, полученная от нагревателя, расходовалась бы на совершение работы. Но, поскольку наличие холодильника в любой периодически действующей машине совершенно обязательно, это значит, что осуществить вечный двигатель второго рода нельзя никакими путями.

Прежде чем перейти к формулировке второго начала термодинамики в аналитической форме, докажем следующую весьма важную теорему.

§² Теорема Карно

Из всех периодически действующих тепловых машин, имеющих одинаковые температуры нагревателей и холодильников, наибольшим коэффициентом полезного действия обладают обратимые машины. При этом к. п. д. обратимых машин, работающих при одинаковых температурах нагревателей и холодильников, равны друг другу и не зависят от конструкции машины.

Пусть обе машины, обратимая и необратимая, работающие по циклу Карно, берут от нагревателя одинаковое количество теплоты, равное Q_1 . Количество же теплоты, отдаваемое холодильнику обратимой и необратимой машинами, пусть будет различным, равным соответственно Q_2 и Q'_2 . Обозначим к. п. д. обратимой машины η и необратимой машины η' .

Тогда

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}; \quad \eta' = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1}. \quad (4,1)$$

Докажем первую часть теоремы Карно: наибольшим к. п. д. обладает обратимая машина. Доказательство проведем методом от противного, т. е. предположим, что $\eta' > \eta$. Согласно равенствам (4,1) это предположение означает, что $Q'_2 < Q_2$, т. е. количество теплоты, переданное холодильнику необратимой машиной, меньше количества теплоты, отданное холодильнику обратимой машиной. Другими словами, необратимая машина совершает большую работу за счет того же количества теплоты.

Для доказательства неверности последнего утверждения предположим, что необратимая машина совершает цикл Карно $ABCD$ в прямом направлении (рис. 17), а обратимая — в обратном.

Согласно принятым обозначениям необратимая машина должна затратить на совершение полезной работы количество теплоты $W' = Q_1 - Q'_2$ и обратимая $W = Q_1 - Q_2$. Так как $Q_1 - Q_2 < Q_1 - Q'_2$, то для передачи тепла от холодильника нагревателю будет использована часть полезной работы необратимой машины, превращаемая в теплоту так, чтобы нагревателю снова возвратить количество теплоты Q_1 . В результате этого процесса получится работа, эквивалентная количеству теплоты:

$$(Q_1 - Q'_2) - (Q_1 - Q_2) = Q_2 - Q'_2. \quad (4,2)$$

Посмотрим теперь, какие изменения произошли в машине после совершения цикла Карно? Необратимой машиной было взято от нагревателя количество тепла Q_1 и такое же количество теплоты Q_1 было ему отдано обратимой машиной; следовательно, в состоянии нагревателя не произошло никаких изменений.

Холодильнику необратимая машина отдала количество теплоты, равное Q'_2 , а обратимая машина взяла от него количество теплоты, равное Q_2 . Следовательно, в холодильнике произошло изменение энергии, равное

$$Q_2 - Q'_2. \quad (4,3)$$

Выражения (4,3) и (4,2) показывают, что по окончании цикла холодильником было потеряно количество теплоты $Q_2 - Q'_2$ и совершено эквивалентное количество работы. При этом никаких других изменений в системе

и окружающей ее среде не произошло. Таким образом, мы получили вечный двигатель II рода, что противоречит второму началу термодинамики. Следовательно, наше предположение о том, что $\eta' > \eta$, неверно, т. е.

к. п. д. необратимой машины не может быть больше к. п. д. обратимой машины, работающей с тем же нагревателем и тем же холодильником.

Аналогично можно доказать и вторую часть теоремы Карно.

Принимая к. п. д. двух обратимых машин равными η' и η и предполагая, что первая машина работает в прямом направлении, а вторая — в обратном, докажем неверность предположения $\eta' > \eta$. Затем, пользуясь тем, что обе машины обратимы, поменяем их местами так, чтобы вторая машина совершила цикл в прямом направлении, а первая — в обратном. Тем же методом от противного докажем, что η не может быть больше η' . Остается только заключить, что $\eta = \eta'$.

На основании теоремы Карно можно получить аналитическое выражение второго начала термодинамики.

Согласно формулировке этой теоремы к. п. д. всех обратимых машин, у которых холодильники и нагреватели имеют одинаковые температуры, равны и не зависят ни от природы рабочих тел, ни от конструкции машин, т. е.

$$\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \dots \quad (4,4)$$

Последнее соотношение означает, что если известен к. п. д. хотя бы одной обратимой машины, то тем самым известен к. п. д. всех обратимых машин, у которых нагреватели и холодильники имеют такие же температуры.

Как уже известно, к. п. д. цикла Карно для идеального газа выражается формулой

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

где T_1 и T_2 — абсолютные температуры нагревателя и холодильника.

Так как цикл Карно для идеального газа является примером обратимой машины, то на основании теоремы Карно можно записать значение к. п. д. для всех обратимых

мых машин, у которых нагреватель имеет температуру T_1 , а холодильник — T_2 .

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (4,5)$$

Обобщая это выражение для всех обратимых и необратимых машин, получим:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (4,6)$$

Это соотношение дает количественную формулировку второго закона термодинамики для простейшего случая — машины с нагревателем и одним холодильником. Покажем, что выражение (4,6) является наиболее общим и содержит в себе обе ранее данные формулировки второго начала термодинамики.

Действительно, пусть теплота переходит от одного тела к другому без совершения работы. Если Q_1 — количество теплоты, отданное одним, и Q_2 — количество теплоты, полученное другим телом, то $Q_1 = Q_2$ и выражение, характеризующее второе начало термодинамики для этого случая, примет вид:

$$0 \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (4,7)$$

Поскольку, однако, передача тепла есть процесс необратимый, знак равенства в формуле (4,7) следует исключить, т. е.

$$0 < \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (4,8)$$

Но $T_1 > 0$, так как абсолютная температура не может быть отрицательной.

Поэтому запись второго начала термодинамики в виде (4,8) справедлива только в том случае, если

$$T_1 - T_2 > 0, \text{ или } T_1 > T_2.$$

Полученное неравенство говорит о том, что температура тела, отдающего количество теплоты Q_1 , должна быть выше температуры тела, получающего количество теплоты Q_2 , т. е. *теплота переходит от тела более нагретого к телу менее нагретому*, но не наоборот.

Одна из формулировок второго начала термодинамики утверждает невозможность построения вечного

двигателя II рода. Действительно, построение такого двигателя означало бы превращение всей теплоты, взятой от нагревателя, в полезную работу, т. е. имели бы место равенства $W=Q_1$ и $Q_2=0$.

Для этого случая выражение, характеризующее второе начало термодинамики, можно переписать в виде:

$$1 \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (4,9)$$

но T_1 и T_2 всегда больше 0. Следовательно $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ не может быть больше единицы. Остается единственно возможный случай:

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1, \quad (4,10)$$

или

$$T_2 = 0. \quad (4,11)$$

Подытоживая проведенные рассуждения, замечаем, что вечный двигатель II рода можно было бы построить при обязательном соблюдении двух условий. Первое — процесс работы этого двигателя должен быть строго обратимым согласно равенству (4,10). Второе — температура холодильника такого двигателя должна быть равна абсолютному нулю. Но так как ни первое, ни второе условия в природе неосуществимы, то, следовательно, вечный двигатель II рода построить невозможно.

§³ Абсолютная термодинамическая шкала температур

Как уже было сказано выше, только на основании второго начала термодинамики можно определить температуру как величину, не зависящую от свойств того или иного вещества.

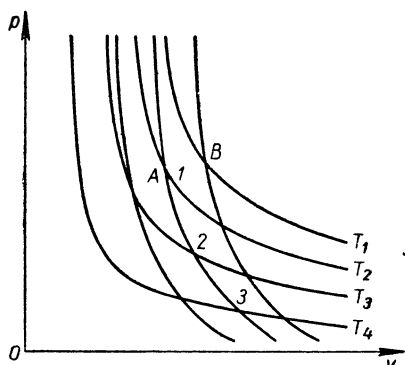
Для доказательства этого положения воспользуемся количественной формулировкой второго начала термодинамики:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (4,12)$$

Представим соотношение (4,12) в следующем виде:

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}.$$

Рис. 28. Представление произвольного цикла через элементарные циклы Карно 1, 2, 3, ...



В частном случае для обратимого процесса будем иметь:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (4,13)$$

Предположим, что осуществляются циклы Карно в различных температурных интервалах посредством какого-либо рабочего тела.

Графически эти циклы можно получить путем разбивки сеткой изотерм некоторого большого цикла на меньшие (рис. 28). Температуры изотерм, входящих в отдельные циклы Карно, обозначим через $T_1, T_2, T_3, \dots, T_n$, а соответственные им количества теплоты, получаемой или отдаваемой рабочим телом на этих изотермах, через $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_n$.

Запишем второе начало термодинамики для каждого цикла. Для первого цикла Q_1 и T_1 — теплота и температура нагревателя, Q_2 и T_2 — теплота и температура холодильника. Тогда второе начало термодинамики для первого цикла будет иметь вид:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (4,14)$$

Для второго цикла, согласно его построению, Q_2 и T_2 — количество отдаваемой теплоты и температура нагревателя, Q_3 и T_3 — количество получаемой теплоты и температура холодильника. Отсюда

$$\frac{Q_2}{Q_3} = \frac{T_2}{T_3}. \quad (4,15)$$

Аналогично для третьего цикла:

$$\frac{Q_3}{Q_4} = \frac{T_3}{T_4}. \quad (4,16)$$

Объединяя соотношения (4,14), (4,15) и (4,16) ..., приходим к равенству:

$$Q_1 : Q_2 : Q_3 : , , , , : Q_n = T_1 : T_2 : T_3 : , , , , : T_n, \quad (4,17)$$

которое позволяет сделать следующий важный вывод: температуры тел можно измерять через соответствующие количества теплоты. А так как последние явно не зависят от природы рабочего тела, то и измеренные таким способом температуры также не зависят от природы рабочего вещества. На этом основании температура T , входящая в соотношение (4,17), была названа термодинамической температурой.

Отметим, что практически измерять таким образом температуру трудно, но в отдельных случаях сделать это можно, например, наблюдая за плавлением какого-либо вещества. В этом случае, как известно, затраченное количество теплоты Q зависит от удельной теплоты плавления $\lambda_{пл}$ и массы m плавящегося вещества: $Q = \lambda_{пл} m$. Величина Q в этом случае определяется через легко измеряемые величины $\lambda_{пл}$ и m .

Второе начало термодинамики не только дает возможность определить температуру как величину, не зависящую от природы рабочего тела, но и указывает принцип построения абсолютной термодинамической шкалы температуры. Для доказательства последнего утверждения запишем выражение второго начала термодинамики для каждого цикла, изображенного на рис. 28, в виде:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}; \quad \frac{T_2}{T_3} = \frac{Q_2}{Q_3}; \quad \frac{T_3}{T_4} = \frac{Q_3}{Q_4}. \quad (4,18)$$

Применяя правила сложной пропорции к равенствам (4,18), перепишем их в виде:

$$\begin{aligned} \frac{T_1 - T_2}{T_2} &= \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2}; \quad \frac{T_2 - T_3}{T_3} = \frac{Q_2 - Q_3}{Q_3}; \\ \frac{T_3 - T_4}{T_4} &= \frac{Q_3 - Q_4}{Q_4}. \end{aligned} \quad (4,19)$$

После почленного деления последних равенств, принимая во внимание равенства (4,18), получим:

$$\frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_3} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2 - Q_3}; \quad \frac{T_2 - T_3}{T_3 - T_4} = \frac{Q_2 - Q_3}{Q_3 - Q_4} \text{ и т. д.} \quad (4,20)$$

Допустим, что

$$T_1 - T_2 = T_2 - T_3 = T_3 - T_4 = \dots, \quad (4,21)$$

тогда

$$Q_1 - Q_2 = Q_2 - Q_3 = Q_3 - Q_4 = \dots \quad (4,22)$$

Учитывая, что $Q_1 - Q_2$, $Q_2 - Q_3$, $Q_3 - Q_4$ и т. д. есть количества теплот, превращенные в работу, соответственно в первом, во втором, в третьем и т. д. циклах Карно, из равенств (4,12) и (4,22) можно сделать следующий вывод:

Если циклы Карно будут образованы посредством равноотстоящих изотерм согласно соотношениям (4,21), то в этих циклах в работу превращается одинаковое количество теплоты [см. равенства (4,22)].

Это свойство цикла Карно и положено в основу построения абсолютной термодинамической шкалы температуры. Выделим из всех циклов Карно цикл $ABCD$ (рис. 17), образованный изотермами T_0 и $T_{\text{кип}}$, и допустим, что изотерма T_0 соответствует температуре таяния льда, а изотерма $T_{\text{кип}}$ — температуре кипения воды. Предположим, что в цикле Карно $ABCD$ на работу было затрачено количество теплоты Q . Тогда, если разбить площадь $ABCD$ сеткой равноотстоящих изотерм из 100 равных частей, то в каждом из полученных циклов Карно на работу будет затрачиваться количество теплоты, равное $0,01 Q$. Температурный интервал между изотермами составит 1° (если $T_0 = 0^\circ\text{C}$ и $T_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C}$).

Этим же методом можно построить изотермы, лежащие ниже изотермы T_0 . Естественно возникает вопрос: как найти предельную изотерму, соответствующую наименьшей возможной температуре? Используем для этой цели общее выражение к. п. д. цикла Карно, не зависящее по теореме Карно от рода вещества:

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

Из формулы видно, что $\eta = 1$ при $T_2 = 273, 16^\circ + t_2 = 0$.

Допустим, что существует температура T'_2 более низкая, чем $T_2=0$ ($t=-273,16^\circ\text{C}$), тогда

$$\eta' = \frac{T_1 - (-T'_2)}{T_1} = \frac{T_1 + T'_2}{T_1} > 1,$$

что противоречит второму началу термодинамики.

Следовательно, температура $T=0$ ($t=-273,16^\circ\text{C}$) является наименьшей возможной температурой и может быть принята за начальную постоянную естественную точку термодинамической температурной шкалы. Иными словами, абсолютная температура не может иметь отрицательных значений.

Второе начало термодинамики раскрывает и физический смысл абсолютного нуля температур.

Количественное выражение абсолютного нуля для случая обратимого цикла $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$ показывает, что $T_2=0$, если $Q_2=0$. Следовательно, абсолютный нуль температуры — это такая температура, при которой теплота, сообщаемая холодильнику, равна нулю, т. е. вся теплота нагревателя переходит в полезную работу. При равенстве температуры холодильника абсолютному нулю к. п. д. обратимой машины равен единице.

Таким образом, второе начало термодинамики позволяет определить температуру как величину, не зависящую от природы рабочего тела, и указывает на возможность построения стандартной термодинамической шкалы температур.

Оказывается, что термодинамические температуры равнозначны абсолютным температурам, измеряемым термометром с идеальным газом. Действительно, все рассуждения мы вели, исходя из аналитического выражения второго начала термодинамики $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$. Однако для получения этого выражения мы использовали значение к. п. д. $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$, полученное для случая, когда рабочим веществом является идеальный газ, подчиняющийся уравнению Клапейрона $pV=RT$, где T — абсолютная температура. Следовательно, можно утверждать, что термодинамическая температура равнозначна абсолютной температуре, измеряемой термометром с идеальным газом.

Таким образом, возможность создания стандартной абсолютной шкалы температур была найдена еще до формулирования второго начала термодинамики благодаря использованию идеального газа в качестве термометрического вещества, но понятие температуры и теоретическое обоснование этой возможности было дано только на основании второго начала термодинамики.

В настоящее время практически в качестве стандартной шкалы температур используют эмпирическую шкалу водородного термометра, поскольку водород по своим свойствам наиболее близок к идеальному газу. Термодинамическую же шкалу температур получают из эмпирической шкалы путем внесения соответствующих поправок.

§⁴ Уравнение Клапейрона—Клаузиуса

Уравнение Клапейрона—Клаузиуса, характеризующее изменение давления насыщенного пара p в зависимости от температуры, имеет вид:

$$T \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{v_2 - v_1}. \quad (4,23)$$

Это уравнение было получено экспериментальным путем. Оно справедливо лишь для процессов, которые протекают в системе по линии насыщения, т. е. в условиях равновесия жидкости со своим паром.

Как известно, для данного вещества эти процессы можно изобразить на диаграмме pT кривыми, имеющими одну общую точку (см. рис. 29).

На этом рисунке CA — кривая парообразования, описывающая равновесие системы жидкость—пар, CB — кривая плавления, описывающая равновесие системы твердое тело — жидкость, и CD — кривая сублимации, описывающая равновесие системы твердое тело — пар.

Уравнение Клапейрона—Клаузиуса хорошо описывает все рассматриваемые системы. Однако физический смысл величин, входящих в это уравнение, в каждом конкретном случае различен.

В частности, для случая испарения жидкости (кривая CA) λ — удельная теплота парообразования, v_1 — удельный объем жидкости и v_2 — удельный объем пара.

Для случая плавления твердого тела (кривая CB) λ представляет собой удельную теплоту плавления,

v_1 — удельный объем твердого тела и v_2 — удельный объем жидкости.

Наконец, для случая испарения твердого тела, возгонки (кривая CD) λ — удельная теплота сублимации, v_1 — удельный объем твердого тела и v_2 — удельный объем пара.

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса можно получить на основе второго начала термодинамики, пользуясь методом круговых процессов.

Представим себе цикл Карно, в котором рабочим телом в цилиндре является единица массы вещества, состоящая из жидкости и насыщенного пара. Пусть исходное состояние системы изображается на диаграмме точкой A (рис. 30). Проведем изотермическое расширение всей системы от состояния A на диаграмме до некоторого состояния B . При этом вся теплота Q_1 , взятая от нагревателя, будет затрачена на превращение единицы массы жидкости в пар и равна удельной скрытой теплоте испарения ($Q_1 = \lambda$).

Так как температура системы не изменяется, давление насыщенного пара тоже постоянно, то изотерма, описывающая данный процесс, вырождается в прямую, параллельную оси объемов v . При этом единица массы жидкости превращается в единицу массы пара, вследствие чего происходит увеличение объема системы, изображаемое на рис. 30 отрезком AB :

$$AB = v_2 - v_1,$$

где v_2 и v_1 — удельные объемы пара и жидкости.

Допустим, что указанное расширение системы происходит при температуре нагревателя T . По окончании этого расширения дадим возможность системе расши-

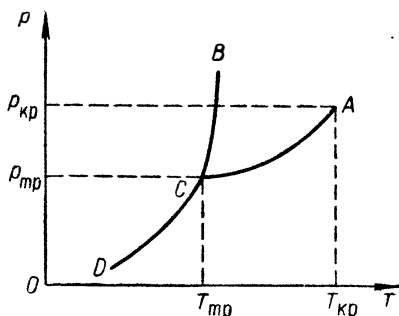
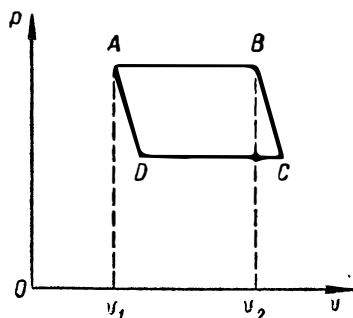


Рис. 29. Зависимость давления насыщенного пара p от температуры T .

Рис. 30. Цикл Карно для случая, когда рабочим телом является единица массы жидкости и насыщенного пара.



ряться адиабатно из состояния, изображаемого точкой B , до бесконечно близкого состояния, изображаемого точкой C . При этом бесконечно малая часть жидкости испаряется. Теплота, необходимая для этого испарения, берется от работающей системы, вследствие чего температура жидкости и пара понижается на dT и в точке C диаграммы становится равной $T - dT$. Последнее обстоятельство влечет за собой и понижение давления пара на величину dp .

Далее, от состояния C совершим изотермическое сжатие при температуре $T - dT$ до состояния D и адиабатное сжатие от состояния D до состояния A . После этого цикл Карно оказывается законченным. Система приходит в первоначальное состояние. Таким образом, на участке ABC происходит переход жидкости в пар, а на участке CDA — превращение пара в жидкость.

Запишем второе начало термодинамики для рассмотренного случая (4, 5):

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

В равенстве (4,5) $Q_1 - Q_2$ — количество теплоты, затраченное на работу, равное площади цикла $ABCD$, т. е.

$$Q_1 - Q_2 = (v_2 - v_1) dp.$$

Так как $Q_1 = \lambda$, $T_1 = T$, $T_2 = T - dT$, то выражение (4,5) для рассматриваемого случая можно переписать в виде (4, 23):

$$\frac{(v_2 - v_1) dp}{\lambda} = \frac{dT}{T}, \quad \text{или}$$

$$T \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{v_2 - v_1}.$$

Итак, получено уравнение Клапейрона — Клаузиуса. Оно дает возможность вычислить удельную теплоту парообразования, если известна зависимость давления насыщенного пара от температуры, или вычислить $\frac{dp}{dT}$, если известны T , λ , v_2 и v_1 . Поскольку удельный объем пара очень велик по сравнению с удельным объемом жидкости, величиной v_1 во многих случаях можно пренебречь. Тогда уравнение (4, 23) примет вид:

$$T \frac{dp}{dT} \approx \frac{\lambda}{v},$$

где v — удельный объем пара.

Заметим, что в уравнении Клапейрона — Клаузиуса во всех трех случаях фазовых равновесий, изображенных на диаграмме, $\lambda > 0$, разность же удельных объемов $v_2 - v_1$ может быть и положительной, и отрицательной.

В первом случае $\frac{dp}{dT} > 0$, т. е. с повышением давления температура плавления (испарения, возгонки) возрастает.

Во втором случае $\frac{dp}{dT} < 0$, т. е. с повышением давления температура плавления уменьшается. Последний случай имеет место, например, для системы вода — лед.

§⁵ Зависимость поверхностного натяжения от температуры

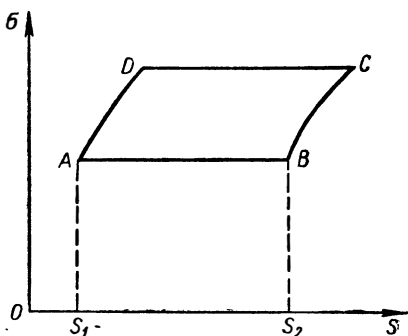
Рассмотренный нами прием проведения мысленных замкнутых процессов можно применить к нахождению зависимости поверхностного натяжения от температуры.

Пусть рабочим телом является пленка чистой жидкости, растягиваемая на проволочной рамке. Хотя практически такие пленки малоустойчивы, возможность этого опыта в малом масштабе вполне допустима.

Обозначим поверхность пленки через S_1 и ее поверхностное натяжение через σ . На диаграмме σS (рис. 31) исходное состояние пленки изобразится некоторой точкой A . Произведем изотермическое растяжение пленки при температуре T так, чтобы ее поверхность сделалась равной S_2 .

Так как процесс проводится при $T = \text{const}$, то поверхностное натяжение $\sigma = \sigma(T)$ тоже постоянная величина,

Рис. 31. Мысленный цикл, позволяющий установить зависимость поверхностного натяжения жидкости от температуры.



и изотерма вырождается в прямую, параллельную оси σ . Новое состояние системы будет изображаться на диаграмме точкой B . Однако, как показывает опыт, увеличение поверхности жидкой пленки сопровождается ее охлаждением, поэтому во время процесса на участке AB для поддержания постоянной температуры к пленке необходимо подвести от нагревателя количество теплоты, равное Q_1 . Далее, от состояния, изображенного точкой B , будем адиабатно растягивать пленку.

Если рассматривать бесконечно близкие состояния, температура пленки понизится при этом на величину dT , что влечет за собой повышение поверхностного натяжения на $d\sigma$. Новое состояние системы на диаграмме σT изобразится точкой C . Далее дадим пленке возможность изотермически сокращаться при температуре $T - dT$ до состояния, изображаемого точкой D , причем выделяющаяся из жидкости теплота Q_2 передается холодильнику. И наконец, пусть для завершения цикла на пути DA пленка сокращается адиабатно до первоначального состояния A .

Для нахождения зависимости поверхностного натяжения от температуры воспользуемся количественным выражением второго начала термодинамики для обратимого цикла (4, 6). В данном случае работа цикла выражается площадью $ABCD$, равной $(\sigma_2 - \sigma_1)d\sigma$, и выражение (4, 6) можно переписать в виде:

$$-\frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{Q_1} d\sigma = \frac{dT}{T}; \quad (4,24)$$

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{1}{T} \frac{Q_1}{\sigma_2 - \sigma_1}. \quad (4,25)$$

Знак минус в полученной формуле указывает на то, что положительная работа сокращения пленки сопровождается не поглощением, а выделением теплоты. Наоборот, положительное количество теплоты, получаемое от нагревателя, поглощается пленкой при отрицательной работе растяжения ее внешними силами.

Отношение $\frac{Q_1}{S_2 - S_1}$ определяет количество теплоты, поглощаемое пленкой при увеличении ее поверхности на единицу площади, и называется скрытой теплотой образования поверхности. Если обозначить эту величину r , то выражение (4, 25) примет вид:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{r}{T}. \quad (4,26)$$

Так как скрытая теплота образования поверхности положительна ($r > 0$), то согласно равенству (4,26) $\frac{d\sigma}{dT} < 0$, т. е. поверхностное натяжение с повышением температуры уменьшается. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями.

§4 Задачи и упражнения

1. Показать, что адиабата не может пересекаться с изотермой более чем в одной точке.

Решение. Предполагая, что адиабата и изотерма пересекаются в двух точках, получим возможность осуществить цикл, при котором теплота термостата будет переходить в работу при отсутствии холодильника. Это противоречит второму началу термодинамики. Следовательно, предположение наше неверно.

2. Показать, что температура вдоль адиабаты изменяется в одном и том же направлении.

Решение. Предположим, что температура вдоль адиабаты изменяется не в одном направлении, а, например, сначала убывает, а затем начинает возрастать. Тогда в двух точках адиабаты будет иметь место одинаковая температура. Но это значит, что в этих двух точках адиабата пересекается с изотермой. Невозможность последнего случая была доказана в предыдущем

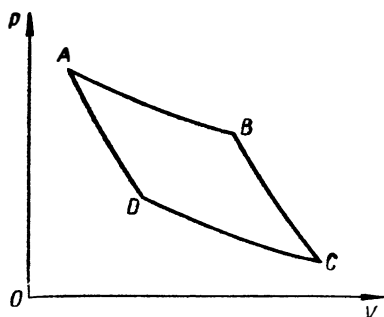


Рис. 32. График цикла Карно с газом, подчиняющимся уравнению Ван-дер-Ваальса.

упражнении. Следовательно, температура вдоль адиабаты изменяется в одном направлении.

3. Показать, что абсолютная термодинамическая шкала температур совпадает с температурной шкалой газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

Указание. Для доказательства следует рассмотреть обратимый цикл Карно для случая, когда рабочим телом является газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса.

Решение. Будем рассматривать обратимый цикл Карно (рис. 32), в котором рабочим телом является газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса с постоянными a , b , c_V . Воспользовавшись уравнением

$$d'Q = c_V dT^* + T^* \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

и уравнением Ван-дер-Ваальса

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

определим количество теплоты, полученной телом от нагревателя на изотерме AB ; где $dT^* = 0$:

$$Q_1 = \int_A^B \frac{RT_1^*}{V-b} dV = RT_1^* \ln \frac{V_B - b}{V_A - b}.$$

Количество теплоты, отданное телом холодильнику на изотерме CD , равно:

$$Q_2 = \int_D^C \frac{RT_2^*}{V-b} dV = RT_2^* \ln \frac{V_C - b}{V_D - b}.$$

Найдем отношение этих величин:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2^*}{T_1^*} \cdot \frac{\ln \frac{V_C - b}{V_D - b}}{\ln \frac{V_B - b}{V_A - b}} \quad (4,27)$$

и докажем, что

$$\frac{V_C - b}{V_D - b} = \frac{V_B - b}{V_A - b}.$$

Напишем для адиабаты BC уравнение в форме:

$$T_1^*(V_B - b)^{\frac{R}{c_V}} = T_2^*(V_C - b)^{\frac{R}{c_V}}.$$

Аналогично для адиабаты DA можно написать:

$$T_1^*(V_A - b)^{\frac{R}{c_V}} = T_2^*(V_D - b)^{\frac{R}{c_V}}.$$

После деления одного уравнения на другое, получим:

$$\left(\frac{V_B - b}{V_A - b} \right)^{\frac{R}{c_V}} = \left(\frac{V_C - b}{V_D - b} \right)^{\frac{R}{c_V}} \quad \text{или} \quad \frac{V_C - b}{V_D - b} = \frac{V_B - b}{V_A - b}.$$

Следовательно, уравнение (4,27) принимает вид:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2^*}{T_1^*}. \quad (4,28)$$

В то же время, согласно равенству (4,13)

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

где T — термодинамическая температура.

Сравнивая уравнения (4,28) и (4,13), получаем:

$$T_1 = \frac{T_1^*}{T_2^*} T_2.$$

Таким образом, если газовую и термодинамическую шкалы совместить в некоторой произвольной точке, где $T_2^* = T_2$, то $T = T^*$, т. е. газовая шкала совпадает с абсолютной термодинамической шкалой температур.

4. Вывести зависимость электродвижущей силы гальванического элемента от температуры, пользуясь методом круговых процессов.

Решение. Будем рассматривать обратимый гальванический элемент, т. е. такой, в котором сила тока мала и джоулевым теплом можно пренебречь. Обозначим заряд, проходящий по гальванической цепи, через e , а э. д. с. гальванического элемента — E .

На диаграмме eE исходное состояние системы изобразится точкой A (см. рис. 33). Будем сначала брать ток от элемента, сохраняя его температуру постоянной. В этом случае его э. д. с. тоже остается величиной постоянной, и изотерма AB в цикле Карно представится прямой, параллельной оси абсцисс (ось e). От нагревателя элемент получит количество теплоты Q_1 , равное согласно первому закону термодинамики выражению:

$$Q_1 = U_2 - U_1 + W_1,$$

где $U_2 - U_1$ — изменение энергии элемента во время изотермического процесса, а W — совершенная во время этого процесса работа.

Из состояния B в состояние C разрядка элемента происходит адиабатически, что влечет за собой понижение его температуры от T до $T - dT$.

Далее, от состояния, изображаемого на диаграмме точкой C , будем пропускать ток через элемент сначала изотермически при температуре $T - dT$ до состояния D , затем адиабатно до состояния A , завершая цикл. Во время процесса CD элемент отдает холодильнику количество теплоты, равное Q_2 . Следовательно, количество теплоты, за счет которой совершена работа, равно

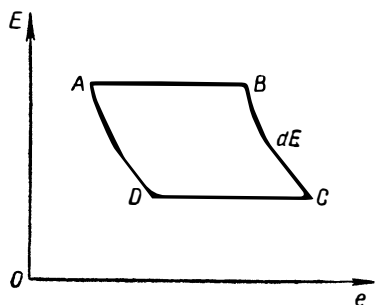


Рис. 33. График цикла, проводимого с гальваническим элементом.

разности $Q_1 - Q_2$ и определяется площадью цикла $ABCD$, равной $e dE$:

$$Q_1 - Q_2 = e dE.$$

Применим к рассматриваемому циклу второе начало термодинамики (4, 5):

$$\frac{e dE}{U_2 - U_1 + W_1} = \frac{dT}{T}.$$

Изменение энергии элемента $U_2 - U_1$ определяется тепловым эффектом происходящей в ней химической реакции. Поэтому

$$U_2 - U_1 = -qe,$$

где q — тепловой эффект реакции, сопровождающий прохождение по цепи единицы заряда.

Знак минус указывает на уменьшение химической энергии элемента в результате выделения теплоты при изотермическом процессе.

Величина работы на изотерме AB на основании формулы (2, 1):

$$W_1 = eE.$$

Следовательно, второе начало термодинамики для данного кругового процесса можно переписать в виде:

$$\frac{dE}{E - q} = \frac{dT}{T} \quad \text{или} \quad E = q + T \frac{dE}{dT}.$$

Полученное уравнение выражает зависимость э. д. с. гальванического элемента от температуры и называется уравнением Гельмгольца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. РОБЕРТС,
Теплота и термодинамика, Гостехиздат, М.—Л., 1950.
2. А. С. ЯСТРЖЕМБСКИЙ,
Техническая термодинамика, Госэнергоиздат, 1953.
3. В. С. МИКРЮКОВ,
Курс термодинамики, Учпедгиз, 1956.
4. К. ШЕФЕР,
Теория теплоты, ч. I, Гостехиздат, 1939.

§1 Второе начало термодинамики для случая большого числа нагревателей и холодильников

Количественное выражение второго начала термодинамики в виде (4, 6) было получено для одного рабочего тела, совершающего цикл с одним нагревателем и одним холодильником.

Обобщим второе начало термодинамики на наиболее часто встречающийся в природе и практике случай большого числа нагревателей и холодильников. Запишем соотношение (4, 6) в несколько измененном виде:

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}, \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1},$$

откуда

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (5,1)$$

Величины Q_1 и Q_2 , обозначающие соответственно количество теплоты, взятое от нагревателя и отданное холодильнику, имеют разные знаки, поскольку одна из них берется от нагревателя, другая передается холодильнику. Условимся Q_1 считать положительным, а Q_2 — отрицательным. Тогда соотношение (5, 1) примет вид:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \left(-\frac{Q_2}{T_2}\right) \leq 0, \quad \text{или} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (5,2)$$

Величина $\frac{Q}{T}$ представляет собой теплоту, отнесенную к температуре, и называется приведенной теплотой. Таким образом, из формулы (5, 2) можно заключить, что для каждого цикла с одним нагревателем и одним холодильником сумма приведенных теплот меньше либо равна нулю.

Представим себе теперь несколько работающих тел, каждое из которых совершает свой цикл. На диаграмме pV этот сложный процесс можно представить в виде

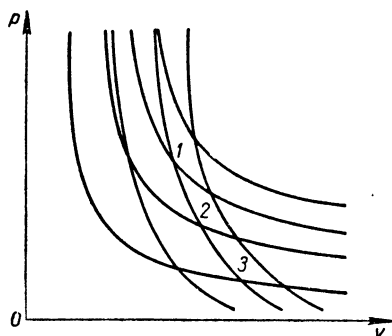


Рис. 34. График цикла Карно, разделенного сеткой адиабат и изотерм на элементарные циклы 1, 2, 3, ...

некоторого цикла Карно, разделенного сеткой изотерм и адиабат на большое число элементарных циклов (рис. 34).

Рассмотрим три таких элементарных цикла: 1, 2, 3, допуская, что все они совершаются рабочими телами в одном направлении, например по часовой стрелке.

Для каждого из взятых нами циклов можно написать второе начало термодинамики: для первого цикла

$$\frac{Q'_1}{T'_1} + \frac{Q'_2}{T'_2} \leq 0,$$

для второго цикла

$$\frac{Q''_1}{T''_1} + \frac{Q''_2}{T''_2} \leq 0,$$

для третьего цикла

$$\frac{Q'''_1}{T'''_1} + \frac{Q'''_2}{T'''_2} \leq 0,$$

и т. д.

Найдем сумму всех полученных соотношений:

$$\sum \frac{Q}{T} \leq 0. \quad (5,3)$$

Легко показать, что в полученной сумме отсутствуют члены, относящиеся к тем отрезкам изотерм, по которым элементарные циклы соприкасаются. Действитель-

но, вдоль этих отрезков изотерм система совершает процесс в противоположных направлениях. Поэтому если, например, в первом цикле рабочее тело *отдает* холодильнику количество теплоты Q'_2 , то во втором цикле оно *берет* от нагревателя то же количество теплоты $Q'_2 = Q''_1$, следовательно, сумма приведенных количеств теплоты по изотерме равна нулю. Аналогичные рассуждения можно привести и относительно других изотерм. Учитывая это обстоятельство, можно вместо взятых трех циклов рассматривать один цикл с одним нагревателем и одним холодильником.

Рассмотрим теперь цикл произвольной формы, в котором давление и объем меняются непрерывно (рис. 35).

Поскольку в таком цикле температура тоже меняется непрерывно, то для него второе начало термодинамики в виде (5, 3) применить нельзя. В этом случае разобьем рассматриваемый контур сеткой изотерм и адиабат, из которых можно составить ступенчатый контур. Для этого последнего второе начало термодинамики можно записать в виде:

$$\sum \frac{\Delta Q}{T} \leq 0. \quad (5,4)$$

При бесконечном уменьшении длины каждого звена ступенчатого контура и соответственно увеличении их

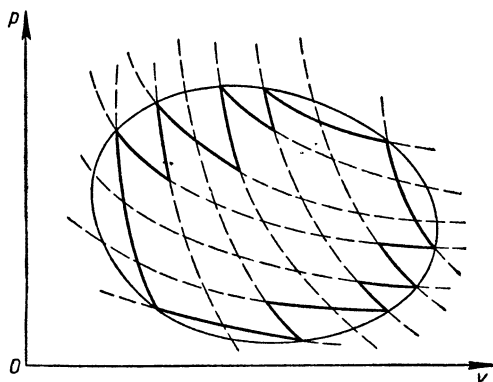


Рис. 35. График произвольного цикла, разделенного сеткой адиабат и изотерм на элементарные циклы Карно.

числа ступенчатый контур приближается к непрерывному контуру и выражение (5, 4) принимает вид:

$$\int \frac{d'Q}{T} \leq 0. \quad (5,5)$$

Выражение (5, 5) дает количественную формулировку второго начала термодинамики в самом общем случае для произвольного замкнутого цикла: криволинейный интеграл по замкнутому контуру от величины $\frac{dQ}{T}$ равен нулю в случае обратимого процесса и меньше нуля в случае процесса необратимого.

Рассмотрим выражение (5, 5) в применении к изотермическому замкнутому обратимому циклу:

$$\int \frac{d'Q}{T} = 0.$$

Поскольку

$$T = \text{const},$$

то можно записать:

$$\frac{1}{T} \int d'Q = 0.$$

Но так как

$$\frac{1}{T} \neq 0,$$

то

$$\int d'Q = 0.$$

В данном случае $d'Q=0$ и $dU=0$, так как рассматривается процесс замкнутый. Следовательно, $d'W=0$. Это значит, что работа, совершаемая обратимым изотермическим циклом, равна нулю.

Нами были рассмотрены замкнутые процессы. Однако в природе встречаются и незамкнутые процессы, к которым второе начало термодинамики также применимо. Более общую формулировку второго начала термодинамики, охватывающую и незамкнутые процессы, можно получить с помощью введения нового понятия — энтропии.

§² Энтрoпия

Понятие энтропии является одним из сложнейших понятий физики. Энтропия в переводе с греческого ($\epsilon\nu\tau\rho\omega$) означает одностороннее изменение.

Вначале энтропия была введена в науку формально. Затем на основании рассмотрения большого числа задач было выяснено ее физическое содержание.

Применим второе начало термодинамики к циклу произвольной формы $ADBCA$ (рис. 36).

Для данного цикла мы можем разбить интеграл в форме $\int \frac{d'Q}{T}$ на два слагаемых, соответствующих двум частям цикла: ACB и BDA .

$$\int \frac{d'Q}{T} = (C) \int_A^B \frac{d'Q}{T} + (D) \int_B^A \frac{d'Q}{T} \leq 0, \quad (5,6)$$

где (C) и (D) указывают пути интегрирования. Соотношение (5, 6) можно иначе представить в следующем виде:

$$(C) \int_A^B \frac{d'Q}{T} \leq - (D) \int_B^A \frac{d'Q}{T}. \quad (5,7)$$

Допустим, что часть цикла BDA совершается обратимо, тогда в правой части соотношения (5, 7) пределы интегрирования можно изменить:

$$(C) \int_A^B \frac{d'Q}{T} \leq (D) \int_A^B \frac{d'Q}{T}. \quad (5,8)$$

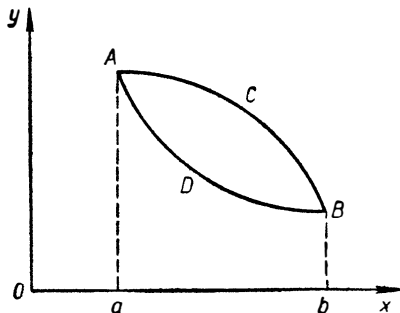


Рис. 36. График цикла произвольной формы $ACBDA$.

Это и будет выражением второго начала термодинамики для цикла в самом общем случае.

Рассмотрим теперь только обратимый процесс:

$$(C) \int_A^B \frac{d'Q}{T} = (D) \int_A^B \frac{d'Q}{T}. \quad (5,9)$$

Полученное равенство показывает, что при обратимом процессе интеграл от $\frac{d'Q}{T}$ не зависит от пути интегрирования, а так как пути ACB и BDA были нами выбраны совершенно произвольно, то согласно равенству (5, 9) $\int_A^B \frac{d'Q}{T}$ для обратимого процесса зависит только от начального и конечного состояний системы. Следовательно, подынтегральное выражение $\frac{d'Q}{T}$ является полным дифференциалом функции, зависящей только от состояния системы. Эта однозначная функция состояния была обозначена S и названа энтропией. Следовательно,

$$(C) \int_A^B \frac{d'Q}{T} = (D) \int_A^B \frac{d'Q}{T} = S_B - S_A. \quad (5,9')$$

Вернемся к рассмотрению общего случая (см. формулу 5, 8).

Поскольку интеграл в правой части (5, 8) написан для обратимого процесса, его можно заменить разностью $S_B - S_A$:

$$(D) \int_A^B \frac{d'Q}{T} \leq S_B - S_A, \quad (5,10)$$

или, учитывая произвольный выбор цикла:

$$\int_A^B \frac{d'Q}{T} \leq S_B - S_A. \quad (5,11)$$

Формула (5, 11) выражает собой второй закон термодинамики для самого общего случая, относящегося не только к циклам, но и к любым незамкнутым процессам.

Формулу (5,5) легко получить из формулы (5, 11) как частный случай. Например, для замкнутого процесса $S_2=S_1$.

Следовательно,

$$S_2 - S_1 = 0 \text{ и } \int \frac{d'Q}{T} \leq 0.$$

Второе начало термодинамики в форме (5, 11) утверждает, что разность энтропий двух состояний системы равна интегралу от $\frac{d'Q}{T}$ между этими состояниями, если последний берется по обратимому пути, и больше интеграла от $\frac{d'Q}{T}$ — по необратимому пути.

Это, однако, не означает, что разность энтропии имеет различное значение в зависимости от того, какой процесс мы рассматриваем (обратимый или необратимый). Энтропия является однозначной функцией состояния, и, следовательно, разность энтропий имеет постоянное значение независимо от характера процесса. Знак неравенства в формуле (5, 11) указывает на то, что в случае необратимого процесса интеграл в левой части ее уже не выражает собой разности энтропий, а меньше ее. Второе начало термодинамики в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{d'Q}{T} \leq dS. \quad (5,12)$$

Используя количественное выражение первого начала термодинамики (2, 8), получим основное уравнение термодинамики в виде:

$$\frac{dU + d'\dot{W}}{T} \leq dS. \quad (5,13)$$

Энтропия изотермических обратимых процессов. Второе начало термодинамики может быть записано следующим образом:

$$\int_1^2 \frac{d'Q}{T} = S_2 - S_1.$$

Поскольку при изотермическом процессе $T = \text{const}$, то

$$\frac{1}{T} \int_1^2 d'Q = S_2 - S_1,$$

или

$$\frac{Q}{T} = S_2 - S_1. \quad (5,14)$$

Рассмотрим конкретный пример. Равновесие жидкости с ее насыщенным паром при неизменной температуре T .

На превращение единицы массы жидкости в пар затрачивается некоторое количество теплоты, равное скрытой теплоте испарения, т. е. $Q = \lambda$.

В этом случае уравнение (5, 14) имеет вид:

$$\frac{\lambda}{T} = S_2 - S_1,$$

где S_2 — энтропия парообразного состояния, S_1 — энтропия жидкого состояния.

Такое же выражение справедливо для случая равновесия фаз жидкость — твердое тело, но только здесь λ — скрытая теплота плавления:

$$\frac{\lambda_{пл}}{T} = S_2 - S_1,$$

где S_2 — энтропия жидкой фазы, S_1 — энтропия твердого тела.

Таким образом, энтропию можно выразить через конкретные физические величины: скрытую теплоту испарения, скрытую теплоту плавления и т. д. и температуру. Энтропия, как видим, не измеряется, а вычисляется с помощью других физических величин, которые легко определить экспериментально. Однако, зная эти физические величины, мы можем рассчитать лишь разность энтропий, но не ее абсолютные значения. Вообще, пользуясь первым и вторым началами термодинамики, можно вычислить любые функции состояния (в частности, энтропию) только с точностью до постоянной, т. е. вычислить только разность значений этих функций в двух состояниях. Вычисление же абсолютных значений функций состояния возможно лишь с помощью третьего начала термодинамики.

Энтропия идеального газа. Для нахождения энтропии идеального газа запишем выражение второго закона термодинамики в дифференциальной форме:

$$\frac{d'Q}{T} = dS, \text{ или } S = \int \frac{d'Q}{T}.$$

Знак неравенства в формуле (5,12), указывающий на необратимость процесса, можно не учитывать, поскольку рассчитываемая величина — энтропия — является функцией состояния и не зависит от характера процесса.

Используя первое начало термодинамики для идеального газа (2,31), перепишем выражение (5,12) в виде:

$$S \doteq \int \frac{c_V dT + p dV}{T}. \quad (5,15)$$

Воспользуемся уравнением состояния идеального газа и зависимостью $S = f(p, V)$. Поскольку в этой форме записи энтропия S явно не зависит от температуры, исключим последнюю из подынтегрального выражения (5,15), сделав следующее преобразование:

$$T = \frac{pV}{R}, \quad dT = \frac{p dV + V dp}{R},$$

тогда

$$S = \int \frac{c_V (p dV + V dp) + R p dV}{pV}. \quad (5,16)$$

Подставляя в выражение (5,16) значение $R = c_p - c_V$, находим S в виде:

$$S = \int \frac{c_V dp}{p} + \int \frac{c_p dV}{V}. \quad (5,17)$$

Так как теплоемкости c_p и c_V для идеального газа постоянны, то

$$S = c_V \int \frac{dp}{p} + c_p \int \frac{dV}{V}, \quad (5,18)$$

или

$$S = c_V \ln p + c_p \ln V + S_0, \quad (5,19)$$

$$S - S_0 = c_V \ln p + c_p \ln V. \quad (5,20)$$

Итак, разности энтропий идеального газа можно легко рассчитать, если известны параметры p и V системы.

Энтропия и закон соответственных состояний.

Заменяя в выражении дифференциала энтропии $dS = \frac{d'Q}{T}$ (5,12) величину $d'Q$ на основе первого начала термодинамики, получим:

$$dS = \frac{dU + p dV}{T}. \quad (5,21)$$

Последнее выражение должно являться полным дифференциалом, что налагает определенные требования на правую часть этого выражения (см. главу 2).

Заменив величину $d'Q$ в выражении (5,12) ее значением из выражений (2,12), получим:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (5,22)$$

Соотношение взаимности (2,4) требует, чтобы имело место равенство:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right]_V. \quad (5,23)$$

Рассматривая U как функцию только V и T и опуская при дифференцировании значки T и V при вторых производных, получим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \\ &- \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right], \end{aligned} \quad (5,24)$$

или

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (5,25)$$

В интегральной форме выражение (5,25) примет вид:

$$U = \int \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV + f(T). \quad (5,26)$$

Подставляя в последнее равенство приведенные параметры

$$\pi = \frac{p}{p_k}; \quad \varphi = \frac{V}{V_k}; \quad \tau = \frac{T}{T_k},$$

находим, что частное от деления интеграла на абсолютную температуру является универсальной функцией

приведенных переменных π , ϕ , τ . Поэтому можно полагать, что и все выражение, исключая нулевую энергию, является подобной функцией:

$$\frac{U - U_0}{T} = f_1(\pi, \phi, \tau). \quad (5,27)$$

Действительно, величина $K = \frac{RT_K}{p_K V_K}$ является универсальной функцией приведенных переменных π , ϕ , τ . Это следует, например, из уравнения состояния Камерлинг-Оннеса (см. гл. 1, упраж. 9). Аналогично и величина $\frac{p_K V_K}{T_K} = \frac{R}{K}$ должна являться универсальной функцией приведенных переменных, так как R — универсальная постоянная.

Поэтому выражение

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_K V_K}{T_K} \cdot \frac{\pi \phi}{\tau} = f_2(\pi, \phi, \tau) \quad (5,28)$$

имеет одно и то же значение для различных термодинамически подобных веществ в соответственных состояниях.

Из равенств (5,21), (5,27) и (5,28) следует, что дифференциал энтропии также есть универсальная функция от π , ϕ , τ :

$$\Delta S = F(\pi_2, \phi_2, \tau_2) - F(\pi_1, \phi_1, \tau_1).$$

Иными словами: для всех термодинамически подобных веществ разность молярных энтропий в двух соответственных состояниях одинакова.

§³ Энтропия адиабатических процессов

Для адиабатического процесса, протекающего без теплообмена с внешней средой, $d'Q = 0$. Тогда из выражения (5,12) следует:

$$dS \geq 0. \quad (5,29)$$

Соотношение (5,29) указывает, что в обратимых адиабатических процессах энтропия не изменяется, а в необратимых всегда возрастает ($dS > 0$).

Рассмотрим полученный результат более подробно. Пусть внутри замкнутой адиабатической системы находятся два тела: A , имеющее температуру T_1 , и B , имеющее температуру T_2 (рис. 37).

Обозначим энтропию тела A через S_1 , энтропию тела B через S_2 и допустим, что $T_1 > T_2$.

В рассматриваемом случае, хотя система в целом адиабатна, внутри нее протекает неадиабатический процесс. Исследуем изменение энтропии всей системы. Из выражения (5,12) для каждого из тел A и B , когда они еще не соприкасаются следует:
для тела A

$$dS_1 = \frac{d'Q_1}{T_1}, \quad (5,30)$$

для тела B

$$dS_2 = \frac{d'Q_2}{T_2}. \quad (5,31)$$

Так как $T_1 > T_2$, теплота от тела A будет переходить к телу B и общее изменение энтропии будет равно:

$$dS = dS_1 + dS_2 \geq -\frac{d'Q_1}{T_1} + \frac{d'Q_2}{T_2} = d'Q_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (5,32)$$

Знак минус перед первым членом суммы (5,32) указывает на то, что тело A отдаёт количество теплоты $d'Q_1$. В выражении (5,32) $d'Q_1 > 0$ и $T_1 > T_2$ по условию. Следовательно, изменение энтропии положительно:

$$dS > 0. \quad (5,33)$$

Полученное неравенство (5,33) доказывает возрастание энтропии системы в случае необратимого адиабатического процесса.

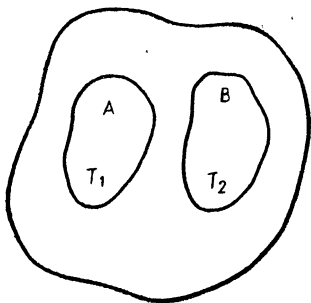
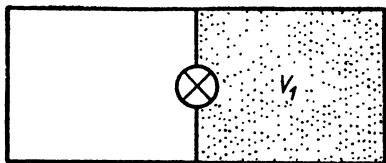


Рис. 37. Схема замкнутой адиабатической системы, внутри которой находятся тела A и B с температурами T_1 и T_2 .

Рис. 38. Схема опыта по расширению идеального газа в пустоту.



Возрастание энтропии при расширении идеального газа в пустоту. Представим себе сосуд, разделенный перегородкой на две части (рис. 38), и допустим, что одна часть сосуда (объем V_1) содержит идеальный газ, а из другой части газ удален до полного вакуума. Если открыть отверстие в перегородке, то газ с большой скоростью устремится в пустоту и равномерно заполнит весь сосуд.

Рассматриваемый процесс необратим, так как каждое промежуточное состояние газа не является состоянием равновесия, и адиабатен, поскольку скорость его велика, и обмен энергиями с окружающей средой произойти не успевает. Для такого процесса $dS > 0$.

Покажем справедливость неравенства (5,33) для случая истечения идеального газа в пустоту. Энтропия не зависит от характера протекающего процесса и является функцией состояния системы. Запишем ее выражение для обоих состояний газа.

Энтропия газа в объеме V_1 равна:

$$S_1 = c_V \ln p_1 + c_p \ln V_1 + S_0. \quad (5,34)$$

Энтропия газа в объеме V_2 равна:

$$S_2 = c_V \ln p_2 + c_p \ln V_2 + S_0, \quad (5,35)$$

причем, поскольку газ расширяется,

$$V_2 > V_1 \text{ и } p_2 < p_1. \quad (5,36)$$

Найдем изменение энтропии:

$$S_2 - S_1 = c_V (\ln p_2 - \ln p_1) + c_p (\ln V_2 - \ln V_1),$$

или

$$S_2 - S_1 = -c_V \ln \frac{p_1}{p_2} + c_p \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5,37)$$

Используя соотношение $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$ для идеального газа, запишем равенство (5,37) в виде:

$$S_2 - S_1 = \ln \frac{V_2}{V_1} (c_p - c_v) = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5,38)$$

Но так как $V_2 > V_1$ (5,36), то $S_2 - S_1 > 0$, т. е. энтропия возрастает.

Все самопроизвольные процессы, аналогичные рассмотренным выше, сопровождаются возрастанием энтропии. А так как в природе процессы совершаются самопроизвольно, то адиабатная система всегда стремится к состоянию с максимальным значением энтропии.

Энтропия и равновесие системы. Выражение второго начала термодинамики для адиабатического процесса в виде (5,29) показывает, что энтропия является хорошей характеристикой приближения адиабатической системы к состоянию равновесия. Действительно, так как приближение системы к состоянию равновесия сопровождается ростом ее энтропии, то чем больше значение последней, тем ближе система находится к состоянию устойчивого равновесия. Если изменение энтропии системы равно нулю, то система находится в состоянии равновесия.

Таким образом, энтропия может быть использована как для определения состояния равновесия, так и для определения состояний, близких к равновесию. Если известна энтропия как функция параметров системы, то можно предсказать, в каком направлении будут происходить в ней процессы. Можно, например, предсказать ход химической реакции в адиабатических условиях, если известна энтропия исходных и конечных продуктов реакции.

В неадиабатических условиях все приведенные выше рассуждения теряют смысл, поскольку не выполняется соотношение $dS \geq 0$. В этом случае роль энтропии играют другие термодинамические функции (см. гл. 7).

§⁴ Статистический характер второго начала термодинамики

Все системы, рассматриваемые в термодинамике, представляют собой совокупность большого количества частиц (молекул) одного или нескольких ве-

ществ. Обобщение огромного экспериментального материала по наблюдению над процессами, протекающими в таких системах, привело к открытию первого и второго начал термодинамики.

Как известно, опираясь на второе начало термодинамики, можно определить направление процессов в системе. Эти процессы протекают таким образом, что система стремится занять наиболее вероятное состояние, которому соответствуют одинаковое давление и температура во всем объеме данной системы (состояние равновесия).

Вернемся к ранее рассмотренному примеру перехода большой массы газа из одной части сосуда в другую без совершения работы и притока теплоты извне (рис. 38).

Как только будет открыто отверстие в перегородке, газ вследствие хаотического движения его молекул займет весь объем сосуда. Но новое состояние равновесия в соответствии со вторым законом термодинамики наступает только тогда, когда давление и температура будут одинаковыми в каждой точке сосуда.

Допустим теперь, что в том же сосуде находится небольшое число молекул газа (например, 20 молекул). В этом случае вероятность равномерного распределения молекул в обеих частях сосуда (по 10 молекул в каждой части) уменьшается.

Не исключена возможность присутствия в одной из частей сосуда большинства молекул.

Если в сосуде находятся только две молекулы газа, то согласно второму началу термодинамики они должны находиться в разных частях сосуда. Однако вследствие своего движения, столкновений между собой и со стенками сосуда, молекулы могут одновременно оказаться в одной части сосуда, неравномерность же распределения частиц противоречит второму закону термодинамики. И наконец, если в сосуде имеется всего одна молекула, вероятность ее нахождения в одной из частей сосуда равна $\frac{1}{2}$.

Как видно, уменьшение числа молекул газа влечет за собой уменьшение вероятности равномерного распределения их в сосуде. На практике, когда мы имеем дело с телами, состоящими из небольшого числа молекул, и наши наблюдения относятся к сравнительно небольшим

промежуткам времени, такие отклонения от второго начала термодинамики возможны, хотя и маловероятны.

Убедительным доказательством проведенных рассуждений являются подсчеты, выполненные польским ученым Смолуховским. Если рассматривать 1 см^3 газа при нормальных условиях, то лишь один раз в течение $(10^{10})^{14}$ лет удастся заметить отступление плотности газа на 1% от равномерной. Если же взять очень малое количество газа, например, содержащееся в кубике, ребро которого равно 0,2 микрона, то такие отступления могут происходить примерно 1 миллиард раз в секунду.

Другой пример. Если имеются два тела, имеющие температуру 301 и 300°K , то должен наблюдаться переход теплоты от первого тела ко второму. Подсчет показывает, что если в течение определенного промежутка времени от первого тела ко второму переходит 1 кал теплоты, то на $(1000^{10})^{10}$ случаев может произойти один случай, когда переход в нормальном направлении не совершится.

Однако, если такой же подсчет произвести для очень малого количества теплоты $12 \cdot 10^{-12} \text{ кал}$, то уже в десяти случаях из 37 не будет обычного перехода теплоты от горячего тела к холодному.

Таким образом, второй закон термодинамики в отдельных случаях может не выполняться, но чем значительнее это отступление от выполнения закона, тем оно менее вероятно. Отметим, что подобного рода нарушения закона чаще всего имеют место в критическом состоянии вещества, где развиваются сильные флуктуации плотности.

Сказанное позволяет сделать вывод, что второе начало термодинамики в отличие от абсолютного закона сохранения и превращения энергии носит статистический характер и в некоторых случаях может не выполняться.

§⁵ Энтропия и вероятность

Вернемся к рассмотрению замкнутых термодинамических систем. Как известно, необратимые процессы в таких системах сопровождаются возрастанием энтропии, максимум которой соответствует равновесному состоянию систем, являющемуся наиболее вероятным.

Таким образом, статистическая причина увеличения энтропии в необратимых процессах состоит в увеличении при этом вероятности состояния системы. Следовательно, энтропия системы есть некоторая функция вероятности ее состояния. Это основное положение, определяющее сущность второго начала термодинамики и устанавливающее связь между энтропией и вероятностью, впервые было высказано Больцманом.

Найдем вид зависимости

$$S = f(\omega),$$

где ω — вероятность состояния.

Обозначим энтропии и вероятности двух систем соответственно S_1 , ω_1 и S_2 , ω_2 , а энтропию и вероятность сложной системы, состоящей из двух первых, S и ω . Тогда на основании предложения Больцмана должны иметь место зависимости:

$$S_1 = f(\omega_1), \quad (5,39)$$

$$S_2 = f(\omega_2), \quad (5,40)$$

$$S = f(\omega). \quad (5,41)$$

Учитывая, что энтропия системы обладает свойством аддитивности, т. е. энтропия системы равна сумме энтропий отдельных ее частей*, а вероятность состояния сложной системы равна произведению вероятностей состояний отдельных систем, запишем:

$$S = S_1 + S_2; \quad \omega = \omega_1 \omega_2,$$

или

$$S = f(\omega_1) + f(\omega_2) = f(\omega_1 \omega_2). \quad (5,42)$$

Продифференцировав это выражение сначала по ω_1 , а затем по ω_2 , получим:

$$f'(\omega_1 \omega_2) \omega_2 = f'(\omega_1), \quad (5,43)$$

$$f'(\omega_1 \omega_2) \omega_1 = f'(\omega_2). \quad (5,44)$$

Умножим уравнение (5,43) на ω_1 , а уравнение (5,44) на ω_2 :

$$f'(\omega_1 \omega_2) \omega_1 \omega_2 = f'(\omega_1) \omega_1, \quad (5,45)$$

$$f'(\omega_1 \omega_2) \omega_1 \omega_2 = f'(\omega_2) \omega_2. \quad (5,46)$$

* См. гл. 7.

Отсюда

$$f'(\omega_1) \omega_1 = f'(\omega_2) \omega_2, \quad (5,47)$$

т. е.

$$f'(\omega) \omega = \text{const} = k. \quad (5,48)$$

С другой стороны, из соотношения (5,41) следует, что

$$f'(\omega) = \frac{dS}{d\omega}. \quad (5,49)$$

Сравнение равенств (5,48) и (5,49) приводит к соотношению $\frac{dS}{d\omega} = \frac{k}{\omega}$, интегрирование которого позволяет записать выражение энтропии через вероятность состояния:

$$S = k \ln \omega + \text{const}. \quad (5,50)$$

Соотношение (5,50) указывает на пропорциональность энтропии системы логарифму вероятности состояния системы. Как показывает дополнительный анализ выражения (5,50), коэффициент пропорциональности k в этой формуле есть постоянная Больцмана.

Основываясь на приведенных выше рассуждениях, Больцман дал такую формулировку второму закону термодинамики: «Природа стремится от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным».

§ 8 О так называемой «тепловой смерти» вселенной

Неправильное представление о вселенной как замкнутой системе является причиной появления теории «тепловой смерти» вселенной. Рассмотрим вопрос об энтропии в замкнутой системе. Как было показано, в адиабатических системах изменение энтропии либо равно нулю (в обратимых процессах), либо энтропия возрастает (в необратимых процессах).

Отсюда Клаузиусом и другими был сделан такой вывод. Если энтропия замкнутой системы растет, то, представляя весь мир системой замкнутой, можно к нему также применить неравенство $dS > 0$, что говорит о росте энтропии всего мира. Последнее же означает увеличение количества обесцененной энергии, которая не может быть использована для совершения работы и, следовательно, должна привести к «тепловой смерти» вселенной.

Действительно, для одного нагревателя и одного холодильника в случае обратимого процесса имеет место соотношение:

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}.$$

Если температура нагревателя меняется, то

$$\frac{Q_2}{T_2} = \int \frac{d'Q}{T} = S_2 - S_1$$

или

$$Q_2 = T_2(S_2 - S_1).$$

Последнее равенство говорит о том, что в замкнутом цикле количество теплоты, передаваемой холодильнику, увеличивается, т. е. увеличивается количество обесцененной энергии.

Таким образом, развитие мира, по Клаузиусу, идет неизбежно в таком направлении, что движение материи утрачивает свою способность к дальнейшим превращениям.

Излагая эти взгляды Клаузиуса, Энгельс писал: «Мировые часы сначала должны быть заведены, затем они идут, пока не придут в состояние равновесия, и только чудо может вывести их из этого состояния и снова пустить в ход. Потраченная на завод часов энергия исчезла, по крайней мере в качественном отношении, и может быть восстановлена только путем толчка извне. Значит, толчок извне был необходим также и вначале; значит, количество имеющегося во вселенной движения, или энергии, не всегда одинаково; значит, энергия должна была быть сотворена; значит, она сотворима, значит, она уничтожима.

Ad absurdum! (До абсурда)» *

«Теория» Клаузиуса, приводящая в итоге к идее сотворения мира, т. е. к идеализму, не имеет никаких физических оснований. Дело в том, что, как показывают данные астрономии, мир не замкнут в пространстве и времени и не имеет ни начала, ни конца. Поэтому распространять на безграничную вселенную вывод о возрастании энтропии в замкнутой системе не правомерно,

* Ф. Энгельс, Диалектика природы, Госполитиздат, 1949, стр. 229.

так как вывод о возрастании энтропии справедлив только для замкнутой системы.

Иными словами, исходные позиции «теории» Клаузиуса ложны, а следовательно, и вывод относительно «тепловой смерти» вселенной является антинаучным.

Впоследствии Больцман, дав статистическое толкование второму началу термодинамики, также подверг критике идеалистические выводы Клаузиуса. Больцман исходил из того, что бесконечная вселенная в бесконечное время имеет вероятность значительно отклоняться от своего среднего наивероятного состояния и только после этого снова приближается к наивероятному состоянию. Хотя идеи Больцмана сыграли неоценимую роль в разоблачении идеалистических извращений второго начала термодинамики, их слабым местом является то, что они предполагают абсолютное равновесие мировой системы, т. е. «тепловую смерть» вселенной, и признают отклонение от этого состояния случайным. В действительности, помимо термодинамических стимулов развития природы, имеется ряд других факторов, приводящих к тому, что «...в природе, в конце концов, все совершается диалектически, а не метафизически, что она движется не в вечно однородном, постоянно сызнова повторяющемся круге, а переживает действительную историю» (Ф. Энгельс, Анти-Дюринг. Госполитиздат, 1950, стр. 23).

§5 Задачи и упражнения

1. Найти изменение энтропии тела для случая расширения его при постоянном давлении.

Решение. Имеем:

$$(dS)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV.$$

Учитывая, что

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = c_p,$$

и принимая во внимание, что коэффициент расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

получим:

$$(dS)_p = \frac{c_p}{TV^\alpha} dV.$$

Знак этого выражения зависит от знака α .

2. Вычислить энтропию газа Ван-дер-Ваальса и найти уравнение его адиабаты.

Решение.

$$\begin{aligned} S &= \int \frac{dU + p dV}{T} = \int \frac{c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV}{T} = \\ &= \int \frac{c_v dT}{T} + \int \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \end{aligned}$$

Разрешая уравнение Ван-дер-Ваальса относительно давления, получим:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \text{ откуда } \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}.$$

Следовательно,

$$S = \int \frac{c_v dT}{T} + R \ln(V-b) + S_0.$$

Поскольку c_v слабо зависит от температуры, то

$$S = c_v \ln T + R \ln(V-b) + S_0.$$

Для того чтобы найти уравнение адиабаты ван-дер-ваальсовского газа, приведем выражение (2,12) с помощью равенства (5,25) к виду:

$$d'Q = c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (5,51)$$

Поскольку при адиабатных процессах $d'Q=0$, это соотношение (5,51) можно упростить следующим образом:

$$c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = 0. \quad (5,52)$$

Заменив в последнем уравнении производную $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ ее значением из уравнения Ван-дер-Ваальса, получим:

$$c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V-b} = 0. \quad (5,53)$$

Для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T = 0, \text{ или } c_V = c_V(T),$$

Действительно, рассматривая энтропию S как функцию температуры T и объема V , запишем ее полный дифференциал:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV, \quad (5,54)$$

Если процесс протекает при постоянном объеме $V = \text{const}$, то

$$(dS)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = \frac{d'Q_V}{T} = \frac{c_V dT}{T}, \quad (5,55)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c_V}{T}; \quad c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (5,56)$$

Взяв производную от c_V по объему при $T = \text{const}$ и воспользовавшись соотношением (см. гл. 7, § 6)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

получим:

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0,$$

откуда следует, что теплоемкость грамм-моля ван-дер-ваальсовского газа не зависит от объема.

Уравнение (5,53) может быть проинтегрировано, если определена зависимость теплоемкости от температуры, т. е. $c_V = c_V(T)$. Предположим, что газ идеален в смысле $c_V = \text{const}$ и подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса. Тогда интегрирование равенства (5,53) приводит к уравнению адиабаты в переменных T и V в виде:

$$T(V-b)^{\frac{R}{c_V}} = \text{const}. \quad (5,57)$$

Если в полученном уравнении заменить температуру T ее значением из уравнения Ван-дер-Ваальса, получим уравнение адиабаты в переменных p и V :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b)^{\frac{R+c_V}{c_V}} = \text{const}.$$

3. Показать, что энтропия увеличивается, когда, например, горячая вода отдает теплоту такой же массе холодной воды и температуры их выравниваются.

Решение. Температура смеси $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$, изменение энтропии

$$\Delta S = \int_{T_1}^T \frac{d'Q}{T} + \int_{T_2}^T \frac{d'Q}{T}, \quad \text{где } d'Q = cm dT.$$

Следовательно,

$$\Delta S = cm \ln \frac{T}{T_1} + cm \ln \frac{T}{T_2} = cm \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 0,$$

так как $(T_1 + T_2)^2 > 4T_1 T_2$.

4. Каждый из двух сосудов содержит по одному молю идеального газа при температурах соответственно T_1 и T_2 . Сосуды приводят в соприкосновение и обоим веществам дают возможность прийти в состояние равновесия посредством теплопроводящих стенок без изменения объема.

Подсчитать общую энтропию в исходном и конечном состояниях и показать, что она увеличивается.

5. Вычислить увеличение энтропии в следующем процессе: одна грамм-молекула воды (18 г) при 100°C переводится в пар при давлении 1 атм, а пар нагревается при $p = \text{const}$ до 650°C .

Отв. $\Delta S \approx 33 \text{ кал/град}$.

6. Идеальный газ как рабочее тело участвует в следующих двух обратимых процессах: а) от состояния p_1, V_1 процесс ведется сначала при $p = p_1$ до состояния p_1, V_2 ; затем при $V = V_2$ до состояния p_2, V_2 ; б) от состояния p_1, V_1 до состояния p_2, V_1 при $V = V_1$, затем при $p = p_2$ до состояния p_2, V_2 .

Величины c_p и c_v постоянны. Показать, что теплоты, сообщенные системе в этих двух процессах, различны, а изменение энтропии одно и то же.

Решение. Изобразим рассматриваемые обратимые процессы графически на диаграмме pV (рис. 39).

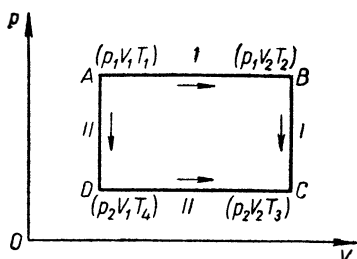


Рис. 39. График процессов перехода от состояния A к состоянию C различными путями: посредством изобарического расширения AB и последующего изохорического процесса BC и посредством изохорического процесса AD с последующим изобарическим расширением DC .

Согласно первому началу термодинамики количество теплоты, сообщаемое идеальному газу в первом процессе, равно:

$$\Delta Q_1 = \Delta Q_{AB} + \Delta Q_{BC} = p_1(V_2 - V_1) + c_p(T_2 - T_1) + c_v(T_3 - T_2). \quad (5,58)$$

Аналогично для второго процесса можно написать:

$$\Delta Q_2 = \Delta Q_{AD} + \Delta Q_{DC} = c_v(T_4 - T_1) + p_2(V_2 - V_1) + c_p(T_3 - T_4). \quad (5,59)$$

Преобразуем выражение для ΔQ_2 .

Из закона Шарля для изохор BC и AD легко получить соотношения:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_2}{T_3}; \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_4},$$

откуда

$$\frac{T_2}{T_3} = \frac{T_1}{T_4}. \quad (5,60)$$

С помощью полученного соотношения (5,60) приведем уравнение (5,59) к виду:

$$\Delta Q_2 = p_1(V_2 - V_1) \frac{T_3}{T_2} + c_p(T_2 - T_1) \frac{T_3}{T_2} + c_v(T_3 - T_2) \frac{T_4}{T_3}. \quad (5,61)$$

Так как согласно направлениям процессов I и II $T_2 > T_3$ и $T_3 > T_4$, то из соотношений (5,58) и (5,61) очевидно неравенство:

$$\Delta Q_2 < \Delta Q_1.$$

Вычислим увеличение энтропии в рассматриваемых процессах.

В первом случае

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT + \int_{T_2}^{T_3} \frac{c_v}{T} dT = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} + c_v \ln \frac{T_3}{T_2}.$$

Во втором случае

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_4} \frac{c_v}{T} dT + \int_{T_4}^{T_3} \frac{c_p}{T} dT = c_v \ln \frac{T_4}{T_1} + c_p \ln \frac{T_3}{T_4}.$$

Полученные выражения и соотношение (5,60) показывают, что $\Delta S_1 = \Delta S_2$, т. е. изменение энтропии в обоих процессах одно и то же.

7. Найти выражение универсальных функций $f_1(\pi, \varphi, \tau)$ и $f_2(\pi, \varphi, \tau)$, определенных уравнениями (5,27) и (5,28) для случая идеального газа.

$$\text{Отв. } f_1(\pi, \varphi, \tau) = \frac{i}{2} R,$$

$$f_2(\pi, \varphi, \tau) = R.$$

8*. Коэффициент объемного расширения воды α при 4°C меняет знак, будучи при $0^\circ < t < 4^\circ\text{C}$ величиной отрицательной. Показать, что в этом интервале температур вода при адиабатическом сжатии охлаждается, а не нагревается, как все газы и другие жидкости.

Решение. В соответствии с первым началом термодинамики имеем:

$$\begin{aligned} d'Q = dU + p dV &= c_v dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV = \\ &= c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \end{aligned}$$

Но согласно соотношениям (1,4) и (1,5)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\beta_T}.$$

* Задачи 8 и 9, а также их решения предложены автору И. П. Базаровым.

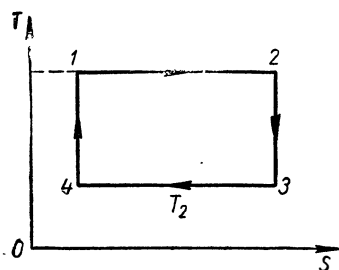


Рис. 40. График цикла Карно с водой в качестве рабочего вещества.

Поэтому

$$d'Q = c_V dT + T \frac{\alpha}{\beta_T} dV.$$

При адиабатическом процессе $d'Q = 0$, следовательно,

$$dT = -T \frac{\alpha}{c_V \beta_T} dV.$$

Отсюда видно, что вода в интервале $0^\circ \text{C} < t < 4^\circ \text{C}$, когда у нее $\alpha < 0$, при адиабатическом сжатии ($dV < 0$) охлаждается ($dT < 0$).

9. Показать, что температура $t = 4^\circ \text{C}$ недостижима для воды при охлаждении ее с помощью адиабатического расширения.

Решение. Рассмотрим цикл Карно, в котором рабочее вещество — вода (рис. 40), причем температура нагревателя $T_1 = 283^\circ \text{K} = 10^\circ \text{C}$, а холодильника $T_2 = 277^\circ \text{K} = 4^\circ \text{C}$.

Для цикла $\oint \frac{d'Q}{T} = 0$ или

$$\Delta S_{1,2} + \Delta S_{2,3} + \Delta S_{3,4} + \Delta S_{4,1} = 0.$$

Но

$$\Delta S_{1,2} = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_1}{283} > 0, \quad \Delta S_{2,3} = \Delta S_{4,1} = 0.$$

Из уравнения первого начала термодинамики

$$d'Q = c_V dT + \frac{\alpha T}{\beta_T} dV.$$

Для изотермического процесса при 4°C , когда $\alpha=0$, получаем $d'Q=0$, поэтому

$$\Delta S_{3,4}=0.$$

Таким образом,

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \frac{Q_1}{283} \neq 0,$$

что противоречит второму началу термодинамики.

Следовательно, температура 4°C при охлаждении воды с помощью адиабатического расширения недостижима.

10. Вычислить разность $c_p - c_v$ для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

Решение. Используя соотношения (5,25) и (1,3), выразим разность теплоемкостей $c_p - c_v$ газа в следующем виде:

$$\begin{aligned} c_p - c_v &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \\ &= -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 (-T)}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}. \quad (5,62) \end{aligned}$$

Дифференцируя равенство $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ по T и V , находим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}.$$

Таким образом,

$$c_p - c_v = R \frac{1}{1 - \frac{2a}{RTV^3} (V-b)^2}.$$

После соответствующих преобразований, оставляя лишь выражения линейные относительно a и b для не очень плотного газа, получим:

$$c_p - c_v = R \left(1 + \frac{2a}{RTV} \right).$$

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Д. ХВОЛЬСОН,
Курс физики, т. 2, Госиздат, 1923.
2. А. Г. САМОЙЛОВИЧ,
Термодинамика и статистическая физика, Гостехиздат, 1955.
3. В. А. КИРЕЕВ,
Курс физической химии, Госхимиздат, 1951.
4. Л. БОЛЬЦМАН,
Лекции по теории газов, Гостехиздат, 1956.
5. Л. Д. ЛАНДАУ и Е. М. ЛИФШИЦ,
Статистическая физика, изд. 2, Гостехиздат, М. — Л., 1953.
6. А. ЗОММЕРФЕЛЬД,
Термодинамика и статистическая физика, ИЛ, М. — Л., 1955.
7. П. С. ЭПШТЕЙН,
Курс термодинамики, Гостехиздат, 1948.

Термодинамика и проблемы излучения

Полное рассмотрение вопросов излучения требует знания элементов электродинамики, статистической физики и квантовой механики. Однако с помощью таких общих положений термодинамики, как понятие о равновесии или второе начало термодинамики, можно объяснить некоторые законы, относящиеся даже к такой, казалось бы, далекой от термодинамики области, как излучение.

Равновесное излучение. Всякое нагретое тело излучает электромагнитные волны. При этом энергия передается от одного тела к другому без наличия контакта между ними. Падающие на тело лучи могут им отражаться или поглощаться. Тело, которое поглощает все падающие на него лучи, называется *абсолютно черным телом*. Излучение, находящееся в термодинамическом равновесии с окружающими телами, называется *равновесным*.

Температура излучения. Понятие о температуре излучения было впервые введено Б. Б. Голицыным. Поскольку полная плотность энергии излучения пропорциональна T^4 (закон Стефана — Больцмана) и энергия излучаемых телом электромагнитных колебаний пропорциональна квадрату амплитуды, температура излучения определяется как величина, четвертая степень которой пропорциональна сумме квадратов амплитуд всех колебаний. Понятие о температуре излучения можно применить к равновесному излучению.

§¹ Закон Кирхгофа

Для излучения Кирхгоф установил следующий закон.

Отношение испускательной способности к поглощательной способности не зависит от природы тела; это

отношение для всех тел является одной и той же функцией длины волны и температуры. Аналитически это записывается так: $\frac{\epsilon_\lambda}{A_\lambda} = \epsilon(\lambda, T)$, где ϵ_λ — лучеиспускательная способность тела, A_λ — поглощательная способность тела.

Для доказательства этого закона можно использовать, например, положение термодинамики о произвольном выравнивании температур. Пусть в полости имеется равновесное излучение. Заменяем часть этой полости произвольным телом при той же температуре. Если отношение испускательной способности к поглощательной для этого тела будет другим, то лучистая энергия начнет переходить от тела к оболочке полости или наоборот, в результате чего появится разница температур. Но такое положение противоречит второму началу термодинамики, следовательно, остается признать справедливость закона Кирхгофа.

§² Давление излучения

Рассмотрим термодинамическое доказательство наличия давления света, принадлежащее Б. Б. Голицыну. Цилиндр, стенки которого полностью отражают тепловые лучи, с обеих сторон закрыт телами A и B , имеющими соответственно температуры T_1 и T_2 , причем $T_1 > T_2$. В цилиндре (рис. 41) перемещаются две зеркальные пластинки, которые могут вставляться и выниматься около тел A и B . Сначала помещаем одну пластинку и при этом так, что весь объем цилиндра будет заполнен лучистой энергией, излучаемой телом A , имеющим большую температуру. Если эту пластинку перемещать без трения от тела B к телу A , то при крайнем положении весь объем заполнится лучистой энергией,

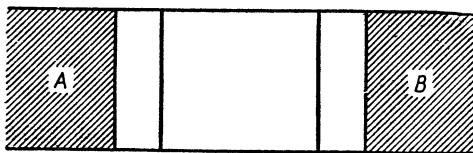


Рис. 41. Схема мысленного эксперимента, выявляющего наличие давления излучения.

излучаемой телом B , а теплота, излучаемая телом A , полностью перейдет в тело B . В результате такого процесса произойдет нагревание тела A , имевшего более высокую температуру и охлаждение тела B . Этот процесс можно повторить много раз, в результате чего теплота от тела менее нагретого будет передана телу более нагретому. Однако согласно второму началу термодинамики это возможно только при совершении работы на перемещение пластинки. Отсюда следует, что лучистая энергия, находящаяся с двух сторон от пластинки, производит на нее давление. Величина светового давления чрезвычайно мала, поэтому создание П. Н. Лебедевым прибора, обнаружившего реальное существование давления света, имело огромное значение в истории развития физики.

§³ Закон Стефана—Больцмана

Этот закон был сначала экспериментально установлен Стефаном, а затем теоретически подтвержден Больцманом.

Излучение можно рассматривать как обыкновенную термодинамическую систему. Внутренняя энергия такой системы

$$U = \varepsilon V, \quad (6,1)$$

где $\varepsilon(T)$ — плотность энергии и V — объем системы. Дифференциал энтропии для такой системы имеет вид:

$$dS = \frac{d'Q}{T} = \frac{V d\varepsilon + \varepsilon dV + \frac{\varepsilon}{3} dV}{T} = \\ = \frac{V}{T} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT + \frac{4}{3} \cdot \frac{\varepsilon}{T} dV. \quad (6,2)$$

Поскольку энтропия $S(TV)$ является функцией состояния и dS полный дифференциал, то дифференцируя по V , найдем:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{V}{T} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{4}{3} \cdot \frac{\varepsilon}{T} \right) = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}. \quad (6,3)$$

* В (6,2) используется формула для давления изотропного излучения $p = \frac{\varepsilon}{3}$ (см. А. Б. Млодзеевский «Термодинамика», М., 1948, стр. 83).

Учитывая, что $\varepsilon(T)$ зависит только от температуры, получим уравнение:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = 4 \frac{\varepsilon}{T},$$

решая которое, находим:

$$\varepsilon = \sigma T^4, \quad (6,4)$$

где $\sigma = 7,64 \cdot 10^{-15}$ эрг/град⁴ · см³ или $1,82 \cdot 10^{-22}$ кал/град⁴ × см³. Выражение (6,4) и представляет собой закон Стефана — Больцмана, согласно которому плотность энергии излучения пропорциональна четвертой степени температуры.

§⁴ Закон Вина

Рассмотрим адиабатическое расширение шара, заполненного черным излучением и имеющего идеально отражающие стенки. Если шар расширяется равномерно и бесконечно медленно, то излучение испытывает обратимый адиабатический процесс.

Так как стенки шара перемещаются, то длина отраженных от них световых волн испытывает изменение, причем измененная длина волны

$$\lambda' = \lambda \left(1 + \frac{\Delta R}{R} \right), \quad (6,5)$$

где ΔR — увеличение радиуса шара за время Δt , так что скорость расширения шара

$$v = \frac{\Delta R}{\Delta t}.$$

Уравнение (6,5) можно переписать в виде:

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta V}{V},$$

или

$$\frac{\Delta v}{v} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta V}{V}, \quad (6,6)$$

где V — объем шара, v — частота излучения.

Интегрируя это уравнение, получим:

$$v^3 V = \text{const.} \quad (6,6')$$

Обозначив частоту до и после расширения соответственно ν и ν' , а объем — V и V' , получим:

$$(\nu')^3 V' = \nu^3 V,$$

или

$$(\nu' + d\nu')^3 V' = (\nu + d\nu)^3 V,$$

откуда

$$(\nu')^3 V' + 3(\nu')^2 d\nu' V' = \nu^3 V + 3\nu^2 d\nu V.$$

Из последних уравнений следует:

$$V'(\nu')^2 d\nu' = V\nu^2 d\nu. \quad (6,7)$$

Пусть объем с идеально отражающими стенками заполнен черным излучением при температуре T . Обозначив $U_\nu d\nu$ энергию единицы объема излучения, частота которого находится в границах между ν и $\nu + d\nu$, определим U_ν .

Энергия излучения в объеме V есть $VU_\nu d\nu$. Увеличение объема на dV сопровождается работой излучения, причем давление излучения на стенки

$$p = \frac{1}{3} U_\nu d\nu. \quad (6,8)$$

В рассматриваемом адиабатическом процессе работа излучения произведена за счет убыли внутренней энергии. В конце расширения внутренняя энергия

$$V'U'_\nu d\nu' = VU_\nu d\nu - p dV,$$

или

$$V'U'_\nu d\nu' = VU_\nu d\nu - \frac{1}{3} U_\nu d\nu \Delta V.$$

Поэтому энергия объема в конце расширения с учетом уравнения (6,7) будет равна:

$$VU_\nu d\nu - \frac{1}{3} U_\nu \Delta V d\nu = \frac{\nu^2}{(\nu')^2} VU'_\nu d\nu.$$

Сократив последнее равенство на $d\nu$, получаем:

$$VU_\nu - \frac{1}{3} U_\nu \Delta V = VU'_\nu \frac{\nu^2}{(\nu + \Delta\nu)^2} = VU'_\nu \left(1 - \frac{2\Delta\nu}{\nu}\right).$$

Отсюда с учетом равенства (6,6) получаем:

$$VU_\nu - \frac{1}{3} U_\nu \Delta V = VU'_\nu + \frac{2}{3} U'_\nu \Delta V. \quad (6,9)$$

Но

$$U'_\nu = U_\nu + \left(\frac{\partial U_\nu}{\partial \nu}\right)_V \Delta\nu + \left(\frac{\partial U_\nu}{\partial V}\right) \Delta V.$$

Подставив в последнее равенство Δv из равенства (6,6), получим:

$$U'_v = U_v - \left(\frac{\partial U_v}{\partial v} \right)_V \frac{v}{3V} \Delta V + \left(\frac{\partial U_v}{\partial V} \right)_v \Delta V.$$

Подстановка полученного выражения в равенство (6,9) дает:

$$\frac{v}{3} \left(\frac{\partial U_v}{\partial v} \right)_V - V \left(\frac{\partial U_v}{\partial V} \right)_v - U_v = 0.$$

Последнее уравнение удовлетворяется решением вида:

$$U_v = v^3 F(v^3 V), \quad (6,10)$$

где F — неопределенная функция.

Выведем зависимость между температурой и объемом в адиабатическом процессе.

Воспользуемся соотношением (6,2), положив в нем $d'Q=0$ и подставив ε из выражения закона Стефана — Больцмана (6,4):

$$V d\varepsilon + \varepsilon dV + \frac{\varepsilon}{3} dV = 0,$$

или, так как $\varepsilon = \sigma T^4$,

$$\frac{dV}{V} = -3 \frac{dT}{T}. \quad (6,11)$$

Интегрируя это равенство, получим

$$\ln V = -3 \ln T + \text{const},$$

откуда

$$VT^3 = \text{const}. \quad (6,12)$$

Перепишем выражение (6,10) с учетом последнего соотношения:

$$U_v = v^3 f\left(\frac{v}{T}\right). \quad (6,13)$$

Это выражение и представляет собой закон смещения Вина.

Одни термодинамические методы без дополнительных предположений не позволяют определить вид функции f .

Если перейти от рассмотрения частот к рассмотрению длин волн, положив

$$E_\lambda d\lambda = U_v dv,$$

где $E_\lambda d\lambda$ — энергия единичного объема, заполненного излучением с длиной волн в границах между λ и $\lambda + d\lambda$, и поскольку

$$v = \frac{c}{\lambda}, \quad E_\lambda = U_v \frac{dv}{d\lambda} = -\frac{c}{\lambda^2} U_v,$$

то формулу закона Вина можно переписать в виде:

$$E_\lambda = \frac{1}{\lambda^5} f(\lambda T). \quad (6,14)$$

Экспериментальная зависимость E_λ от λ при фиксированной температуре, построенная для разных температур, позволяет заключить, что если $\lambda_{\text{макс}}$ — длина волны, соответствующая максимуму λ , то

$$\lambda_{\text{макс}} T = \text{const.} \quad (6,15)$$

Вскрыть вид функции f в формуле закона Вина позволяет формула излучения Планка.

§⁵ Формула излучения Планка

На основании методов статистической физики можно показать, что если имеется большое количество независимых плоскополяризованных гармонических колебаний одинаковой частоты, то наиболее вероятно такое распределение осцилляторов, при котором число их с энергией, находящейся в промежутке между E и $E + dE$, есть

$$A e^{-\frac{E}{kT}} dE, \quad (6,16)$$

где A — константа, T — абсолютная температура и k — постоянная Больцмана.

Если приращение энергии dE задать в окрестности значений $E=0$, $E=\varepsilon$, $E=2\varepsilon$ и т. д., то количества осцилляторов, обладающих энергией в этих пределах, относятся как

$$1 : e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} : e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}.$$

Если N осцилляторов имеют энергию в интервале dE около нуля, полное число осцилляторов можно представить как

$$N \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{3\varepsilon}{kT}} + \dots \right). \quad (6,17)$$

Тогда энергия всех этих осцилляторов равна:

$$N \left(\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + 2\varepsilon e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} + \dots \right) = \frac{N\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right)^2}. \quad (6,18)$$

Средняя энергия осциллятора будет равна частному от деления энергии всех осцилляторов на их число:

$$\frac{\frac{\varepsilon}{e}}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}. \quad (6,19)$$

Как известно, классическая механика предполагает, что энергия каждого осциллятора меняется непрерывно. Поэтому, если $\varepsilon \rightarrow 0$, то последнее выражение в классическом приближении дает kT , что соответствует равномерному распределению энергии по степеням свободы.

Для дальнейшего важно выяснить число независимых колебаний, которые может иметь сплошная среда. Так, например, струна имеет, как известно, помимо основной частоты ряд обертонов, каждый из которых независим. Вейль показал, что число независимых колебаний единицы объема, лежащих в интервале частот между ν и $\nu + d\nu$, равно

$$4\pi \frac{1}{c^3} \nu^2 d\nu.$$

Однако, поскольку колебания, поляризованные во взаимно перпендикулярных плоскостях, для каждого направления распространения волн независимы, последнее выражение следует удвоить. Так как

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

и

$$d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda,$$

то число независимых колебаний в единице объема пустого пространства, длина волны которых ограничена пределами λ и $\lambda + d\lambda$, равно

$$8\pi\lambda^{-4} d\lambda.$$

Правильное решение проблемы излучения может быть получено лишь на основе квантовых представлений. Планк принял постулат: *единственно возможные энергии простого гармонического колебания, имеющего частоту ν , суть*

$$nh\nu,$$

где $n=0, 1, 2, 3 \dots$ и $h=\text{const}$; получившая название «постоянной Планка».

Тогда ε в выражении (6, 19) следует принять равным не нулю, как в классическом приближении, а $h\nu$ или $\frac{hc}{\lambda}$.

Поэтому средняя энергия колебания, длина волны которого λ , при температуре T равна

$$\frac{\frac{hc}{\lambda}}{e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1}. \quad (6,20)$$

Полученное выражение, будучи умножено на общее число колебаний в единице объема, длина волны которых заключается между λ и $\lambda + d\lambda$, дает энергию излучения

$$E_{\lambda} d\lambda = \frac{8\pi hc \lambda^{-5}}{e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1} d\lambda, \quad (6,21)$$

отсюда

$$E_{\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left(e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1 \right)}. \quad (6,22)$$

Это выражение и представляет собой формулу Планка.

Длина волны, отвечающая максимуму кривой распределения, удовлетворяет соотношению:

$$\left(\frac{dE_{\lambda}}{d\lambda} \right)_{\lambda=\lambda_{\text{макс}}} = 0. \quad (6,23)$$

Дифференцируя формулу Планка, получим:

$$e^{-\frac{hc}{k\lambda_{\text{макс}}T}} + \frac{1}{5} \frac{hc}{k\lambda_{\text{макс}}T} = 1, \quad (6,24)$$

откуда

$$\begin{aligned} \frac{hc}{k\lambda_{\text{макс}}T} &= 4,9651; \\ \lambda_{\text{макс}}T &= \frac{hc}{4,9651k}. \end{aligned} \quad (6,25)$$

Таким образом, постоянная, стоящая в формуле (6,15) справа, оказалась связанной с постоянной Планка h и постоянной Больцмана k . Экспериментальное ее определение позволяет определить из формулы (6,25) постоянную Планка.

6 Задачи и упражнения

1. Определить c_V , c_p , $c_p - c_V$, $\frac{c_p}{c_V}$ для единицы объема равновесного излучения.

Решение. По определению:

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V; \quad c_p = c_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Для равновесного излучения:

$$U = \sigma T^4 V \quad \text{и} \quad p = \frac{\sigma T^4}{3},$$

поэтому

$$c_V = 4\sigma T^3 = 7,3 \cdot 10^{-22} T^3 \text{ (кал/град} \cdot \text{см}^3\text{)}.$$

Поскольку давление и температура излучения не независимы, то, следовательно, они не определяют состояния излучения.

Состояние излучения характеризуется переменными p и V или T и V , при этом

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \infty.$$

Таким образом, из равенства

$$c_p = c_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

заключаем, что для равновесного излучения

$$c_p - c_V = \infty, \quad \gamma = \frac{c_p}{c_V} = \infty.$$

2. Сравнить c_V излучения с c_V идеального газа, используя данные задачи 1.

Отв.

$$\frac{c_{V_{\text{излуч}}}}{c_{V_{\text{газа}}}} = 5,4 \cdot 10^{-18} T^3 \quad \left(c_{V_{\text{газа}}} = \frac{3}{2} \frac{R}{V}\right).$$

$$R = 2 \frac{\text{кал}}{\text{град}}; \quad V = 22\,400 \text{ см}^3.$$

3. Найти энтропию равновесного излучения.

$$\text{Отв. } S = \frac{4}{3} a T^3 V + S_0.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Д. ХВОЛЬСОН,
Курс физики, т. III, Госиздат, 1923.

2. В. Б. ГОЛИЦЫН,
Собр. соч., т. IV, 1959.

3. М. ПЛАНК,
Термодинамика, Госиздат, 1925.

Термодинамические функции

Как было показано в главе четвертой, при решении разнообразных конкретных термодинамических задач может быть использован метод воображаемых циклов, при условии, что их построение не противоречит первому и второму законам термодинамики. В частности, таким путем было получено уравнение Клапейрона — Клаузиуса (4,23). Этот метод приводит к правильным результатам, однако его применение часто бывает затруднительным. Причина этих затруднений состоит в том, что не всегда легко придумать необходимый цикл в каждом конкретном случае.

Поэтому в настоящее время вместо метода мысленного построения цикла пользуются главным образом аналитическим методом, впервые примененным Гиббсом. Предложенные им термодинамические функции обладают некоторыми важными свойствами.

Если известно аналитическое выражение любой термодинамической функции через независимые параметры системы, то это позволяет определить в явной форме все термодинамические величины изучаемой системы. Все термодинамические функции аддитивны, т. е. значение их для сложной системы, состоящей из нескольких независимых частей, равно сумме значений этих функций для отдельных частей.

Дифференциалы термодинамических функций являются полными дифференциалами, следовательно, сами термодинамические функции являются функциями состояния.

При равновесии систем термодинамические функции, каждая при определенных условиях, проходят через экстремальные значения.

Рассмотрим несколько таких функций, предложенных Гиббсом.

§¹ Внутренняя энергия как термодинамическая функция

На основании первого начала термодинамики (2,8) можно написать выражение для дифференциала энергии системы:

$$dU = d'Q - d'W. \quad (7,1)$$

Учитывая выражение второго начала термодинамики (5,12) и формулу (2,1) для вычисления элементарной работы, перепишем равенство (7,1) в виде:

$$dU = T dS - y dx. \quad (7,2)$$

Для частного случая, когда работа, совершаемая системой, есть работа расширения, соотношение (7,2) принимает вид:

$$dU = T dS - p dV. \quad (7,3)$$

Отсюда следует, что $U = U(S, x)$, или, в частном случае, $U = U(S, V)$.

Пользуясь соотношением (7,3), найдем значения частных производных:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_x = T, \quad (7,4)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_S = -y \quad (7,5)$$

или для частного случая:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad (7,6)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (7,7)$$

Полученные частные производные имеют в термодинамике большое применение, поскольку они связывают параметры, характеризующие состояние системы.

Покажем, что внутренняя энергия удовлетворяет и второму свойству термодинамических функций. Действительно, исходя из выражений первого и второго начал термодинамики (5,12) и (7,1), легко получить соотношение:

$$dU + y dx - T dS \leq 0, \quad (7,8)$$

или в частном случае

$$dU + p dV - T dS \leq 0.$$

Допустим, что изменения объема и энтропии системы равны нулю, т. е. $dV=0$ [$dx=0$] и $dS=0$.

Тогда соотношение (7,8) принимает вид: $dU \leq 0$, т. е.

в состоянии равновесия внутренняя энергия проходит через минимум, а при необратимых процессах изменение ее меньше нуля.

§² Свободная энергия

Термодинамическая функция, получившая название свободной энергии, записывается в виде:

$$F = U - TS. \quad (7,9)$$

Так как U , S , входящие в равенство (7,9), являются функциями состояния, то и свободная энергия F есть функция состояния, т. е. дифференциал ее является полным.

Действительно,

$$dF = dU - T dS - S dT, \quad (7,10)$$

откуда с учетом равенства (7,3) получим:

$$dF = -S dT - y dx, \quad (7,11)$$

т. е.

$$F = F(T, x).$$

Найдем значения частных производных:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x = -S, \quad (7,12)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T = -y. \quad (7,13)$$

Покажем, что в условиях равновесия системы свободная энергия при определенных условиях также проходит через минимум.

Воспользуемся соотношением (7,8). Если $dx=0$, $dT=0$, то с учетом равенства (7,9) имеет место условие:

$$d(U - TS) \leq 0,$$

или

$$dF \leq 0.$$

§³ Тепловая функция, или энтальпия

Термодинамическая функция, получившая название энтальпии или тепловой функции, записывается в виде:

$$J = U + xy \quad (7,14)$$

или для случая простой системы

$$J = U + pV. \quad (7,15)$$

Как видно из равенства (7,14), тепловая функция является функцией состояния, ее полный дифференциал равен:

$$dJ = dU + x dy + y dx. \quad (7,16)$$

Используя равенство (7,2), получим:

$$dJ = T dS + x dy, \quad (7,17)$$

откуда

$$J = J(S, y).$$

Найдем выражение для частных производных:

$$\left(\frac{\partial J}{\partial S}\right)_y = T, \quad (7,18)$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial y}\right)_S = x. \quad (7,19)$$

В частном случае для простой системы:

$$\left(\frac{\partial J}{\partial S}\right)_p = T,$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_S = V.$$

Если в соотношении (7,8) положить $dS=0$, $dy=0$, то с учетом равенства (7,14) получим:

$$d(U + xy) \leq 0; \quad dJ \leq 0,$$

т. е. в состоянии равновесия системы имеет место *условие минимума энтальпии*.

§⁴ Термодинамический потенциал Гиббса

Термодинамическая функция

$$\Phi = U - TS + xy \quad (7,20)$$

получила название термодинамического потенциала Гиббса. Он также обладает полным дифференциалом,

так как все входящие в него параметры являются функциями состояния:

$$d\Phi = dU - T dS - S dT + x dy + y dx. \quad (7,21)$$

Принимая во внимание соотношение (7,2), можно записать:

$$d\Phi = -S dT + x dy, \quad (7,22)$$

т. е. $\Phi = \Phi(T, y)$.

Значения частных производных:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_y = -S, \quad (7,23)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)_T = x \quad (7,24)$$

или для частного случая системы $x = V$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = -S,$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = V.$$

Если в соотношении (7,8) положить $dy=0$, $dT=0$, то с учетом равенства (7,20) получим:

$$d(U + xy - TS) \leq 0, \text{ т. е. } d\Phi \leq 0.$$

К рассмотренным четырем функциям (U , F , J , Φ) необходимо добавить ранее изученную нами функцию S (энтропию), также являющуюся термодинамической функцией.

С помощью любой из рассмотренных выше термодинамических функций можно характеризовать различные термодинамические процессы. Однако для описания каждого определенного процесса наиболее подходящей бывает одна из них. Например, энтропия наиболее подходит для описания адиабатических процессов; свободная энергия — для описания изотермических процессов и т. д.

Как определить, какая термодинамическая функция наиболее удобна для описания заданного конкретного термодинамического процесса? Если, например, мы изучаем систему, для которой в условиях термодинамиче-

ского равновесия $T = \text{const}$, $p = \text{const}$, то наиболее подходящей термодинамической функцией для описания такой системы будет потенциал Гиббса Φ , так как

$$\Phi = f(T, p).$$

§⁵ Химический потенциал

При рассмотрении термодинамических функций количество вещества в системе считалось неизменным. Чтобы учесть изменение этих функций при изменении количества вещества в системе, необходимо к дифференциалу каждого термодинамического потенциала добавить член μdn , где n — число частиц вещества в системе, а μ — коэффициент пропорциональности.

В этом случае термодинамические функции будут описывать также и те системы, в которых совершаются процессы с изменением количества вещества.

Например,

$$dJ = T dS + x dy + \mu dn, \quad (7,25)$$

отсюда

$$\mu = \left(\frac{\partial J}{\partial n} \right)_{S, y}. \quad (7,26)$$

Так как все рассмотренные функции U , F , J , Φ , S имеют размерность энергии, то согласно формуле (7,26) коэффициент пропорциональности μ может быть определен как энергия, отнесенная к одному молю. Этот коэффициент получил название химического потенциала. Таким образом,

химический потенциал характеризует изменение энергии при изменении количества вещества в системе на один моль.

Выражение (7,25) справедливо для системы, состоящей из однородных молекул. Если же система состоит из разнородных веществ, последний член в формуле (7,25) надо представить в виде суммы

$$\sum_i \mu_i dn_i. \quad (7,27)$$

Здесь

$$\mu_i = \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{S, y, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}} \quad (7,28)$$

характеризует изменение энергии при изменении количества данного компонента вещества в системе на один моль.

Понятно, что химический потенциал можно определить, исходя не только из выражения тепловой функции J (7,26), но и из выражения любой другой термодинамической функции. При этом по определению

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{V, T} = \left(\frac{\partial J}{\partial n}\right)_{S, p} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n}\right)_{T, p} = \mu. \quad (7,29)$$

§⁶ Соотношение взаимности *

Если продифференцировать уравнение (7,4) по x при постоянном S , а уравнение (7,5) по S при постоянном x , то в результате сопоставления равенств (7,4) и (7,5) получим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S = -\left(\frac{\partial y}{\partial S}\right)_x. \quad (7,30)$$

Аналогичным образом из уравнений (7,12) и (7,13) следует:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x. \quad (7,31)$$

Из уравнений (7,18), (7,23) и (7,24) соответственно могут быть получены соотношения:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_S = \left(\frac{\partial x}{\partial S}\right)_y, \quad (7,32)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T = -\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_y. \quad (7,33)$$

Уравнения (7,30)—(7,33) являются соотношениями взаимности. Они фактически получены из уравнения (7,2) и являются, таким образом, следствиями первого и второго начал термодинамики. Применение уравнений (7,30)—(7,33) весьма упрощает решение многих термодинамических задач. Покажем это на примере получения уравнения Клапейрона — Клаузиуса.

* См. § 2, гл. 2.

Это уравнение было получено нами ранее из рассмотрения так называемых круговых процессов. Более просто оно может быть выведено из уравнения (7,31).

Положим в нем $x=v$ и $y=p$, тогда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (7,34)$$

Рассмотрим систему жидкость — насыщенный пар в сосуде постоянного объема. Поскольку превращение жидкости в пар происходит при $T=\text{const}$ и общий объем системы не изменяется, соотношение (7,34) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{dS}{dv} = \frac{dp}{dT}. \quad (7,35)$$

Для рассматриваемой системы

$$dS = \frac{d'Q}{T} = \frac{\lambda}{T}. \quad (7,36)$$

Подставив значение dS в уравнение (7,34), получим:

$$\frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)} = \frac{dp}{dT}, \quad \text{или} \quad T \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{v_2 - v_1}. \quad (7,37)$$

Разобранный пример убедительно показывает большие преимущества метода термодинамических функций перед методом воображаемых круговых процессов.

* * *

Как было отмечено выше, каждая из термодинамических функций имеет свою область применения. Свободная энергия, например, применяется для анализа изотермических процессов, термодинамический потенциал Гиббса — при исследовании изотермо-изобарических процессов и т. п. Однако, чтобы показать пригодность какой-либо термодинамической функции для анализа той или иной системы, необходимо прежде всего дать подробный анализ самой функции.

В этой главе мы остановимся на подробном анализе физического содержания и практических применений свободной энергии и тепловой функции.

В главе 8 такому анализу будут подвергнуты внутренняя энергия и термодинамический потенциал Гиббса. Энтропия была рассмотрена выше (см. гл. 5).

§7 Физический смысл понятия свободной энергии

Рассмотрим более подробно свободную энергию как термодинамическую функцию. С этой целью запишем еще раз выражения для F и dF :

$$F = U - TS; \quad dF = -T dS - p dV.$$

Установим в общем виде связь между свободной энергией и работой, совершаемой системой. Допустим, что в замкнутой адиабатической системе B имеется другая адиабатическая система A (рис. 42). Обозначим их температуру через T . Внутри этих систем могут происходить различные процессы при постоянной температуре.

Если обозначить через dU изменение энергии внутреннего тела A и через dU' — изменение энергии внешнего тела — среды B , то по закону сохранения энергии для всей замкнутой системы:

$$dU + dU' = 0. \quad (7,38)$$

Согласно второму началу термодинамики

$$dS + dS' \geq 0, \quad (7,39)$$

где dS — изменение энтропии тела A и dS' — изменение энтропии среды B .

Предположим, что подсистема A совершает работу над телами, находящимися в окружающей ее среде B , и передает последней при этом некоторое количество теплоты. Тогда согласно первому началу термодинамики определим изменение внутренней энергии среды B :

$$dU' = T dS' + d'W. \quad (7,40)$$

Поскольку нас интересует связь внутренней энергии тела B с совершаемой им работой, то из соотношений

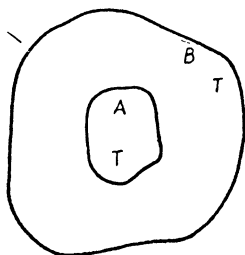


Рис. 42.

(7, 38), (7, 39) и (7, 40) следует исключить величины, относящиеся к внешней системе B . Для этого найдем из равенства (7, 38) значение dU' и подставим его в равенство (7, 40). Полученное соотношение будет иметь вид:

$$-dU = T dS' + d'W, \quad (7,41)$$

откуда

$$dS' = \frac{-dU - d'W}{T}. \quad (7,42)$$

Решая совместно выражения, находим:

$$dS - \frac{dU + d'W}{T} \geq 0. \quad (7,43)$$

Отсюда путем ряда простых преобразований, считая $T = \text{const}$, получаем:

$$\begin{aligned} dU &= T dS \leq -d'W, \\ d(U - TS) &\leq -d'W, \\ dF &\leq -d'W. \end{aligned} \quad (7,44)$$

Соотношение (7, 44) позволяет раскрыть физический смысл понятия свободной энергии. Для обратимого процесса оно записывается в виде:

$$dF = -d'W, \quad (7,45)$$

или

$$-dF = d'W. \quad (7,45')$$

Из выражений (7, 45) и (7, 45') следует, что изменение свободной энергии системы равно совершаемой работе. При этом знак минус в формуле (7, 45) указывает на совершение внешней работы над системой, приводящей к увеличению ее свободной энергии. В формуле же (7, 45') знак минус указывает на совершение работы самой системой за счет ее свободной энергии, в результате чего последняя уменьшается.

Подставив в равенстве (7, 45') значение dF , найденное из соотношения (7, 10), получим:

$$dU - d(TS) = d'W,$$

или, поскольку процесс протекает изотермически,

$$d'W = -(dU - T dS). \quad (7,46)$$

Наконец, пользуясь равенствами (7,45) и (7,46), получаем:

$$dF = dU - T dS. \quad (7,47)$$

Анализ соотношений (7,46) и (7,47) показывает, что свободная энергия системы представляет собой часть ее общей энергии, за счет которой при изотермическом процессе совершается внешняя работа.

Таким образом, общую энергию системы можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$U = (U - TS) + TS, \quad (7,48)$$

где первое слагаемое равно свободной энергии системы F , а второе слагаемое TS представляет собой ту часть энергии, которая не может быть использована для совершения работы и выделяется в виде теплоты. Энергию TS согласно ее физическому смыслу Гельмгольц называл связанной энергией.

§⁸ Свободная энергия и максимальная работа. Уравнение Гиббса—Гельмгольца

Для необратимого изотермического процесса соотношение (7,44) имеет вид:

$$dF < -d'W, \quad (7,49)$$

говорящий о том, что увеличение свободной энергии в этом случае меньше работы, совершаемой над системой.

Если выражение (7,45') проинтегрировать между некоторыми начальным и конечным состояниями системы, то можно определить работу $W = F_1 - F_2$, а в случае необратимого процесса

$$W > F_2 - F_1.$$

Отсюда следует, что

наибольшая работа, которую система может совершить в изотермическом процессе между двумя данными состояниями, получается при обратимом процессе между этими состояниями. Максимальная работа равна разности свободных энергий этих двух состояний:

$$- W_{\text{макс}} = F_1 - F_2.$$

Найдем уравнение максимальной работы. Для этого используем уравнение Гиббса — Гельмгольца, которое легко получается из объединения формул (7, 9) и (7, 12) и имеет вид:

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Допустим, что система изотермически переходит из одного состояния в другое. Тогда в первом состоянии:

$$F_1 = U_1 + T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V, \quad (7,50)$$

и во втором состоянии:

$$F_2 = U_2 + T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V. \quad (7,50')$$

Найдем разность свободной энергии двух состояний, равную максимальной работе процесса:

$$W_{\text{макс}} = F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T \frac{\partial}{\partial T} (F_1 - F_2)_V, \quad (7,51)$$

или

$$W_{\text{макс}} = -\Delta U + T \left(\frac{d'W_{\text{макс}}}{dT} \right)_V, \quad (7,52)$$

где

$$-\Delta U = U_1 - U_2.$$

Так как для изохорического процесса первое начало термодинамики (2, 9) имеет вид:

$$d'Q_V = dU_1$$

или

$$Q_V = U_2 - U_1 = dU, \quad (7,53)$$

то, подставляя значение dU в равенство (7, 51), найдем:

$$W_{\text{макс}}(V) = -Q_V + T \left(\frac{d'W_{\text{макс}}}{dT} \right)_V. \quad (7,54)$$

Уравнение (7, 54) называется уравнением максимальной работы. Оно устанавливает связь между тепловым эффектом и максимальной работой реакции при постоянных T и V .

§⁹ Электродвижущая сила гальванического элемента

В качестве примера применения свободной энергии для решения термодинамических задач рассмотрим связь электродвижущей силы гальванического элемента с другими параметрами, характеризующими состояние системы. Остановимся на рассмотрении случая обратимого изотермического процесса. Запишем выражение работы гальванического элемента:

$$d'W = E de, \quad (7,55)$$

где E — электродвижущая сила элемента, e — заряд, протекающий в цепи за время изотермического процесса.

Принимая во внимание уравнение (7,45), получим:

$$dF = -E de, \quad (7,56)$$

или

$$F_1 - F_2 = Ee, \quad (7,57)$$

т. е. работа, совершаемая гальваническим элементом, равна разности свободных энергий в первом и во втором состояниях его. Для нахождения этой разности запишем уравнение Гиббса — Гельмгольца для обоих состояний:

$$F_1 = U_1 + T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V, \quad (7,58)$$

$$F_2 = U_2 + T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V, \quad (7,59)$$

отсюда

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T \frac{\partial}{\partial T} (F_1 - F_2)_V. \quad (7,60)$$

Обозначим

$$U_1 - U_2 = qe, \quad (7,61)$$

где q — количество теплоты, выделяемой в результате реакции на единицу заряда.

Уравнение (7,60) с учетом равенств (7,57) и (7,61) можно переписать так:

$$Ee = qe + T e \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V,$$

или

$$E = q + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V. \quad (7,62)$$

Выразим величины E и q через разности $F_1 - F_2$ и $U_1 - U_2$. Из равенства (7, 57) имеем:

$$E = \frac{F_1 - F_2}{e} \quad (7,63)$$

и из равенства (7, 61)

$$q = \frac{U_1 - U_2}{e}. \quad (7,64)$$

Из выражений (7, 62), (7, 63), (7, 64) находим:

$$\begin{aligned} T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V &= E - q = \frac{F_1 - F_2}{e} - \frac{U_1 - U_2}{e} = \\ &= \frac{1}{e} [(F_1 - U_1) - (F_2 - U_2)]. \end{aligned} \quad (7,65)$$

Учитывая, что

$$F = U - TS,$$

получим:

$$T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{e} (-TS_1 + TS_2)$$

или

$$T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{T}{e} (S_2 - S_1), \quad (7,66)$$

где $S_2 - S_1$ — разность энтропий в конечном и начальном состояниях гальванического элемента.

Интегрируя выражение $d'Q = TdS$ при $T = \text{const}$ и подставляя результат в равенство (7, 66), окончательно получаем:

$$T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{Q}{e}, \quad (7,67)$$

где Q — количество теплоты, полученное элементом от термостата. Отсюда следует, что если э. д. с. гальванического элемента возрастает, т. е. $\frac{\partial E}{\partial T} > 0$, то количество теплоты положительно и, следовательно, работа элемента совершается за счет его химической энергии и притока теплоты от термостата.

Если $\frac{\partial E}{\partial T} < 0$, то $Q < 0$. В этом случае часть химической энергии элемента выделяется в виде теплоты, уходящей в термостат.

Таким образом, с помощью термодинамического метода установлена связь между параметрами гальванического элемента.

Так как многие химические реакции протекают изотермически, то свободная энергия особенно часто используется в химической термодинамике.

§¹⁰ Свободная энергия равновесных систем

Рассмотрим системы, в которых изменение объема, а следовательно, и внешняя работа равны нулю. Для них изменение свободной энергии согласно соотношению (7, 44)

$$dF \leq 0.$$

Отсюда можно заключить, что при неравновесном процессе свободная энергия системы уменьшается и по достижении равновесия имеет минимум. Это дает возможность с успехом изучать изотермические равновесия системы, а для случая неравновесных процессов определять, насколько близко или далеко находится система от состояния равновесия.

Фазовые превращения многих систем происходят изотермически при постоянном объеме. Например, серое олово превращается в белое при определенной температуре и при $V = \text{const}$. Различие этих модификаций обусловливается их различным строением, различным взаимным расположением их молекул. Другой пример. Кварц при температуре 576°C превращается из α -модификации в β -модификацию.

Изучение таких систем удобно производить, используя свободную энергию (см. задачу 10, гл. 7).

Поверхностное натяжение и поверхностное давление. Найдем условие равновесия в системе, состоящей из жидкости (I) и пара (II), при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$. В этом случае удобно воспользоваться свободной энергией как термодинамической функцией.

Выражение для дифференциала свободной энергии в этом случае будет иметь вид:

$$dF = -p' dV' - p'' dV'' + \sigma dS \quad (7,68)$$

(температура и химические потенциалы жидкости и пара одинаковы).

При равновесии $dF=0$, поэтому

$$\sigma dS - p' dV' - p'' dV'' = 0. \quad (7,69)$$

Учитывая, что

$$V' + V'' = V = \text{const},$$

получим:

$$p' = p'' + \sigma \frac{dS}{dV'}. \quad (7,70)$$

Величина $\frac{dS}{dV'}$ определяет кривизну поверхности раздела жидкости и пара.

В случае сферической поверхности

$$\frac{dS}{dV'} = \frac{2}{r}$$

(r принято считать положительным, когда кривизна поверхности направлена в жидкость).

В случае произвольной поверхности

$$\frac{dS}{dV'} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2},$$

где r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны поверхности.

Итак, при равновесии сферических капель жидкости с паром давление в капле p' и давление пара p'' связаны условием:

$$p' - p'' = \frac{2\sigma}{r}$$

или

$$p' = p'' + \frac{2\sigma}{r}.$$

Значит, на поверхности раздела капля — пар существует скачок давления, равный $\frac{2\sigma}{r}$ (при сферической форме капли) и $\sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$ (при произвольной форме поверхности жидкости). Величина $\frac{2\sigma}{r}$ (для сферической капли) или $\sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$ (при произвольной форме поверхности жидкости) называется поверхностным давлением или давлением Лапласа.

В случае плоской поверхности ($r = \infty$) раздела жидкости и пара давление Лапласа равно нулю и условием равновесия системы жидкость — пар при заданных условиях будет $p' = p''$.

§¹¹ Тепловая функция. Эффект Джоуля—Томсона

Как известно, внутренняя энергия идеального газа, представляющая собой кинетическую энергию движения молекул, определяется только температурой газа.

Зависимость внутренней энергии реального газа от объема и давления проверялась Джоулем на следующем опыте. Бралось два сосуда, соединенные трубкой с краном. В одном из сосудов находился газ при давлении p , а в другом был создан вакуум. При открытии крана воздух необратимо расширялся в пустой сосуд без совершения внешней работы. Оба сосуда находились в калориметре, и никакого изменения температуры после открытия крана замечено не было. В связи с этим был сделан вывод, что внутренняя энергия газа не зависит от объема. Однако изменение температуры газа в этом опыте определялось по изменению температуры калориметра. Поэтому точность этого измерения была очень низкой.

Позднее этот опыт был повторен Джоулем и Томсоном и привел к установлению зависимости внутренней энергии от объема.

В новом опыте в соединительную трубку между сосудами помещалась пробка из пористого вещества (ваты), а разность температур газа определялась с помощью двух чувствительных термометров, помещенных по разные стороны пробки. Газ протекал по трубке с перепадом давлений в месте, где была расположена пробка. Процесс течения газа по-прежнему был необратимым. При измерении температуры по обе стороны пробки была обнаружена незначительная разность температур. Для большинства газов температура с той стороны пробки, где давление было меньше, оказывалась ниже. Для водорода изменение температуры оказалось обратным. Этот эффект, заключающийся в *изменении температуры газа при расширении*, называется

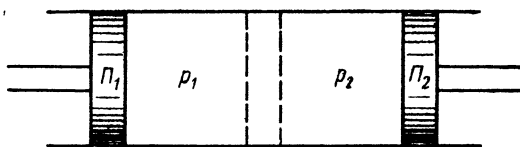


Рис. 43. Схема опыта по выявлению эффекта Джоуля — Томсона.

эффектом Джоуля — Томсона. Он обусловлен отступлением свойств реальных газов от идеальности.

На рис. 43 представлена схема этого опыта. Газ переходит из объема I с давлением p_1 в объем II с давлением p_2 . Давление p_1 и p_2 будем считать постоянным, что может быть достигнуто введением в рассматриваемые объемы подвижных поршней Π_1 и Π_2 , на которые действуют постоянные силы. В рассматриваемом случае стенки сосуда и пробка не проводят тепла.

Если один моль газа перешел через пробку из объема I в объем II без притока теплоты извне ($d'Q=0$), то изменение внутренней энергии газа U_2-U_1 равно работе $p_1V_1=p_2V_2$, поэтому

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2.$$

Каждая из частей равенства представляет собой тепловую функцию, и, следовательно, рассматриваемое течение газа происходит при постоянной энтальпии J . Выразив дифференциал энтальпии (7,17) через переменные T и p путем замены dS выражением

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp,$$

получим:

$$dJ = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right] dp.$$

Учитывая, что в данном случае $dJ=0$, можно записать для изменения температуры газа с изменением давления следующее выражение:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_J = - \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p},$$

где значок J при производной обозначает, что производная берется при постоянной энтальпии. Из определения энтропии и теплоемкости при постоянном давлении следует, что $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}$. Далее, заменяя

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

получим окончательное выражение:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_J = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V'}{c_p}. \quad (7,71)$$

Производная $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_J$ показывает, насколько изменится температура газа при изменении давления на единицу, и определяет дифференциальный эффект Джоуля—Томсона. Теплоемкость в нашем случае всегда меньше нуля, поэтому знак изменения температуры противоположен знаку числителя. Зная уравнение состояния газа, можно определить величину и знак производной $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_J$.

Для идеального газа, используя уравнение состояния (1,6), найдем:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_J = 0.$$

Для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса (12,2), найдем выражение $\frac{\partial V}{\partial T}$ при постоянном давлении из формулы:

$$dp = \left(\frac{R}{V-b}\right)dT - \left[\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}\right]dV = 0.$$

Считая, что $V \gg b$, $RTV \gg a$, с помощью простых преобразований получим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_J = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p}. \quad (7,72)$$

Поскольку a и b постоянны, то при $T = \frac{2a}{Rb}$ знак температурного эффекта должен меняться. Величина $T = \frac{2a}{Rb}$ называется температурой или точкой инверсии и обозначается $T_{\text{инв}}$. Температура инверсии зависит от давления газа. Зависимость $T_{\text{инв}}$ от давления называется кривой инверсии, вдоль которой $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_J$ равно нулю. Эта кривая отделяет положительную область от отрицательной.

Температуры инверсии ряда газов при нормальном давлении следующие:

Газ	$T^\circ \text{ K}$	$T^\circ \text{ C}$
Гелий	34	—239
Водород	216	—57
Азот	865	592
Кислород	1040	763
Углекислый газ	2050	1777

Температура инверсии гелия и водорода значительно ниже комнатной, поэтому для этих газов должно наблюдаться повышение температуры. Температура инверсии остальных газов выше комнатной, и при нормальных условиях должно наблюдаться понижение температуры.

Это свойство азота, кислорода и углекислого газа используется в холодильной технике для получения низких температур в так называемой машине Линде, где в результате многократного расширения газа его температура понижается. При этом учитывается *интегральный эффект Джоуля — Томсона*:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_J dp. \quad (7,73)$$

§¹² Сопло Лаваля

В технике очень часто приходится иметь дело с течением газа или пара по трубам. При этом всегда стремятся получить поток газа с очень большой

скоростью, чтобы использовать его кинетическую энергию в турбинах или реактивном двигателе. Для случая течения газа по трубе переменного сечения выполняется следующее соотношение:

$$\frac{\Omega(x) \omega(x)}{v(x)} = \text{const}, \quad (7,74)$$

где $\Omega(x)$ — сечение трубы, $\omega(x)$ — скорость потока газа, $v(x)$ — удельный объем, x — координата, меняющаяся вдоль трубы.

Казалось бы, что, уменьшая сечение трубы и увеличивая давление, можно получить сколь угодно большие скорости газового потока. Однако с помощью только суживающейся трубы не удалось получить скорость потока, превышающую «местную» скорость звука в трубе.

Рассмотрим течение газа по трубе с большой скоростью. Теплообменом со стенками в этом случае можно пренебречь, т. е. можно считать, что процесс происходит адиабатически: $dS=0$. Но необходимо учитывать также кинетическую энергию потока газа. Поэтому полная энергия газа будет равна:

$$U(x) + p(x) v(x) + \frac{\omega^2(x)}{2} = J + \frac{\omega^2(x)}{2} = \text{const}, \quad (7,75)$$

где $\frac{\omega^2(x)}{2}$ — кинетическая энергия одного моля газа.

Изменение полной энергии должно равняться нулю, т. е. учитывая, что $dS=0$:

$$v dp + \omega d\omega = 0.$$

Для адиабатического процесса $dp = -\frac{c^2 dv}{v^2}$, где c — скорость звука. Тогда связь скорости потока с удельным объемом будет иметь вид:

$$\omega d\omega = \frac{c^2 dv}{v^2}.$$

Найдя дифференциал от выражения (7,74), можно получить связь удельного объема со скоростью потока и сечением трубы:

$$\frac{dv}{v} = \frac{d\omega}{\omega} + \frac{d\Omega}{\Omega}.$$

Из двух последних выражений может быть найдена связь скорости потока с сечением трубы:

$$\frac{1}{\omega} (\omega^2 - c^2) \frac{d\omega}{dx} = \frac{c^2}{\Omega} \cdot \frac{d\Omega}{dx}. \quad (7,76)$$

Исследуем полученное выражение. Рассмотрим суживающуюся трубу $\frac{d\Omega}{dx} < 0$, считая, что начальная скорость потока меньше скорости звука $\omega < c$. Тогда $\frac{d\omega}{dx} > 0$, т. е. скорость потока при его движении вдоль трубы увеличивается. При этом должен наступить момент, когда эта скорость станет равной скорости звука: $\omega = c$. В правой части равенства стоит отрицательная величина, для того чтобы равенство имело смысл, $\frac{d\omega}{dx}$ должно равняться $\pm \infty$. При этом, пока скорость ω остается меньше c , происходит ускорение потока, но, как только скорость потока превысит скорость звука, движение переходит в замедленное. Таким образом, с использованием только суживающегося сопла нельзя получить скорость потока больше скорости звука. Скорость потока $\omega = c$ называется критической скоростью.

Если в тот момент, когда скорость потока становится равной скорости звука, $\frac{d\Omega}{dx}$ станет равно нулю, как видно из уравнения (7,76), $\frac{d\omega}{dx}$ может оставаться больше нуля. Если при переходе потока через критическую скорость сечение трубы в дальнейшем будет увеличиваться, то скорость потока будет продолжать расти. Поэтому для получения очень высоких скоростей газового потока необходимо пользоваться трубой определенной конструкции; сначала сужающейся, а затем расширяющейся. Труба такой формы, применяемая для ускорения газовых потоков, называется соплом Лавала. Ускорение газового потока в таком сопле будет происходить только в том случае, если при $\frac{d\Omega}{dx} = 0$ скорость потока будет точно равна критической скорости. Это достигается специальным расчетом режима работы сопла Лавала.

3^я Задачи и упражнения

1. Пользуясь основным уравнением термодинамики, установить правило Максвелла: на диаграмме pV (рис. 44) площадки, образуемые при пересечении изотермы Ван-дер-Ваальса экспериментальной прямой — изотермой-изобарой, соответствующей равновесию системы жидкость—пар, одинаковы.

Решение. Первое и второе начало термодинамики дают:

$$T dS = dU + p dV,$$

а в применении к изотермическому циклу:

$$T \int dS = \int dU + \int p dV.$$

Но $\int dS = 0$ и $\int dU = 0$, поэтому

$$\int p dV = 0,$$

откуда следует, что площадки 1 и 2 одинаковы..

2. Вычислить термодинамические функции U, F, J, Φ для равновесного излучения.

Решение. Функции U, F, J, Φ как термодинамические функции должны быть выражены соответственно в переменных:

$$U = U(S, V), \quad F = F(T, V), \quad J = J(S, p), \quad \Phi = \Phi(T, p).$$

Для равновесного излучения $U = uV$, где u — плотность энергии, по закону Стефана — Больцмана равная σT^4 , так что $U = \sigma T^4 V$.

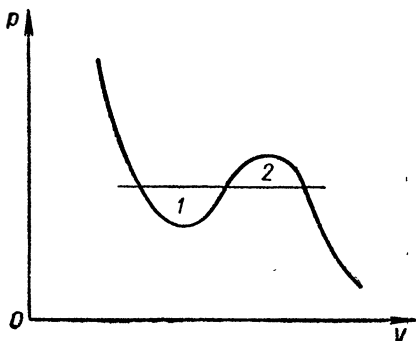


Рис. 44. Графики изотермы Ван-дер-Ваальса и экспериментальной прямой изотермы-изобары.

Чтобы представить выражение для U в переменных S и V , необходимо выразить T через S и V .

Из выражения энтропии излучения $S = \frac{4}{3} \sigma T^3 V$ находим:

$$T = \sqrt[3]{\frac{3S}{4\sigma V}} \quad \text{и} \quad U = \sigma V \left(\frac{3S}{4\sigma V} \right)^{4/3}.$$

Свободная энергия:

$$F = U - TS = \sigma T^4 V - T \frac{4}{3} \sigma T^3 V = -\frac{1}{3} \sigma T^4 V.$$

Энтальпия:

$$J = U + pV = \frac{4}{3} \sigma T^4 V = TS = S \left(\frac{3p}{\sigma} \right)^{1/4}.$$

Термодинамический потенциал Гиббса:

$$\Phi = F + pV = -\frac{1}{3} \sigma T^4 V + \frac{1}{3} \sigma T^4 V = 0.$$

Отсюда видно, что термодинамический потенциал Гиббса $\Phi(T, p)$ не может служить для равновесного излучения термодинамической функцией. Это обусловлено тем, что p и T не являются для излучения независимыми переменными:

$$p = \frac{1}{3} \sigma T^4.$$

3. Исходя из того, что dS — полный дифференциал, доказать, что удельные (или молярные) внутренняя энергия и энтальпия идеального газа являются функциями только температуры.

Указание. При решении задачи удобно воспользоваться следующими уравнениями:

$$dU = T dS - p dV; \quad dJ = T dS + V dp.$$

4. Вычислить химический потенциал μ идеального газа.

Решение.

$$\begin{aligned} \Phi &= U - TS + pV = c_V T - T(c_p \ln T - R \ln p + S_0) + \\ &+ RT = c_p T - T(c_p \ln T - R \ln p + S_0) = \\ &= RT \ln p + c_p T(1 - \ln T) - TS_0, \\ \mu &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T, p} = kT \ln p + c_p T(1 - \ln T) - \\ &- TS_0 = kT \ln p = \mu_0(T). \end{aligned}$$

5. С помощью уравнения термодинамики (7,30) найти изменение температуры при адиабатном расширении и сжатии тел (для общего случая и для идеального газа).

Решение. Положив в уравнении (7,30) $x = V$ и $y = p$, получим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V,$$

или согласно II началу термодинамики:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -T\left(\frac{\partial p}{\partial Q}\right)_V.$$

Так как правая часть относится к постоянному объему, то

$$d'Q = c_V dT$$

и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{c_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

или согласно соотношению (1,3):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{T}{c_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Последнее выражение и является искомым.

Так как $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$, то знак изменения температуры противоположен знаку коэффициента теплового расширения α :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

В частном случае для идеального газа:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{p}{c_V}.$$

6. С помощью уравнения (7,30) найти изменение температуры при адиабатном процессе в гальваническом элементе.

$$\text{Отв.} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial e}\right)_S = -\frac{T}{c_e}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_e.$$

7. С помощью уравнения (7,31) получить зависимость поверхностного натяжения от температуры.

$$\text{Отв. } \frac{\partial \sigma}{\partial T} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial Q}{\partial S} \right)_T.$$

8. Показать, что свободная энергия и термодинамический потенциал идеального газа, у которого $c_V = a - bT$, равны:

$$F = U_0 - TS_0 - aT \ln T - \frac{b}{2} T^2 - \frac{R}{M} T \ln V + aT,$$

$$\Phi = U_0 - TS_0 - aT \ln T - \frac{b}{2} T^2 - \frac{R}{M} T (\ln V - 1) + aT.$$

9. Показать, что

$$c_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}; \quad c_p = T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_p; \quad c_p = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_p.$$

10. Показать, что при переходе одной модификации в другую (например, олово или кварц) удельные свободные энергии обеих модификаций равны между собой.

Решение. Общая свободная энергия обеих модификаций при температуре перехода одной модификации в другую равна:

$$F = F_1 m_1 + F_2 m_2,$$

где F_1 и F_2 — удельные свободные энергии каждой модификации.

Так как рассматриваемая система замкнута, то общее изменение свободной энергии равно нулю, т. е.

$$dF = F_1 dm_1 + F_2 dm_2 = 0. \quad (7,77)$$

При этом масса системы остается неизменной:

$$m = m_1 + m_2 = \text{const.}$$

Поэтому

$$dm_1 + dm_2 = 0,$$

или

$$dm_1 = -dm_2$$

и соотношение (7,77) переписывается в виде:

$$dm_1(F_1 - F_2) = 0, \quad (7,78)$$

откуда

$$F_1 = F_2, \text{ так как } dm_1 \neq 0.$$

11. Доказать соотношения:

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V;$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p.$$

Указание. Необходимо воспользоваться вторым началом термодинамики в дифференциальной форме, определением теплоемкостей и соотношениями взаимности (7,31), (7,33).

12. Показать, что $c_p - c_V = R$ для идеального газа, пользуясь тепловой функцией.

Решение.

$$dJ = d'Q_p = dU + p dV = c_V dT + p dV.$$

Известно, что

$$c_p dT = c_V dT + p dV,$$

тогда

$$c_p - c_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R.$$

13. Показать, что c_p и c_V для идеального газа не зависят от p и V .

Указание. Необходимо воспользоваться соотношениями:

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

и уравнением состояния

$$pV = RT.$$

14. Пользуясь выражением для свободной энергии идеального газа (см. задачу 8), найти уравнение состояния идеального газа.

Указание. Необходимо воспользоваться соотношением (7,13).

15. Исходя из уравнения:

$$dJ = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp$$

и уравнения (7,30), вывести соотношение:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p.$$

16. Найти соотношение между температурой инверсии и критической температурой реальных газов.

Решение. Согласно полученному соотношению (7,71):

$$dT = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{c_p} dp.$$

Из уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}},$$

считая, что $V \gg b$ и $RTV \gg a$, получим выражение (7,72) в виде:

$$dT = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p} dp,$$

где c_p — молярная изобарная теплоемкость газа.

Так как $dT_{\text{инв}} = 0$, то

$$\frac{2a}{RT_{\text{инв}}} - b = 0; \quad T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb}.$$

Используя выражение критической температуры для реальных газов $T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}$ и найденное выражение для температуры инверсии, получим:

$$T_{\text{инв}} = 6,75 T_k.$$

Таким образом, температура инверсии реальных газов (по Ван-дер-Ваальсу) в 6,75 раза больше их критической температуры.

17. Показать, что изменение кинетической энергии газового потока при течении по соплу произвольной формы определяется разностью энтальпий начального и конечного состояний газа.

Указание. Следует воспользоваться выражением (7,75).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. В. ГИББС,
Термодинамические работы, Гостехиздат, 1950.
2. Р. ВЕННЕР,
Термодинамические расчеты, ИЛ, 1950.
3. М. ВУКАЛОВИЧ и И. НОВИКОВ,
Техническая термодинамика, Госэнергоиздат, 1952.
4. В. А. КИРЕЕВ,
Курс физической химии, Гостехиздат, 1951.
5. ВАН-ДЕР-ВААЛЬС,
Термостатика, ч. I, Госхимиздат, 1936.

Учение о термодинамическом равновесии в сложных системах

В предыдущих главах рассматривались в основном только однородные системы с заданным количеством вещества. Перейдем к установлению условий равновесия сложных систем. Эти системы делятся в термодинамике на гомогенные и гетерогенные.

Гомогенной системой называется однородная система, каждой точке которой в условиях равновесия соответствуют одинаковые значения давления p , температуры T и концентрации C . К гомогенным системам относятся все индивидуальные однородные вещества (вода, спирт, кристаллы соли и др.), смеси разных газов, когда последние смешиваются в любых пропорциях, жидкие и твердые растворы в случае полного взаимного смешения их составных частей.

Гетерогенными системами называют сложные системы, состоящие из ряда однородных или гомогенных систем. Таковы, например, система лед — вода, растворы частично растворимых веществ (например, вода — бутиловый спирт), система лед — вода — пар и т. п.

К гетерогенным системам относятся также суспензии и эмульсии. *Суспензиями называются жидкости, в которых находятся во взвешенном состоянии частицы твердого вещества.* Такую систему можно получить, если размешать в воде мелкий порошок какого-либо нерастворимого вещества, например глины.

Эмульсиями называют жидкости, в которых находятся во взвешенном состоянии мельчайшие капельки другой жидкости. Например, молоко представляет собой эмульсию мельчайших капелек жира, взвешенных в воде.

Заметим, что многие системы, на первый взгляд кажущиеся гомогенными, в сущности не являются ими. Таковы *коллоидные растворы*, или *золи*, занимающие промежуточное положение между истинными растворами (гомогенные системы) и смесями. В них частицы одного вещества, распределенные в другом веществе, имеют настолько малые размеры, что обнаружить их можно только

при помощи ультрамикроскопа. К коллоидным системам принадлежит, например, человеческая кровь — входящие в ее состав эритроциты имеют диаметр 7,5 микрона. Коллоидные растворы играют важную роль в химии, биологии, медицине, сельском хозяйстве и технологии, поэтому изучение их имеет большое значение.

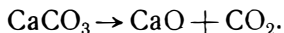
Однородная часть гетерогенной системы, которая имеет границу раздела и может быть механическим путем отделена от общей системы, называется фазой. Так, например, гетерогенная система лед — вода — пары воды имеет в своем составе три фазы.

Компонентой называется независимая часть физической системы, которую можно выделить, не нарушая условий существования системы. Например, смесь каких-либо пяти газов состоит из пяти компонентов. В растворе вода — этиловый спирт две компоненты. Смесь паров воды, водорода и кислорода при нормальных условиях имеет три компоненты: H_2O , H_2 и O_2 .

Если эту систему нагреть до 400°C , то между компонентами ее возникает химическая реакция: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}$ и число компонент уменьшится до двух.

В общем случае, если в системе возникли химические реакции, то компонент будет столько, сколько их было до реакции, минус число реакций.

Например, обжиг извести сопровождается химическим разложением ее на окись кальция и углекислый газ:



Такая система рассматривается как состоящая из любых двух компонент, но не из трех.

§1 Общие условия термодинамического равновесия гетерогенной системы

Для того чтобы найти условия равновесия в сложной термодинамической системе, воспользуемся тем, что в случае равновесия все термодинамические функции при определенных условиях проходят через экстремум (минимум или максимум). Поэтому

$$\begin{aligned} dU &= 0, & dJ &= 0, & dF &= 0, \\ d\Phi &= 0, & dS &= 0. \end{aligned} \tag{8,1}$$

Для вывода условий равновесия в самом общем случае воспользуемся внутренней энергией U .

$$\begin{aligned} dU_1 &= T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \mu_1^{(1)} dm_1^{(1)} + \\ &\quad + \mu_1^{(2)} dm_1^{(2)} + \dots + \mu_1^{(n)} dm_1^{(n)}; \\ dU_2 &= T_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \mu_2^{(1)} dm_2^{(1)} + \\ &\quad + \mu_2^{(2)} dm_2^{(2)} + \dots + \mu_2^{(n)} dm_2^{(n)}; \quad (8,2) \end{aligned}$$

где нижние индексы соответствуют обозначениям фаз, а верхние — обозначениям компонент.

$$\sum S = C_1; \quad \sum V = C_2; \quad \sum_{r=1}^n m_r = C_3. \quad (8,3)$$
$$dS_1 + dS_2 = 0,$$
$$dS_1 = -dS_2. \quad (8.4)$$
$$dU = dU_1 + dU_2 = T_1 dS_1 + T_2 dS_2 = 0 \quad (8,5)$$
$$dS_1(T_1 - T_2) = 0,$$

а так как

$$dS_1 \neq 0,$$

то

$$T_1 = T_2.$$

Если предположить, что в системе меняется только энтропия второй и третьей фаз, а остальные величины остаются постоянными, то в результате аналогичных рассуждений получаем условие $T_2 = T_3$, затем $T_3 = T_4$ и т. д.

Следовательно,

при равновесии гетерогенной системы температуры всех ее фаз равны:

$$T_1 = T_2 = T_3 = \dots = T_r. \quad (8,6)$$

Допустим далее, что в системе меняются только объемы V_1 и V_2 первой и второй фаз. Тогда изменение энергии

$$dU = -(p_1 dV_1 + p_2 dV_2) = 0,$$

но так как по условиям (8,3)

$$dV_1 = -dV_2,$$

то

$$dU = dV_1 (p_2 - p_1) = 0.$$

Но так как

$$dV_1 \neq 0,$$

то

$$p_1 - p_2 = 0, \quad \text{или} \quad p_1 = p_2.$$

Аналогичным образом доказываются равенства $p_2 = p_3$ и т. д.

$$\text{Окончательно: } p_1 = p_2 = p_3 = \dots = p_r. \quad (8,7)$$

Следовательно,

при равновесии гетерогенной системы давления во всех ее фазах равны.

Предположим, наконец, что в данной сложной системе все величины постоянны, кроме количества вещества первой компоненты в первой фазе и первой компоненты во второй фазе. Тогда согласно равенству (8,3):

$$dm_1^{(1)} = -dm_2^{(1)},$$

$$dU = dU_1 + dU_2 = \mu_1^{(1)} dm_1^{(1)} + \mu_2^{(1)} dm_2^{(1)} = dm_1^{(1)} (\mu_1^{(1)} - \mu_2^{(1)}) = 0.$$

Но так как $dm_2^{(1)} \neq 0$,

TO $\hat{\mu}_1^{(1)} = \mu_2^{(1)}.$

$$\bar{\mu}_1^{(1)} = \mu_2^{(1)}.$$
$$\mu_2^{(1)} = \mu_3^{(1)} \text{ и т. д.}$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_3^{(1)} \text{ и т. д.}$$

в случае равновесия гетерогенной системы для первой компоненты ее получаем равенство химических потенциалов компоненты во всех фазах системы.

$$\mu_1^{(1)} = \mu_2^{(1)} = \mu_3^{(1)} = \dots = \mu_r^{(1)}.$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_2^{(1)} = \mu_3^{(1)} = \dots = \mu_r^{(1)}.$$

$$\begin{array}{ccccccc} \mu_1^{(2)} = \mu_2^{(2)} = \mu_3^{(2)} = & \dots = \mu_r^{(2)}, \\ . & . & . & . & . & . & . \end{array} \quad (8,8)$$

$$\begin{array}{ccccccc} \mu_1^{(2)} = \mu_2^{(2)} = \mu_3^{(2)} = & \dots = \mu_r^{(2)}, \\ . & . & . & . & . & . & . \end{array} \quad (8,8)$$

$$\mu_1^{(n)} = \mu_2^{(n)} = \mu_3^{(n)} = \dots = \mu_r^{(n)}.$$

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= T_2 = \dots = T_r \\ p_1 &= p_2 = \dots = p_r \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_2^{(1)} = \dots = \mu_r^{(1)} \\ &\vdots \\ \mu_1^{(n)} &= \mu_2^{(n)} = \dots = \mu_r^{(n)} \end{aligned} \right\} \quad (8,9)$$

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= T_2 = \dots = T_r \\ p_1 &= p_2 = \dots = p_r \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_2^{(1)} = \dots = \mu_r^{(1)} \\ &\vdots \\ \mu_1^{(n)} &= \mu_2^{(n)} = \dots = \mu_r^{(n)} \end{aligned} \right\} \quad (8,9)$$

Равенство давлений p в гетерогенной системе свидетельствует о наличии в ней механического равновесия.

184

В качестве примера напишем условие равновесия для трехфазной однокомпонентной системы лед — вода — пары воды:

$$r = 3; \quad n = 1,$$

$$T_1 = T_2 = T_3, \quad p_1 = p_2 = p_3, \quad \mu_1 = \mu_2 = \mu_3.$$

Аналогично для двухфазной двухкомпонентной ($r=2$, $n=2$) системы, например ненасыщенный раствор NaCl в воде с учетом паров раствора, условия равновесия имеют вид:

$$p_1 = p_2, \quad T_1 = T_2, \quad \mu_1^{(1)} = \mu_2^{(1)}, \quad \mu_1^{(2)} = \mu_2^{(2)}.$$

Спрашивается: сколько фаз и компонент в гетерогенной системе могут одновременно находиться в равновесии? Ответ на этот вопрос впервые был дан Гиббсом.

§² Правило фаз Гиббса

Анализ общих условий равновесия (8,9) показывает, что первые два равенства представляют собой тождества, остальные — уравнения, так как $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial m} \right)_{S, V}$, т. е. $\mu = f(S, V)$. Число таких уравнений в каждой строке равно $(r-1)$, а число строк n . Таким образом, общее число уравнений $n(r-1)$, а число переменных в системе (8,9) равно $(rn+2)$; rn неизвестных химических потенциалов плюс неизвестные температура и давление. Число переменных в каждой строке можно сократить на единицу, если брать вместо абсолютных значений химических потенциалов их относительные значения. Тогда число переменных следует принять равным $r(n-1) + 2$.

Как известно, при решении систем уравнений возможны следующие три случая:

- 1) число переменных равно числу уравнений; система разрешима;
- 2) число переменных больше числа уравнений; система совместима, но полностью неразрешима;
- 3) число переменных меньше числа уравнений; система несовместима.

Нас интересуют первые два случая, т. е. условия:

$$(r-1)n \leq r(n-1) + 2,$$

откуда

$$r \leq n + 2. \quad (8.10)$$

Соотношение (8,10) называется правилом фаз Гиббса, это правило гласит:

для существования равновесия в сложной гетерогенной системе необходимо, чтобы число фаз было равно или меньше числа компонент плюс два.

Число степеней свободы. Для анализа конкретных систем весьма целесообразно ввести понятие числа степеней свободы N , определяемого разностью между числом переменных и числом уравнений:

$$N = [(n - 1)r + 2] - (r - 1)n;$$

$$N = n - r + 2.$$

Число степеней свободы N указывает, сколькими переменными мы можем распоряжаться свободно. Например, вода представляет однофазную однокомпонентную систему. Для нее $N = 1 - 1 + 2 = 2$. Это значит, что в такой системе мы свободно можем менять два любых ее параметра (например, давление и объем), а вода как фаза не исчезает.

Для двухфазной однокомпонентной системы ($r = 2$, $n = 1$), например вода — насыщенный пар воды, $N = 1$. Следовательно, в этом случае менять можно свободно только один параметр. Так, изменение только температуры системы хотя и смещает положение равновесия, но не нарушает его.

Если же одновременно менять два параметра (например, давление и температуру), равновесие системы жидкость — пар нарушится, и это повлечет за собой быстрое исчезновение одной из фаз системы.

Рассмотрим далее равновесие однокомпонентной трехфазной системы лед — вода — пар. Для нее $r = 3$, $n = 1$ и $N = 0$. Такая система не имеет ни одной степени свободы и находится в равновесии только в одной точке, называемой тройной (рис. 28). В этой точке давление $p = 4,575$ мм рт. ст. и температура $T = 0,0075^\circ \text{C}$. С изменением одного из параметров системы (T или p) одна из фаз исчезает.

Рассмотрим, наконец, четырехфазную однокомпонентную систему ($r = 4$, $n = 1$). Для нее $N = -1$. Это означает,

что такая система не может находиться в равновесии ни в одной точке.

Учитывая, что лед может находиться во многих модификациях, для воды были экспериментально установлены условия равновесия ее трех фаз:

Фазы	$T^{\circ}C$	p
Лед I — жидкость — пар	0,0075	4,575 мм рт. ст.
Лед I — жидкость — лед III	—22	2115 кг/см ²
Лед III — жидкость — лед V	—17	3530 кг/см ²
Лед V — жидкость — лед VI	0,16	6380 кг/см ²
Лед I — лед II — лед III	—37,7	2170 кг/см ²
Лед II — лед III — лед V	—24,3	3510 кг/см ²

Модификация лед IV здесь отсутствует, поскольку экспериментально она пока не наблюдалась. При заданных условиях любая из указанных комбинаций фаз может существовать сколь угодно долго.

В качестве второго примера рассмотрим равновесие двухкомпонентной системы ($n=2$, $N=n-r+2=4-r$).

Такой системой является раствор поваренной соли в воде.

1. Если раствор ненасыщенный, система однофазна ($r=1$, $N=3$). Следовательно, в такой системе свободно можно менять три параметра (давление p , температуру T и концентрацию C), не нарушая условия равновесия.

2. Для системы ненасыщенный раствор поваренной соли — пары раствора ($r=2$) число степеней свободы $N=2$, т. е. уменьшилось на единицу. В этом случае, не нарушая условий равновесия, можно изменять два параметра системы.

3. Если в равновесии со своим паром находится насыщенный раствор NaCl ($r=3$), то число степеней $N=1$. В такой системе свободно можно менять только один из ее параметров.

4. Наконец, прибавление к только что рассмотренной системе твердой фазы увеличивает число ее фаз до четырех ($r=4$) и уменьшает число степеней свободы до нуля ($N=0$). Следовательно, четыре фазы двухкомпонентной системы могут существовать в равновесии только в одной точке (при определенных температуре и давлении).

§³ Общие условия равновесия в гомогенной системе

Как было указано выше, система, состоящая из одной фазы, является гомогенной. К таким системам принадлежат смеси газов, жидкие и твердые растворы (при полной взаимной растворимости). Если рассматриваются смеси или растворы, в которых не протекают химические реакции и состав систем постоянен, то в таких системах составные части одновременно являются и компонентами. Например, N_2 и HJ , N_2 , O_2 и Ar и т. д.

Для термодинамики особый интерес представляют такие гомогенные системы, в которых протекают химические реакции.

Каковы условия равновесия системы, в которой протекают химические реакции между ее составными частями? В каком соотношении должны находиться ее компоненты? Ответы на эти вопросы дает закон действующих масс, но прежде чем перейти к выводу этого закона, найдем общие условия равновесия таких систем.

Учитывая, что многие химические реакции протекают при постоянных значениях температуры и давления, удобно для вывода условий равновесия гомогенной системы взять термодинамический потенциал Гиббса:

$$\Phi = f(p, T). \quad (8,11)$$

Как известно, при равновесной системе

$$d\Phi = 0.$$

Выражение (8,11) записано для случая, когда масса компонентов системы остается постоянной. В общем случае, когда меняется и масса компонентов, будем иметь:

$$\Phi = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k),$$

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{p, n_1, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} dp + \\ + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, \dots, n_k} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_1, \dots, n_{k-1}} dn_k = 0.$$

Если $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$, то

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_2, \dots, n_k} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_k}\right)_{p, T, n_1, \dots, n_{k-1}} dn_k = 0. \quad (8,12)$$

В уравнении (8,12) частные производные при dn_i являются химическими потенциалами:

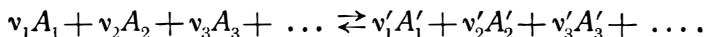
$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i}\right) = \mu_i.$$

Следовательно, уравнение (8,12) можно коротко записать в следующем виде:

$$\sum \mu_i dn_i = 0. \quad (8,12')$$

Сумма произведений химических потенциалов на изменение массы каждой компоненты равняется нулю.

В последнем равенстве масса выражена в числах молей компонент реагирующей смеси, в которой протекает химическая реакция



Изменение числа молей i -го компонента выразится произведением νdn , где dn — количество грамм-эквивалентов реагирующего вещества. Тогда равенство (8,12') примет вид:

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0. \quad (8,12'')$$

Выведем условия равновесия в раскрытом виде для случая смеси идеальных газов.

Для анализа этой системы необходимо знать конкретные выражения через параметры состояния внутренней энергии U , энтропии S , объема V .

§1 Внутренняя энергия и энтропия смеси идеальных газов. Закон действующих масс

Для одной грамм-молекулы идеального газа внутренняя энергия $U_i = c_i T$, где c_i — теплоемкость при $V = \text{const}$.

Внутренняя энергия смеси газов выразится поэтому как сумма:

$$U = \sum n_i c_i T.$$

Это выражение действительно, если имеет место физическое смешение газов без химических реакций. Если при смешении газов между ними возникает реакция, то внутренняя энергия смеси будет равна:

$$U = \sum n_i c_i T + \sum n_i q_i, \quad (8,13)$$

где под n_i подразумеваются числа грамм-молекул как исходных газов, так и продуктов реакции, а q_i — химическая энергия, выделенная или поглощенная одним молем при наличии реакции.

Выражение (5,19) энтропии идеального газа запишем в переменных T, V для одного моля i -й компоненты до смешения:

$$S_i = c_i \ln T + R \ln V + h_i,$$

где $h_i = c_i \ln R + S_0$.

Определим значение энтропии той же компоненты после смешения.

Каждый газ после смешения занимает объем всего сосуда V , а одна грамм-молекула каждого газа занимает объем $V' = \frac{V}{n_i}$.

Известно, что при адиабатическом расширении энтропия газа S_2 увеличивается по сравнению со значением энтропии S_1 до расширения на величину

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Пользуясь этой формулой, можно записать выражение энтропии одного моля каждой компоненты после смешения:

$$S'_i = c_i \ln T + R \ln V + h_i + R \ln \frac{V_1}{V},$$

или

$$S'_i = c_i \ln T + R \ln V' + h_i.$$

Преобразуем величину V' следующим образом:

$$V' = \frac{V \sum n_i}{n_i \sum n_i},$$

где Σn_i — число молей всех газов, входящих в систему, величина $\frac{V}{\Sigma n_i} = v$ — объем одной грамм-молекулы любого газа при данной температуре и данном давлении, а отношение $\frac{n_i}{\Sigma n_i} = x_i$ — концентрация газа.

Отсюда

$$V' = \frac{v}{x_i}.$$

Тогда выражение для S'_i принимает вид:

$$S'_i = c_v \ln T + R \ln V - R \ln x_i + h_i. \quad (8,13')$$

В уравнении (8,13') два первых члена и последний член справа в сумме дают величину энтропии до смешения. Поэтому

$$S'_i = S_i - R \ln x_i.$$

Отсюда энтропия всей смеси

$$S = \Sigma n_i S_i - \Sigma R n_i \ln x_i,$$

или

$$S = \Sigma n_i S_i - R \Sigma n_i \ln x_i. \quad (8,14)$$

Энтропия после смешения газов изменяется на величину

$$- R \Sigma n_i \ln x_i.$$

Но так как

$$x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i},$$

то $\ln x_i < 0$, т. е. в результате смешения газов энтропия системы увеличивается. Этого и следовало ожидать, так как смешение газов есть адиабатический процесс, который должен сопровождаться возрастанием энтропии.

Формула (8,14) выражает собой так называемый парадокс Гиббса. Он заключается в том, что эта формула должна быть в принципе применимой к смешению каких угодно газов. Однако если смешать два одинаковых газа, то в этом случае, как видно из формулы (8,14), энтропия такой системы останется неизменной.

Итак, для смеси идеальных газов имеет место:

$$U = \sum_{i=1}^k n_i (c_i T + q_i)$$

и

$$S = \sum_{i=1}^k n_i S_i - R \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i.$$

Пользуясь формулами (8,13) и (8,14) и зная p , V , T из опыта, можно определить термодинамический потенциал Гиббса:

$$\Phi = U - TS + pV.$$

Закон действующих масс. Для того чтобы определить условия равновесия идеальной газовой смеси, вычислим ее термодинамический потенциал Φ .

Учитывая значения U и S из формул (8,13) и (8,14), получим:

$$\Phi = \sum_{i=1}^k n_i (c_i T + q_i) - T \sum_{i=1}^k n_i S_i + RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i + pV,$$

причем

$$V = v \sum n_i,$$

или

$$pV = pv \sum n_i.$$

Следовательно, на основании уравнения состояния Клапейрона — Менделеева

$$pV = RT \sum n_i.$$

Подставим этот результат в выражение для термодинамического потенциала Φ :

$$\begin{aligned} \Phi = \sum n_i c_i T + \sum n_i q_i - \sum T \ln T n_i c_i - RT \ln v \sum n_i - \\ - T \sum n_i h_i + RT \sum n_i \ln x_i + RT \sum n_i \end{aligned} \quad (8,15)$$

Для получения условия равновесия в форме (8,12'') необходимо найти $\mu_i = \frac{\partial \Phi}{\partial n_i}$. Заметим, что во всех членах выражения (8,15) n_i входит в сумму $\sum n_i$, умножен-

ную на величину, не зависящую от n_i . Поэтому в результате дифференцирования этих произведений получается просто соответствующий множитель, так как остальные величины n от n_i не зависят. Исключение составляет член $RT \sum n_i \ln x_i$, поскольку x_i также зависит от n_i :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_i} \sum n_i \ln x_i &= \frac{\partial}{\partial n_i} \sum \left(n_i \ln \frac{n_i}{\sum n_i} \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\sum n_i \ln n_i - \sum \left(n_i \ln \sum n_i \right) \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial n_i} \sum (n_i \ln n_i) - \frac{\partial}{\partial n_i} \sum \left(n_i \ln \sum n_i \right) = \\ &= 1 + \ln n_i - \ln \sum n_i - \sum n_i \frac{1}{\sum n_i} = \ln n_i - \ln \sum n_i = \ln x_i. \end{aligned}$$

В результате дифференцирования Φ по n_i имеем:

$$\begin{aligned} \mu_i = \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} &= q_i + T c_i - T \ln T c_i - \\ &\quad - RT \ln v - T h_i + RT \ln x_i + RT. \end{aligned}$$

Далее, выразив объем v из уравнения Клапейрона — Менделеева и прологарифмировав, получим равенство:

$$\ln v = \ln R + \ln T - \ln p.$$

Подставим этот результат в выражение для μ_i и обозначим для краткости $c_i + R - h_i - R \ln R = a$.

Тогда выражение для μ_i примет вид:

$$\mu_i = q_i + a_i T - (c_i + R) T \ln T + RT \ln p + RT \ln x_i.$$

Подставим значение μ_i в уравнение (8,12''):

$$\begin{aligned} \sum v_i q_i + T \sum v_i a_i - (\sum v_i c_i + R \sum v_i) T \ln T + \\ + \sum v_i RT \ln p + RT \sum v_i \ln x_i = 0. \quad (8,16) \end{aligned}$$

Разделим это уравнение на RT :

$$\begin{aligned} \sum v_i \ln x_i = - \frac{\sum v_i q_i}{RT} - \frac{\sum v_i a_i}{R} + \\ + \left(\frac{\sum v_i c_i}{R} + \sum v_i \right) \ln T - \sum v_i \ln p. \end{aligned}$$

Введем обозначения:

$$\sum v_i q_i = q_0; \quad -\frac{\sum v_i a_i}{R} = \ln a; \quad \sum \frac{v_i c_i}{R} = b; \quad \sum v_i = \theta.$$

Тогда равенство (8,16) примет вид:

$$\sum v_i \ln x_i = -\frac{q_0}{RT} + \ln a + (b + \theta) \ln T - \theta \ln p. \quad (8,16')$$

После потенцирования получаем:

$$Px_i^{v_i} = ae^{-\frac{q_0}{RT}} T^{b+\theta} p^{-\theta}, \quad (8,17)$$

или

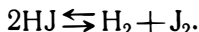
$$Px_i^{v_i} = K(p, T),$$

где $K(p, T)$ — константа химического равновесия.

Это и есть закон действующих масс. Он устанавливает связь между концентрациями x_i газов в смеси, необходимую для существования между ними химического равновесия при данной температуре и данном давлении. Изменяя величины, входящие в это соотношение, можно влиять на ход реакции.

Закон действующих масс, полученный для смесей идеальных газов, справедлив с некоторыми ограничениями для систем, содержащих газы при низких давлениях; он применим также к процессам полимеризации и диссоциации молекул, к разбавленным растворам и даже к более сложным системам.

В качестве примера применения закона действующих масс рассмотрим диссоциацию йодистого водорода. В этой реакции число молей до и после реакции не меняется:



Эта реакция может идти в прямом и обратном направлениях.

Требуется определить, при каких условиях будет равновесие в смеси этих трех газов.

Обычно считают стехиометрические коэффициенты веществ, вступающих в реакцию, отрицательными, а получающихся при реакции, положительными. В нашем случае $v_1 = -2$, $v_2 = 1$, $v_3 = 1$ и, следовательно,

$$\theta = \sum v_i = -2 + 1 + 1 = 0.$$

Но так как все три газа двухатомные, то их молярные теплоемкости c_V равны между собой. Поэтому для b получаем:

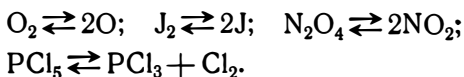
$$b = \frac{\sum_{i=1}^k \nu_i c_{Vi}}{R} = \frac{-2c_V + 1 \cdot c_V + 1 \cdot c_V}{R} = 0.$$

Закон действующих масс для данной реакции будет иметь вид:

$$\frac{x_2 x_3}{x_1^2} = a e^{-\frac{q}{RT}}.$$

Уравнение (8,12) показывает, что для всех реакций, при которых $\Theta = \sum \nu_i = 0$, т. е. при которых число молекул до и после реакции остается без изменения, равновесие в газовой смеси не связано с внешним давлением, а зависит только от температуры.

Рассмотрим теперь примеры, когда число молей до и после реакции меняется. Тогда степень диссоциации будет зависеть от давления. К таким реакциям относятся:



Здесь $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 2$. Следовательно,

$$\theta = -1 + 2 = 1.$$

Например, для J_2

$$b = \frac{-c_{\text{J}_2} + 2c_{\text{J}}}{R},$$

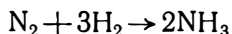
тогда

$$\frac{x_2^2}{x_1} = a e^{-\frac{q_0}{RT}} T^{\frac{-c_{\text{J}_2} + 2c_{\text{J}}}{2} + 1} p^{-1}.$$

Для данной реакции в состоянии химического равновесия концентрации реагирующих газов зависят от внешнего давления и температуры. Если увеличивать давление, то концентрация x_2 будет уменьшаться, а x_1 — увеличиваться: реакция будет идти в обратном направлении. Таким образом, меняя давление, можно влиять на ход реакции.

Рассмотрим еще один пример, иллюстрирующий применение закона действующих масс.

В технике очень большое значение имеет процесс синтеза аммиака из водорода и азота воздуха. Согласно уравнению реакции



$$\nu_1 = -1; \quad \nu_2 = -3; \quad \nu_3 = 2; \quad \theta = -1 - 3 + 2 = -2,$$

$$b = \frac{-c_{\text{N}_2} - 3c_{\text{H}_2} + 2c_{\text{NH}_3}}{R}.$$

Закон действующих масс для рассматриваемого случая имеет вид:

$$\frac{x_3^2}{x_1 x_2^3} = a e^{-\frac{q}{RT}} T^{\frac{-c_{\text{N}_2} - 3c_{\text{H}_2} + 2c_{\text{NH}_3}}{R} - 2} p^2.$$

В данной реакции концентрация NH_3 увеличивается при повышении давления: чем больше давление, тем меньше концентрации N_2 и H_2 .

§⁵ Растворы и смеси. Условия равновесия разбавленных и идеальных растворов

Термодинамика позволяет дать точное определение понятия смеси и раствора. Раствор — это однородная система, твердая, жидкая или газообразная, состоящая из двух или большего числа химических веществ.

В случае твердого тела, если два вещества взаимно растворимы, они образуют общую кристаллическую решетку, в которой узлы частично заняты атомами (или молекулами) одного вещества, частично — атомами другого. Если составные части сплава не образуют общей кристаллической решетки, данный сплав представляет собой смесь.

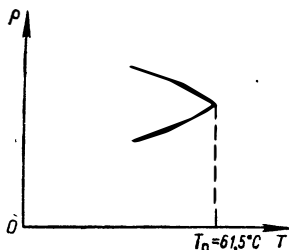
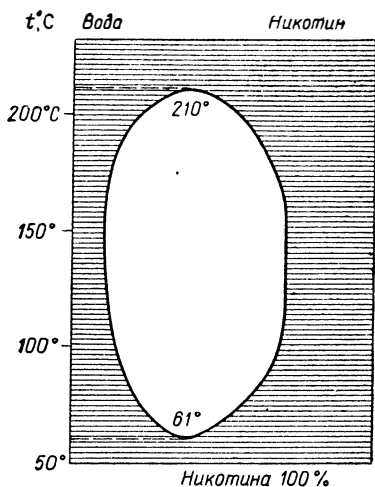


Рис. 45. Зависимость плотностей для двух смешиваемых веществ от температуры полного растворения T_n .

Рис. 46. Кривая растворимости для системы никотин — вода. 210 и 61°С соответственно верхняя и нижняя температуры полного растворения.



Аналогичное положение с жидкостями. Истинным раствором является гомогенная система, характеризующаяся равномерным распределением молекул ее составляющих частей по всему объему.

В случае газов нет различия между растворами и смесями, так как почти все газы полностью растворяются или смешиваются в любых пропорциях. Заметим, однако, что в последнее время обнаружена ограниченная растворимость аммиака и водорода, аммиака и метана, серного газа и азота при давлениях в несколько тысяч атмосфер.

Для твердых и жидких веществ наблюдается различная степень растворимости — полная и частичная, а также полная нерастворимость. Для ряда веществ существуют критические температуры смешивания, выше которых наблюдается полное взаимное растворение, т. е. гомогенность системы. Например, смесь метилового спирта с гексаном при обычной температуре имеет границу раздела между метиловым спиртом и гексаном, т. е. смешение их неполное. При температуре 61,5°С граница раздела исчезает, наступает полное растворение (рис. 45).

Температуры, при которых происходит полное растворение, называются критическими температурами смешения.

Опыт показывает, что для некоторых двухфазных жидких систем исчезновение двух фаз происходит при понижении температуры. Самая низкая температура, при которой двухфазная система переходит в однофазную с понижением температуры, называется нижней критической температурой смешения. Оказывается, многие системы имеют и верхнюю и нижнюю критические температуры растворения. Для таких систем кривая растворимости имеет форму овала (рис. 46, система никотин — вода).

Самой простой системой из группы растворов является разбавленный раствор, т. е. такой раствор, в котором число молей растворителя значительно больше числа

молей растворенного вещества, т. е. $\frac{n}{N} \ll 1$, где n — число молей растворенного вещества, а N — число молей растворителя. Для разбавленных растворов применим закон действующих масс в форме уравнения (8,17).

В процессе получения раствора взаимодействие между молекулами различных его составляющих приводит к различным механическим и тепловым проявлениям. Так, иногда выделяется «теплота растворения», поскольку внутренняя энергия раствора не равняется сумме внутренних энергий веществ, из которых получается раствор. Нередко происходит уменьшение объема при образовании раствора.

Однако в случае, когда химическое сходство составляющих компонентов велико, эти эффекты незначительны.

Идеальным раствором называется раствор со строго аддитивными объемами и внутренними энергиями, не изменяющимися при получении раствора. Идеальный раствор представляет собой полезную абстракцию, так как свойства многих реальных веществ близки к его свойствам.

Согласно определению идеального раствора утверждения, имеющие место для разбавленного раствора, справедливы и для идеального. В то же время идеальный раствор может и не являться по существу разбавленным, т. е. соотношение числа молей растворенного вещества и растворителя в нем может быть любым.

К идеальным растворам закон действующих масс применим также в форме (8,17).

?⁸ Задачи и упражнения

1. Исходя из общих условий равновесия (8,9) для однокомпонентной системы, получить уравнение Клапейрона — Клаузиуса (4,23).

Решение. Запишем условия равновесия для однокомпонентной трехфазной системы:

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 = T_3, \\ p_1 &= p_2 = p_3, \\ \mu_1 &= \mu_2 = \mu_3, \end{aligned} \quad (8,18)$$

где

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \left(\frac{\partial U_1}{\partial m_1} \right)_{S, V}; \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial U_2}{\partial m_2} \right)_{S, V}; \\ \mu_3 &= \left(\frac{\partial U_3}{\partial m_3} \right)_{S, V}. \end{aligned}$$

Последнее условие равновесия можно переписать в виде:

$$\frac{\partial U_1}{\partial m_1} = \frac{\partial U_2}{\partial m_2} = \frac{\partial U_3}{\partial m_3}. \quad (8,19)$$

Внутренние энергии фаз системы выражаются через удельные внутренние энергии u_1, u_2, u_3 :

$$U_1 = u_1 m_1; \quad U_2 = u_2 m_2; \quad U_3 = u_3 m_3.$$

Соотношения (8,19) можно заменить равенством удельных энергий фаз:

$$u_1 = u_2 = u_3. \quad (8,20)$$

Рассмотрим, например, кривую равновесия жидкость — твердое тело (рис. 29, кривая CB). Для некоторой точки M этой кривой, очевидно, справедливо полученное равенство (8,20):

$$u_1 = u_2. \quad (8,21)$$

Тогда для точки M на этой же кривой с координатами $(p+dp, T+dT)$ справедливо равенство:

$$u_1 + du_1 = u_2 + du_2. \quad (8,22)$$

Из равенств (8,21) и (8,22) получаем:

$$du_1 = du_2. \quad (8,23)$$

Будем рассматривать удельную энергию u как функцию энтропии и объема системы:

$$u = f(S, V).$$

Тогда соотношение (8, 23) можно переписать в виде:

$$\frac{\partial u_1}{\partial S} dS + \frac{\partial u_1}{\partial V} dV = \frac{\partial u_2}{\partial S} dS + \frac{\partial u_2}{\partial V} dV,$$

или

$$\left(\frac{\partial u_1}{\partial S} - \frac{\partial u_2}{\partial S} \right) dS = \left(\frac{\partial u_2}{\partial V} - \frac{\partial u_1}{\partial V} \right) dV. \quad (8,24)$$

Как легко убедиться, из соотношений (7, 6) и (7, 7)

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

Тогда равенство (8, 24) принимает вид:

$$(T_1 - T_2) dS = (p_1 - p_2) dV. \quad (8,25)$$

Как уже известно: $dS = \frac{\lambda}{T}$.

Следовательно,

$$(T_1 - T_2) \frac{\lambda}{T} = (p_1 - p_2) dV.$$

Обозначая

$$T_1 - T_2 = \Delta T; \quad p_1 - p_2 = \Delta p; \quad dV = v_2 - v_1,$$

получим:

$$\frac{\Delta T}{T} \lambda = \Delta p (v_2 - v_1),$$

или

$$T \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\lambda}{v_2 - v_1}.$$

2. В закрытом сосуде имеется некоторая жидкость и ее пар, а также инертный газ. Пусть π — парциальное давление пара, а p — общее давление. Показать, что

$$\frac{d\pi}{dp} = \frac{v_1}{v_2},$$

где v_1 — удельный объем жидкости, а v_2 — удельный объем пара.

Решение. В случае равновесия системы термодинамические потенциалы жидкости и пара должны быть равны, т. е. $\Phi_1 = \Phi_2$. Тогда при $T = \text{const}$ со-

гласно равенству (7, 22) в случае какого-либо увеличения общего давления p на жидкость и соответственного увеличения парциального давления пара π получаем:

$$d\Phi_1 = v_1 dp \quad \text{и} \quad d\Phi_2 = v_2 d\pi.$$

Если система продолжает оставаться в равновесии, то

$$\Phi_1 + d\Phi_1 = \Phi_2 + d\Phi_2 \quad \text{или} \quad d\Phi_1 = d\Phi_2,$$

что приводит непосредственно к требуемому результату.

3. Правило фаз Гиббса установлено в предположении, что каждая компонента входит во все фазы. Как изменится правило фаз, если не каждая компонента входит во все фазы?

4. Вывести правило фаз, пользуясь термодинамическим потенциалом Гиббса.

5. Пользуясь условиями равновесия двух фаз в однокомпонентной системе, показать, что температура кипения жидкости зависит от давления.

6. Определить температурную зависимость давления насыщенного пара над твердыми телами.

Указание. Пар следует рассматривать как идеальный газ, твердое тело и газ — как тела, обладающие постоянными теплоемкостями. Следует воспользоваться выражениями термодинамического потенциала:

для пара

$$\Phi_1 = N_1 \epsilon_{0,1} + N_2 kT \ln p - N_1 c_{p1} T \ln kT - N_1 k \zeta T$$

и для твердого тела

$$\Phi_2 \approx F_2 = N_2 \epsilon_{0,2} - N_2 c_2 T \ln kT + N_2 c_2 T \ln h \bar{\omega},$$

где ϵ_0 — энергия, отнесенная к одной молекуле, N_1 — число молекул пара, N_2 — число молекул твердого тела, $k\zeta$ — постоянная интегрирования, h — постоянная Планка, $\bar{\omega}$ — «средняя геометрическая» частота колебания осцилляторов твердого тела.

Ввиду относительной малости давления насыщенного пара величиной pV можно пренебречь и считать Φ равным F_1 .

$$\text{Отв. } p = \text{const} \cdot T^{\frac{c_{p1} - c_{p2}}{k}} e^{\frac{\epsilon_{0,2} - \epsilon_{0,1}}{kT}}.$$

7. Определить условия равновесия двухфазной системы из разных веществ.

Решение. Пусть рассматриваемой системой является, например, система вода — керосин. Энтропия такой системы

$$S = N_1 S_1 + N_2 S_2.$$

Внутренними параметрами системы являются

$$N_1, N_2, V_1, V_2, U_1, U_2,$$

удовлетворяющие условиям:

$$N_1 = \text{const}; \quad N_2 = \text{const};$$

$$N_1 U_1 + N_2 U_2 = U = \text{const};$$

$$N_1 V_1 + N_2 V_2 = V = \text{const}.$$

Таким образом, из шести параметров независимыми являются два, например V_1 и U_1 .

Условие равновесия найдем из равенства $dS=0$ при дополнительном условии $dN_1=dN_2=0$:

$$N_1 dU_1 + N_2 dU_2 = 0;$$

$$N_1 dV_1 + N_2 dV_2 = 0;$$

$$N_1 dS_1 + N_2 dS_2 = 0,$$

или

$$N_1 \frac{dU_1 + p_1 dV_1}{T_1} + N_2 \frac{dU_2 + p_2 dV_2}{T_2} = 0,$$

$$N_2 \frac{dU_2 + p_1 dV_2}{T_1} - N_2 \frac{dU_2 + p_2 dV_2}{T_2} = 0,$$

откуда

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_2 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_2 = 0;$$

$$T_1 = T_2; \quad p_1 = p_2.$$

На химические потенциалы никакое условие в данном случае не накладывается, так как у разных веществ обмена частицами быть не может.

8. Показать, что закон действующих масс, выраженный через парциальные давления, имеет вид:

$$P p_i \nu_i = K_p(p, T).$$

Указание. Учесть, что для идеальных газов

$$p_i = x_i p.$$

9. Показать, что зависимость константы равновесия от давления определяется уравнением:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial p}\right)_T = -\frac{\sum \nu_i}{p}.$$

Решение. Из уравнения (8,17) следует, что с повышением давления при постоянной температуре константа химического равновесия может в зависимости от знака суммы $\sum \nu_i$ возрастать, уменьшаться или оставаться неизменной.

Если реакция идет с уменьшением общего числа молей:

$$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}, \quad \text{то} \quad \sum \nu_i < 0,$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial p}\right)_T > 0,$$

т. е. при увеличении давления количество образующихся веществ конечных продуктов ($2\text{H}_2\text{O}$) реакции будет возрастать.

Если реакция проходит с увеличением общего числа молей, например диссоциация аммиака:



то

$$\sum \nu_i > 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial p}\right)_T < 0,$$

т. е. увеличение давления приводит к уменьшению количества образующихся продуктов реакции.

В случае $\sum \nu_i = 0$ (например, $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$)

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial p}\right)_T = 0,$$

т. е. константа равновесия не зависит от давления.

Логарифмируя равенство (8,17), получим:

$$\ln K = -\frac{q_0}{RT} + (b + \theta) \ln T - \theta \ln p. \quad \text{При } T = \text{const:}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\theta}{p} = -\frac{\sum \nu_i}{p}.$$

10. Показать, что зависимость константы равновесия от температуры при $p = \text{const}$ определяется уравнением:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_p}{RT^2}. \quad (8,26)$$

Решение. Из уравнения (8,17) следует:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_p = \frac{q_0}{RT^2} + \frac{b+\theta}{T} = \frac{q_0}{RT^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\sum v_i c_i}{R} + \sum v_i \right),$$

или, после соответствующих преобразований,

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{RT^2} \left(\sum v_i c_i T + RT \sum v_i + q_0 \right),$$

Учитывая, что $Q_p = q + q_0$, получим:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_p}{RT^2}, \quad (8,26)$$

где Q_p — тепловой эффект реакции при постоянном давлении.

Уравнение (8,26) называется уравнением изобары реакции.

Изменение температуры при постоянном давлении приводит согласно уравнению (8,26) к изменению константы химического равновесия и тем больше, чем больше тепловой эффект реакции.

Если $Q_p < 0$, т. е. реакция сопровождается поглощением тепла (эндотермические реакции), то

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_p < 0,$$

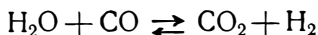
и константа равновесия убывает с увеличением температуры. Напротив, для экзотермической реакции, когда $Q_p > 0$, то $\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_p > 0$, и константа равновесия растет с температурой.

11. Показать, что зависимость константы равновесия от температуры при $V = \text{const}$ определяется уравнением:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_V = \frac{Q_V}{RT^2}. \quad (8,27)$$

Уравнение (8,27) называется уравнением изохоры реакции:

12. В реакции образования водяного газа



равновесие наступает при $T = 1259^\circ \text{K}$.

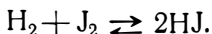
Известен молекулярный равновесный состав:

$M_{\text{CO}_2} = 0,7$ моля, $M_{\text{CO}} = 9,46$ моля, $M_{\text{H}_2\text{O}} = 9,46$ моля, $M_{\text{H}_2} = 80,38$ моля.

Определить константу равновесия K_c

Отв. $K_c = 0,628$.

13. При температуре $T = 717^\circ \text{K}$ реакция образования йодистого водорода

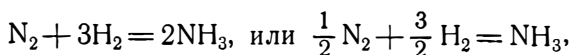


достигла равновесия.

Зная начальное число молей йода $M_{\text{I}_2} = 2,94$ моля и начальное число молей водорода $M_{\text{H}_2} = 8,1$ моля, определить число молей HJ при равновесии. Константа равновесия реакции $K_c = 50,4$ при $T = 717^\circ \text{K}$.

14. В какой пропорции (по числу молей) следует смешать азот и водород, чтобы получить при любых заданных температуре T и давлении p наибольший (равновесный) относительный выход аммиака? Газы считаются идеальными.

Решение. Введя парциальные давления p_i , запишем закон действующих масс для реакции



в виде:

$$(p_{\text{N}_2})^{1/2} (p_{\text{H}_2})^{3/2} (p_{\text{NH}_3})^{-1} = K(p, T). \quad (8,28)$$

Обозначая относительную молярную концентрацию NH_3 (при равновесии) через x , а отношение равновесных концентраций H_2 и N_2 — r , т. е. полагая $p_{\text{NH}_3} = px$; $\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{N}_2}} = r$ и имея в виду, что

$$p_{\text{N}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{NH}_3} = p,$$

приведем равенство (8,28) к виду:

$$\frac{(1-x)^2 r^{3/2}}{(1+r)^2 x} = \frac{1}{p} K(p, T).$$

При фиксированных p и T это соотношение определяет функцию $x(r)$. Из условия экстремума этой функции заключаем, что $x_{\text{макс}}$ получается при $r=3$. Поскольку газы реагируют также в отношении 1:3, очевидно, что ту же пропорцию нужно выбрать и для исходной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. В. ГИББС,
Термодинамические работы, Гостехиздат, 1950.
2. В. А. КИРЕЕВ,
Физическая химия, Госхимиздат, 1951.
3. ВАН-ДЕР-ВААЛЬС,
Термостатика, ч. I и II, Госхимиздат, 1936.

Фазовые переходы первого и второго рода. Критические явления

Нами были рассмотрены условия равновесия гетерогенной системы (8, 9), при наличии которых равновесие в сложной системе может сохраняться сколь угодно долго. Если нарушается хотя бы одно из условий равновесия, в системе начинается переход вещества из одной фазы в другую, например: переход вещества из твердого состояния в жидкое, из жидкого в газообразное, из одной кристаллической модификации в другую и т. д. Теоретическое и экспериментальное рассмотрение фазовых превращений позволило разделить их на два класса: фазовые переходы первого рода и фазовые переходы второго рода.

§¹ Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса

Под фазовыми переходами первого рода понимаются фазовые превращения, сопровождающиеся поглощением или выделением скрытой теплоты и скачкообразным изменением удельного объема.

Рассматривая фазовые превращения как обратимый процесс, применим к нему второй закон термодинамики:

$$dS = \frac{d'Q}{T}.$$

Интегрирование равенства (5, 12) при $T = \text{const}$ дает:

$$S_2 - S_1 = \frac{\lambda}{T},$$

где λ — скрытая теплота превращения при фазовом переходе.

Согласно определению фазовых переходов первого рода $\lambda \neq 0$.

Следовательно, $S_2 - S_1 \neq 0$, т. е. при фазовых переходах первого рода энтропия терпит разрыв непрерывности (рис. 47).

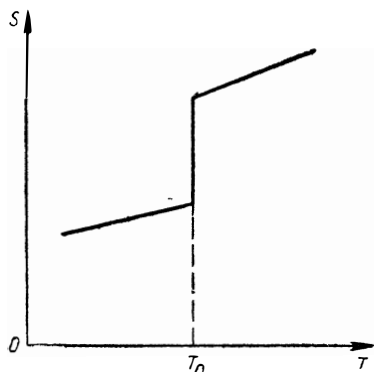


Рис. 47. Разрыв непрерывности энтропии S при фазовых переходах первого рода.

По определению удельные объемы при фазовых превращениях первого рода также испытывают разрыв непрерывности, т. е. $v_2 - v_1 \neq 0$. Графически это представлено на рисунке 48 для системы жидкость — насыщенный пар. Температура T_1 соответствует температуре фазового перехода первого рода.

Найдем изменение внутренней энергии при рассматриваемых превращениях. Согласно равенству (7, 13)

$$dU = T dS - p dV = T(S_2 - S_1) - p(V_2 - V_1).$$

Так как

$$S_2 - S_1 \neq 0 \text{ и } V_2 - V_1 \neq 0,$$

то

$$dU \neq 0,$$

Следовательно, внутренняя энергия в данном случае меняется также скачкообразно. Согласно (7, 11) изменение свободной энергии

$$dF = -S dT - p dV.$$

Так как в случае изотермического процесса $dT = 0$, то

$$dF = -p dV = -p(V_2 - V_1) \neq 0.$$

Аналогично, изменение энтальпии при $p = \text{const}$:

$$dJ = T dS + V dp = T(S_2 - S_1) \neq 0.$$

Наконец, изменение термодинамического потенциала при рассматриваемых условиях ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$) равно:

$$d\Phi = -S dT + V dp = 0; \quad \Phi_1 = \Phi_2. \quad (9, 1)$$

Как видим, в отличие от всех известных термодинамических функций лишь термодинамический потенциал Гиббса не имеет разрыва непрерывности при фазовых переходах первого рода, что делает его весьма полезным при изучении фазовых превращений.

Возьмем частные производные этой функции по температуре и давлению для двух фаз гетерогенной системы и вычтем их одну из другой (7, 23; 7, 24):

$$\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial T}\right)_p = S_2 - S_1 \neq 0, \quad (9,2)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial p}\right)_T = V_1 - V_2 \neq 0.$$

Полученные соотношения указывают, что частные производные термодинамического потенциала при фазовых переходах первого рода изменяются скачкообразно.

К фазовым переходам первого рода относятся превращения в однокомпонентных системах (испарение, возгонка, переход твердого тела в жидкое), переход из одной модификации в другую и т. д. Все эти процессы связаны с выделением или поглощением теплоты и с изменением удельного объема.

Основным уравнением, характеризующим фазовые переходы первого рода, является уравнение Клапейрона — Клаузиуса, которое легко получить из условия равенства химических потенциалов при равновесии двух фаз:

$$\mu'(p, T) = \mu''(p, T). \quad (9,3)$$

Пользуясь равенством (9, 3), найдем дифференциальное уравнение кривой равновесия.

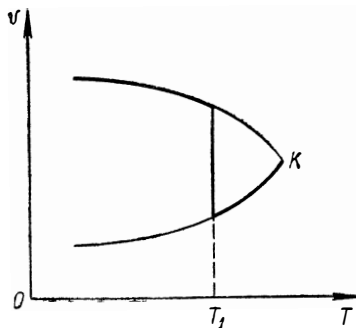


Рис. 48. Разрыв непрерывности удельного объема при фазовых переходах первого рода.

Действительно, дифференцируя равенство (9,3), найдем:

$$d\mu'(p, T) = d\mu''(p, T),$$

или

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial\mu'}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial\mu''}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial\mu''}{\partial T}\right)_p dT,$$

откуда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial\mu''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu'}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial\mu'}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu''}{\partial p}\right)_T}.$$

Учитывая, что $d\mu = -SdT + Vdp$, так как $d\Phi = 0$, получим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S'' - S'}{v'' - v'}. \quad (9,4)$$

Уравнение (9,4) является дифференциальным уравнением кривой равновесия, связывающим теплоту перехода [так как $\lambda = T(S'' - S')$], скачок удельного объема и наклон кривой равновесия в точке перехода. В литературе оно чаще всего встречается в виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v'' - v')}$$

(см., например, главу 4, § 4).

Если на систему действует не сила давления P , а какая-нибудь обобщенная сила Y , то мы получаем обобщенное уравнение (9,4) вида:

$$\frac{dY}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta X},$$

где $x'' - x' = \Delta x$ — скачок внешнего параметра, сопряженного обобщенной силе Y .

Заметим, что в уравнении Клапейрона — Клаузиуса во всех случаях фазовых равновесий $\lambda > 0$, разность же удельных объемов $v_2 - v_1$ может быть как положительной, так и отрицательной. В первом случае $\frac{dp}{dT} > 0$, т. е. с повышением давления температура плавления (испарения, возгонки) возрастает. Во втором случае $\frac{dp}{dT} < 0$, т. е. с повышением давления температура плавления (испарения, возгонки) уменьшается.

У большинства тел, например, при плавлении $v'' > v'$, поэтому у таких тел $\frac{dp}{dT} > 0$.

Однако у воды, висмута, чугуна объем при плавлении твердой фазы уменьшается, так что для них $\frac{dp}{dT} < 0$, т. е. точка плавления с увеличением давления понижается.

Теплоемкость при постоянном давлении c_p при фазовых переходах первого рода равна бесконечности.

Действительно,

$$c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p,$$

но $d'Q \neq 0$, а $dT = 0$, следовательно, $c_p = \infty$.

Воспользовавшись равенством (9, 3), легко показать, что β_T и α при фазовых переходах первого рода равны бесконечности.

§² Фазовые переходы второго рода.

Уравнение Эренфеста

Под фазовыми переходами второго рода понимают фазовые превращения, происходящие без поглощения или выделения теплоты и без изменения удельного объема ($d'Q = 0$, $dv = 0$).

В этом случае в соответствии с равенством (5, 12) изменение энтропии $dS = 0$, $S_2 = S_1$, т. е. при переходе из одной фазы в другую энтропия меняется непрерывно.

Изменение термодинамического потенциала Гиббса так же, как и при фазовых переходах первого рода, равно нулю:

$$\Phi_2 = \Phi_1.$$

Поскольку $S_1 = S_2$, $v_1 = v_2$, первые производные этой функции не претерпевают скачка:

$$\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial p} \right)_T = v_1 - v_2 = 0;$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial T} \right)_p = S_2 - S_1 = 0.$$

Но вторые частные производные термодинамического потенциала терпят разрыв непрерывности. Действительно, согласно (7, 23) и (7, 24):

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial T^2}\right)_p - \left(\frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial T^2}\right)_p &= \left(\frac{\partial S_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S_1}{\partial T}\right)_p = \frac{c_{p_2}}{T} - \frac{c_{p_1}}{T} = \\ &= \frac{1}{T} (c_{p_2} - c_{p_1}) \neq 0. \quad (9,5)\end{aligned}$$

Аналогично

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial p^2}\right)_T - \left(\frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial p^2}\right)_T &= \left(\frac{\partial v_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial v_2}{\partial p}\right)_T = \\ &= \beta_{T_2} v - \beta_{T_1} v = v (\beta_{T_2} - \beta_{T_1}) \neq 0, \quad (9,6)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial p \partial T}\right) - \left(\frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial p \partial T}\right) &= \frac{\partial v_1}{\partial T} - \frac{\partial v_2}{\partial T} = \\ &= \alpha_1 v - \alpha_2 v = v (\alpha_1 - \alpha_2) \neq 0. \quad (9,7)\end{aligned}$$

Как показывают уравнения (9, 5), (9, 6) и (9, 7), при фазовых переходах второго рода скачкообразное изменение испытывают теплоемкость при $p = \text{const}$, изотермический коэффициент сжимаемости β_T и коэффициент объемного расширения α .

Связь между этими скачками и наклоном кривой равновесия в точке перехода определяется уравнениями Эренфеста.

Для получения этих уравнений воспользуемся уравнением Клапейрона — Клаузиуса. Правая часть этого уравнения

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S'' - S'}{v'' - v'}$$

в точке фазового перехода второго рода принимает вид неопределенности $\frac{0}{0}$.

Воспользуемся правилом Лопиталя для раскрытия этой неопределенности.

Дифференцируя числитель и знаменатель правой части уравнения (9, 4) по T или по p , получим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{\partial S''}{\partial T} - \frac{\partial S'}{\partial T}}{\frac{\partial v''}{\partial T} - \frac{\partial v'}{\partial T}} = \frac{c_p'' - c_p'}{T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} = \frac{\Delta c_p}{T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \quad (9,8)$$

и

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{\partial S''}{\partial p} - \frac{\partial S'}{\partial p}}{\frac{\partial v''}{\partial p} - \frac{\partial v'}{\partial p}},$$

или согласно (7, 33)

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T}. \quad (9,9)$$

Учитывая равенство (1, 3), из соотношений (9, 8) и (9,9) получим уравнения Эренфеста:

$$\Delta c_p = - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)^2 \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad (9,10)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \frac{dp}{dT} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad (9,11)$$

устанавливающие связь между скачками c_p , β_T , α и наклоном кривой равновесия в точке фазового перехода второго рода.

Если на систему действует не только сила давления P , но и какая-либо другая обобщенная сила Y , которой соответствует внешний параметр x , то уравнения Эренфеста будут иметь вид:

$$\Delta c_x = - T \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)^2 \Delta \left(\frac{\partial x}{\partial Y} \right)_T, \quad (9,12)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_Y = - \frac{dY}{dT} \Delta \left(\frac{\partial x}{\partial Y} \right)_T. \quad (9,13)$$

Рассмотрим ряд примеров фазовых переходов второго рода:

1. Фазовым переходом второго рода является переход вещества из ферромагнитного состояния в парамагнитное (α -железо в β -железо) в точке Кюри. Это явление было обнаружено экспериментально при температуре около 679°C ; оно сопровождается коренным изменением структуры металла. Экспериментально было

установлено, что в этом случае изменение энтропии равно нулю ($\Delta S=0$), изменение удельного объема также равно нулю ($\Delta v=0$), а коэффициенты объемного расширения α , изотермическая сжимаемость β_T и теплоемкость c_p претерпевают скачок.

2. Другой пример — сверхпроводящее состояние металлов. В 1911 г. Камерлинг — Оннесом было открыто явление сверхпроводимости, заключающееся в том, что при некоторой определенной низкой температуре ток по металлу проходит без выделения теплоты, т. е. омическое сопротивление его R становится равным нулю. Ртуть, например, переходит в сверхпроводящее состояние при температуре $4,12^\circ \text{K}$, цинк — при $0,79^\circ \text{K}$, кадмий — при $0,6^\circ \text{K}$ и т. д. В настоящее время сверхпроводимость обнаружена примерно у 17 металлов. Открытие сверхпроводимости имеет большое теоретическое и прикладное значение и относится также к фазовым переходам второго рода, так как согласно теории и эксперименту переход металла в сверхпроводящее состояние происходит при $\Delta S=0$, $\Delta v=0$ и при скачкообразном изменении коэффициентов α , β_T и c_p .

3. Рассмотрим еще один пример фазового перехода второго рода — явление сверхтекучести.

Явление сверхтекучести состоит в том, что при температуре $2,9^\circ \text{K}$ жидкий гелий разделяется на две фазы — He_I и He_{II} , из которых одна (He_{II}) не обладает сдвиговой вязкостью ($\eta=0$).

Последний факт дает возможность путем задерживания гелия (He_I) отделить одну фазу от другой. Переход гелия I в гелий II происходит при $\Delta v=0$ и скачкообразном изменении c_p , α и β_T , т. е. при соблюдении условий фазовых переходов второго рода.

Отметим, что в каждом рассмотренном случае фазовый переход второго рода происходит не в одной точке, а в некоторой области вокруг нее, поэтому имеет смысл говорить об области фазового перехода второго рода.

Изучение одной из систем, удовлетворяющих условиям фазовых переходов второго рода, дает возможность, выяснив закономерности данного явления, перенести их на другие процессы, относящиеся к той же группе явлений. Этим методом успешно пользуется современная термодинамика.

§³ Критическое состояние вещества. Критическая область

Состояние равновесия системы жидкость — пар, как известно, описывается уравнением Клапейрона — Клаузиуса и на диаграмме (рис. 49) изображается кривой испарения AK . Конечная точка этой кривой K является критической, здесь происходит полное превращение жидкости в пар; выше нее вещество может находиться только в парообразном состоянии. Как было установлено Д. И. Менделеевым на основании многочисленных опытов, превращение жидкости в пар в критической точке происходит без поглощения или выделения тепла, т. е. $\lambda = 0$. Следовательно,

$$S_2 - S_1 = \frac{\lambda}{T} = 0.$$

Далее многочисленными экспериментами установлено, что в этой точке многие физические величины, например: теплоемкость (c_p), коэффициент изотермической сжимаемости, коэффициент объемного расширения, изменяются скачками (рис. 50, 51).

Следовательно, критические явления в однокомпонентных веществах можно с полным основанием отнести к фазовым переходам второго рода.

К подобного рода явлениям относятся и критические явления в смесях.

Известно, что жидкости могут в зависимости от их природы либо полностью смешиваться одна с другой

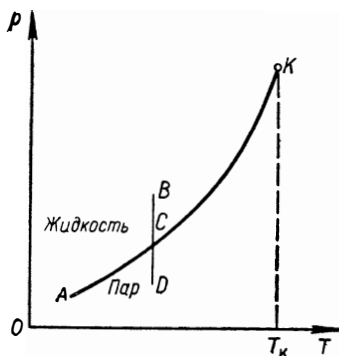


Рис. 49. Кривая испарения для системы жидкость — пар.

при любых температурах, либо растворяться одна в другой лишь частично и при определенной температуре, образуя растворы, состоящие из отдельных фаз. К таким системам относятся смеси вода — фенол, метиловый спирт — гексан и т. д. С повышением температуры растворимость компонентов этих смесей одного в другом увеличивается, и двухфазная система постепенно переходит в однофазную. Наивысшая температура, при которой этот переход совершается полностью, называется верхней критической температурой растворения. Оказывается, при критическом переходе двухфазной системы в однофазную скрытая теплота перехода не поглощается, и поведение вещества аналогично поведению в критической области системы жидкость — пар. Поэтому явления в смесях при критической температуре растворения также можно отнести к фазовым переходам второго рода.

Необходимо, однако, отметить, что исследования последних лет позволили установить некоторые различия между фазовыми переходами II рода и критическими явлениями: в первом случае скачки c_p , α , β_T являются конечными, в случае же критических явлений они бесконечны. Если же не учитывать этих различий, то между фазовыми переходами II рода и критическими явлениями нет никакой разницы*. Поэтому все эти явления в последнее время объединяются под одним названием «обобщенных критических явлений».

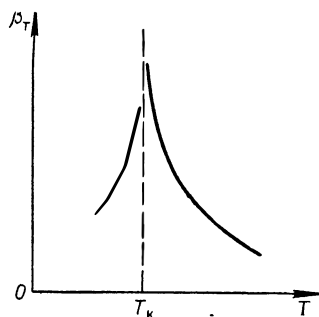
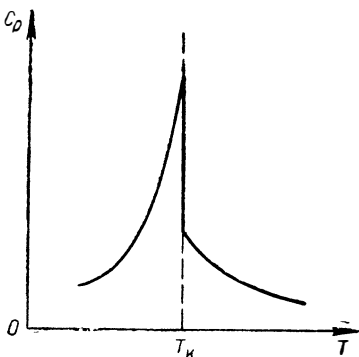


Рис. 50. Скачок изотермической сжимаемости при фазовом переходе второго рода.

* Учитывая последнее уточнение, переход гелия I в гелий II необходимо отнести к критическим явлениям.

Рис. 51. Скачок теплоемкости c_p при фазовом переходе второго рода.



Классическая термодинамика рассматривает критические явления как точечные, происходящие при T_k , p_k , V_k . В действительности же эти явления охватывают некоторую область вокруг критической точки (окрестность критической точки), обладающую специфическими закономерностями.

Поэтому вполне целесообразно ввести понятие критической области для описания свойств термодинамической системы в окрестности критической точки.

Последние исследования критических явлений в многокомпонентных системах жидкость — пар показали*, что и для этих систем понятие критической области имеет силу.

Это значительно расширяет возможности термодинамической теории обобщенных критических явлений и теорий термодинамического подобия.

Изучение термодинамики критической области будет значительно облегчено, если найти для ее описания уравнение состояния.

§⁴ Уравнение состояния критической области

Как уже отмечалось (глава I), в критической точке выполняются соотношения:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_k} = 0; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_k} = 0; \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T_k} < 0. \quad (9,14)$$

* В. Ф. Ноздрев, Молекулярная акустика, изд. «Знание», 1964.

Если к первым двум равенствам прибавить уравнение состояния в дифференциальной форме:

$$p_K = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (9,15)$$

то решение этих трех уравнений даст параметры критического состояния.

Но можно также обратить задачу: по известным параметрам критического состояния и условиям (9,14) получить уравнение, пригодное для описания состояния критической области. Конечно, такое уравнение будет пригодно только для описания состояния окрестности критической точки и совершенно не пригодно для состояний, далеких от нее.

Чем дальше мы будем уходить от критической точки, тем менее будет удовлетворяться уравнение состояния, но в непрерывности среды, а следовательно, и в значении параметров, характеризующих эту среду, не произойдет никаких нарушений. Таким образом, о границах критической области можно говорить только условно.

Если допустить непрерывность термодинамического потенциала и его производных в окрестности критической точки, то этого достаточно, чтобы термодинамический потенциал $\Phi(p, T, V)$ представить в виде степенного ряда от

$$\begin{aligned} p &= p - p_K; \quad v = V - V_K; \quad t = T - T_K; \\ \Phi(p, V, T) &= F(V, T) + pV = pV + F_K + \\ &+ (V - V_K)F_V(V_K, T) + \frac{1}{2!}(V - V_K)^2 F_{VV}(V_K, T) + \\ &+ \frac{1}{3!}(V - V_K)^3 F_{VVV}(V_K, T) + \\ &+ \frac{1}{4!}(V - V_K)^4 F_{VVVV}(V_K, T) + \dots \end{aligned} \quad (9,16)$$

где $F_V(V_K, T)$, $F_{VV}(V_K, T)$ и т. д. представляют собой значения производных свободной энергии по объему при $V=V_K$. Они являются функциями температуры. Уравнение (9, 16) содержит постоянные величины, в которые входят параметры критического состояния, но какова связь этих параметров — неизвестно. Если найти зависимость коэффициентов от параметров критического состояния, то тем самым задача будет решена полностью. Введем безразмерные переменные:

$$\tau = \frac{T}{T_K}; \quad \pi = \frac{p}{p_K}; \quad \varphi = \frac{V}{V_K}.$$

Подстановка их в равенство (9, 16) даст уравнение:

$$\begin{aligned} \pi p_K &= p_K^2 T_K \tau + p_K^2 V_K T_K \varphi \tau + p_K^2 V_K^2 \frac{T_K}{2!} \tau \varphi^2 + \\ &+ p_K^2 V_K^3 \frac{\varphi^3}{3!} + \dots \end{aligned} \quad (9,17)$$

которое после деления на p_k переходит в уравнение критической области для приведенных переменных:

$$\pi = \frac{T_k}{p_k} p_{T\tau}^n + \frac{V_k T_k}{p_k} p_{VT\tau}^n + \\ + p_{VV\tau}^n \frac{T_k V_k^2}{p_k} \frac{\tau^2}{2!} + \frac{V_k^3 p_{VVV}^n}{p_k \cdot 3!} \tau^3 + \dots, \quad (9,18)$$

где индексы V , T , VVT и т. д. указывают, по какому параметру берется производная и каков ее порядок.

В уравнении (9, 18) переменные есть величины безразмерные, поэтому коэффициенты при переменных также являются величинами безразмерными:

$$p_T^n \frac{T_k}{p_k} = \lambda_1; \quad p_{VT}^n \frac{V_k T_k}{p_k} = \lambda_2; \\ p_{VV\tau}^n \frac{V_k^2 T_k}{2 p_k} = \lambda_3; \\ p_{VVV}^n \frac{V_k^3}{6 p_k} = \lambda_4. \quad (9,19)$$

Следовательно,

$$p_T^n = \lambda_1 \frac{p_k}{T_k}; \quad p_{VT}^n = \lambda_2 \frac{p_k}{V_k T_k}; \\ p_{VV\tau}^n = \lambda_3 \frac{2 p_k}{V_k^2 T_k}; \\ p_{VVV}^n = \lambda_4 \frac{6 p_k}{V_k^3}. \quad (9,20)$$

Таким образом, уравнение состояния по условиям устойчивого равновесия по заданным критическим параметрам найдено. Оно может быть записано в безразмерных переменных:

$$\pi = \lambda_1 \tau + \lambda_2 \tau^2 + \lambda_3 \tau^3 + \lambda_4 \tau^4 + \dots \quad (9,21)$$

или в переменных, имеющих размерность:

$$p = \lambda_1 \frac{p_k}{T_k} t + \lambda_2 \frac{p_k}{V_k T_k} v t + \\ + \lambda_3 \frac{p_k}{V_k^2 T_k} v^2 t + \lambda_4 \frac{p_k}{V_k^3 T_k} v^3 t + \dots, \quad (9,22)$$

или

$$p = \lambda_1 \frac{p_k}{T_k} (T - T_k) + \lambda_2 \frac{p_k}{V_k T_k} (V - V_k) (T - T_k) + \\ + \lambda_3 \frac{p_k}{V_k^2 T_k} (V - V_k)^2 (T - T_k) + \lambda_4 \frac{p_k}{V_k^3 T_k} (V - V_k)^3 + \dots \quad (9,23)$$

Для анализа критической области и многих других расчетов часто необходимо знать

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T,$$

Пользуясь уравнением (9,23), легко получить эти величины:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \lambda_1 \frac{p_K}{T_K} + \lambda_2 \frac{p_K (V - V_K)}{V_K T_K} + \\ + \lambda_3 \frac{p_K}{V_K^2 T_K} (V - V_K)^2 + \dots \quad (9,24)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \lambda_2 \frac{p_K}{V_K T_K} (T - T_K) + 2\lambda_3 \frac{p_K}{V_K^2 T_K} \times \\ \times (V - V_K) (T - T_K) + 3\lambda_4 \frac{p_K}{V_K^3 T_K} (V - V_K)^2 + \dots \quad (9,25)$$

§5 Теплоемкость в критической области

Термодинамика позволяет рассчитать теплоемкости c_p и c_V и отношение $\frac{c_p}{c_V}$ по известным соотношениям:

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V, \quad (9,26)$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p. \quad (9,27)$$

$$c_p - c_V = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 (-T)}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}. \quad (9,28)$$

Таким образом, для определения теплоемкостей c_p , c_V и их отношения необходимо иметь уравнение состояния или экспериментально определить производные, входящие в формулы (9,26), (9,27) и (9,28).

Порядок определения величин c_p и c_V следующий. Из формул

$$c_V = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\rho^2 c^2 + \mu \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}, \quad (9,29)$$

$$\frac{c_p}{c_V} = - \frac{\rho^2 c^2}{\mu \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \quad (9,30)$$

определяются c_V и $\frac{c_p}{c_V}$, теплоемкость при постоянном давлении подсчитывается из соотношения:

$$\frac{c_p}{c_V} = \gamma. \quad (9,31)$$

Формулы (9,29), (9,30) и (9,31) при наличии экспериментальных значений скорости звука сильно облегчают задачу нахождения теплоемкостей и их отношения в критической области*.

Теплоемкость в критической точке системы жидкость—пар. Для определения c_V в критической точке воспользуемся выражением:

$$c_{V_k} = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_T^2}{r^2 + \mu \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}.$$

Так как в критической точке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0,$$

то для c_{V_k} будем иметь формулу:

$$c_{V_k} = \frac{T_k \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_k}^2}{r_k^2}. \quad (9,32)$$

Для расчета c_{V_k} необходимо определить r_k и $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_k}$. Величина $r_k = r_c$ определяется из эксперимента. Несколько слов о способе определения $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_k}$. Известно, что

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_T \frac{dV}{dT} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (9,33)$$

* См.: В. Ф. Ноздрев, Применение ультразвуки в молекулярной физике, Гостехиздат, 1958.

Но $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ стремится к нулю при $T - T_k \rightarrow 0$ (пропорционально уменьшению этой разности), а $\frac{dV}{dT}$ стремится к бесконечности как $(T - T_k)^{-1/2}$. Поэтому в пределе первое слагаемое обращается в нуль и получается:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_k = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{V_k}. \quad (9,34)$$

Для вычисления $\left(\frac{dp}{dT}\right)_k$ можно воспользоваться какой-либо эмпирической или теоретической зависимостью p насыщенного пара от температуры.

В качестве достаточного приближения в данном случае может быть использована формула Ван-дер-Ваальса:

$$\frac{dp}{dT} = \lambda_1 \frac{p T_k}{T^2}. \quad (9,35)$$

В критической точке эта формула дает:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_k = \lambda_1 \frac{p_k}{T_k}. \quad (9,36)$$

Величину λ_1 можно определить по экспериментальным данным. Для этилового спирта, n -гексана и других изученных нами веществ λ_1 равна приблизительно 8.

Уравнение Ван-дер-Ваальса дает значение $\lambda_1 = 4$, по уравнению Клаузиуса $\lambda_1 = 7$.

Учитывая, что $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_k} \neq 0$, экспериментальное установление конечности r является одновременно экспериментальным доказательством конечности c_V в критической точке. Но, как видно из сказанного выше, ультраакустика позволяет не только экспериментально показать конечность c_V в критической точке, но и дает метод числового расчета c_{V_k} с достаточной для практики точностью.

Температурная зависимость теплоемкости вблизи критической точки. Для расчета теплоемкостей c_V , c_p и их отношения $\frac{c_p}{c_V}$ вблизи критической точки воспользуемся формулами (9,29), (9,30) и (9,31).

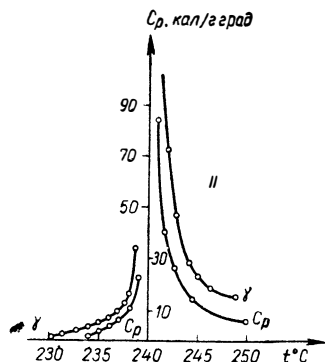


Рис. 52. Зависимости γ и c_p от температуры в критической области для метилового спирта.

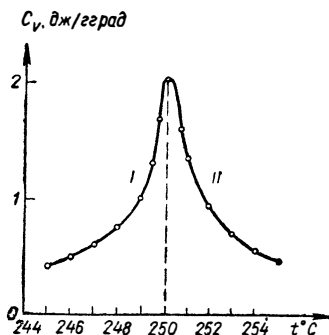


Рис. 53. Зависимость c_v от температуры в критической области для этилацетата.

Производные $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ для жидкости по линии насыщения и для насыщенного пара определить нетрудно. Для критической изохоры уравнение состояния (9,22) дает:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \lambda_1 \frac{p_k}{T_k}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_k} (v - v_k) = \lambda_2 \frac{p_k}{V_k T_k} (T - T_k). \quad (9,37)$$

Таким образом, имеются все необходимые данные для расчета теплоемкостей по линии насыщения в критической области, а также и по критической изохоре.

Для иллюстрации на рис. 52 и 53 приведены кривые зависимости c_v , c_p , $\frac{c_p}{c_v}$ в критической области для метилового спирта и этилацетата.

9. Задачи и упражнения

1. Показать, что при фазовых переходах первого рода α и β_T равны бесконечности.

Указание. Необходимо воспользоваться уравнением (9,3).

2. Считая теплоту перехода λ постоянной величиной, показать, что давление насыщенного пара

меняется с изменением температуры по экспоненциальному закону.

Решение.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}, \quad (9,38)$$

где v_1 — объем моля жидкости вдали от критической точки, v_2 — объем моля пара вдали от критической точки, $v_2 \gg v_1$.

Полагая, что насыщенные пары удовлетворяют уравнению Клапейрона, уравнение (9,38) можно представить:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{RT^2},$$

откуда

$$p = \text{const} \cdot e^{-\frac{\lambda}{RT}}.$$

3. Определить скачок теплоемкости при переходе проводника (например, олова) из сверхпроводящего состояния в нормальное.

Решение. Полагая в уравнении (9,12), $Y = H$, $x = M$, получим для скачка теплоемкости:

$$\Delta c = c_s - c_n = -T \left(\frac{dH}{dT} \right)^2 \Delta \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T.$$

Для нормального проводника

$$M_n = \frac{\mu - 1}{4\pi} H,$$

для сверхпроводника

$$\mu = 0,$$

поэтому

$$M_s = \frac{1}{4\pi} H(-1).$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_s}{\partial H} &= -\frac{1}{4\pi}; \quad \frac{\partial M_n}{\partial H} = \frac{\mu - 1}{4\pi}, \\ \Delta \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right) &= \frac{\partial M_s}{\partial H} - \frac{\partial M_n}{\partial H} = -\frac{\mu}{4\pi}. \end{aligned}$$

Но $\mu = 1 + 4\pi\kappa$, а κ для парамагнитных и диамагнитных веществ имеет порядок 10^{-5} — 10^{-6} , поэтому

$$\Delta\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right) = -\frac{1}{4\pi} \text{ и } c_s - c_n = \frac{T}{4\pi} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)^2.$$

Этот результат справедлив только для случая, когда внешнее поле $H_c = 0$. При $H_c \neq 0$ превращение проводника в сверхпроводящее состояние сопровождается тепловым эффектом, т. е. в этом случае имеет место фазовый переход I рода, описываемый уравнением Клапейрона — Клаузиуса.

4. На примере газа Ван-дер-Ваальса убедиться в обращении сжимаемости $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ и коэффициента теплового расширения $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ в критической точке в бесконечность.

5. Показать, что

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{dV}{dT} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

6. Пользуясь уравнением состояния критической области (9, 22), определить производные

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \text{ и } \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

по линии насыщения для жидкости и пара.

7. Показать, что скорость звука в критической точке имеет конечное значение.

Решение. Из соотношений (2, 55) и (5, 62) можно получить:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2. \quad (9, 39)$$

Учитывая, что

$$c^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial \rho}\right)_S, \quad (9, 40)$$

и заменив

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{M}{\rho^2},$$

так как $v = \frac{M}{\rho}$, получим:

$$c^2 = \frac{M}{\rho^2} \left[\frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \right], \quad (9,41)$$

или

$$c^2 = \frac{M}{\rho^2} \cdot \frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \left[1 - \frac{c_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2} \right]. \quad (9,42)$$

С учетом равенства (2,55) это дает:

$$c^2 = \frac{M}{\rho^2} \cdot \frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \left[1 + \frac{1}{\gamma - 1} \right]. \quad (9,43)$$

В критической точке $\gamma = \infty$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ и c_V остаются конечными. Следовательно,

$$c_k^2 = \frac{M T_k}{\rho_k^2 c_{V_k}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_k}^2.$$

8. Показать, что коэффициент адиабатической сжимаемости в критической точке имеет конечное значение.

Решение. В предыдущей задаче из термодинамических соотношений мы получили:

$$c^2 \rho^2 = M \frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \left[1 + \frac{1}{\gamma - 1} \right].$$

Принимая во внимание коэффициент адиабатической сжимаемости

$$\beta_S = \frac{1}{c^2 \rho}, \quad (9,44)$$

формулу (9,43) можно записать в виде:

$$\frac{1}{\beta_S} = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \left[1 + \frac{1}{\gamma - 1} \right], \quad (9,45)$$

а так как в критической точке $\gamma = \infty$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

и c_V конечны, то

$$\frac{1}{\beta_K} = \frac{M}{\rho_K} \cdot \frac{T_K}{c_{V_K}} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_K}^2, \quad (9,46)$$

Следовательно, β_S в критической точке действительно имеет конечное значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. СТОЛЕТОВ,
Собр. соч., т. 3, Гостехиздат, 1947.
2. Б. Б. ГОЛИЦЫН,
Собр. соч., т. IV, 1959.
3. В. К. СЕМЕНЧЕНКО,
Сб. «Применение ультразвуки к исследованию вещества», вып. III,
изд. МОПИ, 1957.
4. А. ЗОММЕРФЕЛЬД,
Термодинамика и статистическая физика, ИЛ, М.—Л., 1955.
5. В. А. КИРИЛЛИН и А. Е. ШЕЙНДЛИН,
Основы экспериментальной термодинамики, Госэнергоиздат, 1950.
6. В. Ф. НОЗДРЕВ,
Применение ультразвуки в молекулярной физике, Гостехиздат,
1958.

Тепловая теорема Нернста. Третье начало термодинамики

§¹ История вопроса. Теорема Нернста

Появление в науке тепловой теоремы Нернста тесно связано с проблемой измерения химического сродства. Под химическим сродством понимают стремление двух веществ реагировать друг с другом. Очень важно найти количественную меру химического сродства. Начальное решение этой проблемы было предложено Томсоном и Бертло. Поскольку при химических реакциях во многих случаях выделяется теплота, то эти авторы высказали предположение, что количество выделяющейся при реакции теплоты и является мерой химического сродства: чем больше выделяется теплоты при реакции, тем больше сродство между веществами.

Однако этот принцип оказался непригодным для решения поставленной проблемы. Дело в том, что наряду с экзотермическими реакциями существуют реакции эндотермические, при которых теплота не выделяется, а поглощается; по Томсону и Бертло, это соответствовало бы отрицательному химическому сродству, что бессмысленно.

Правильное решение вопроса о химическом сродстве было дано Вант-Гоффом. Он предложил взять в качестве количественной меры химического сродства свободную энергию системы до и после реакции, рассчитанную для определенной массы реагирующих веществ. Как известно, при наличии химического равновесия эта разность свободных энергий достигает минимума и равна максимальной работе при обратимых процессах:

$$dF = - d'W.$$

К измерению максимальной работы практически и сводится определение химического сродства. Однако поскольку первое и второе начало термодинамики не дают правила вычисления постоянных интегрирования и позволяют найти лишь разности термодинамических величин, т. е. $U_1 - U_2$, $S_1 - S_2$, $F_1 - F_2$, $\Phi_1 - \Phi_2$ и т. д., то при

расчете абсолютного значения химического сродства необходимо каким-то путем определить эти постоянные интегрирования. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Исследования химического равновесия привели нас к уравнениям стр. (204—205):

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{\bar{Q}}{RT^2} \text{ и } \ln K = -\int \frac{\bar{Q}}{RT^2} dT + C, \quad (10,1)$$

где $\bar{Q}$ — тепловой эффект реакции, зависящий от температуры*.

Так как $\bar{Q}$ можно представить, опираясь на опыт, в форме;

$$\bar{Q} = \bar{Q}_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \dots, \quad (10,2)$$

где $\bar{Q}_0$ — тепловой эффект при $T=0$, то:

$$\ln K = \int \frac{\bar{Q}_0}{RT^2} dT + \int \frac{a}{RT} dT + \int \frac{b}{R} dT + \int \frac{cT}{R} dT + \dots \quad (10,3)$$

После интегрирования получим:

$$\ln K = -\frac{\bar{Q}_0}{RT} + \frac{a}{R} \ln T + \frac{b}{R} T + \frac{c}{R} \frac{T^2}{2} + \dots + C. \quad (10,4)$$

Нас интересует определение максимальной работы W как меры химического сродства.

Известно, что W связано с $\ln K$ следующим образом:

$$W = -RT \ln K^{**}. \quad (10,5)$$

* В формуле (10,1) и везде ниже дается термодинамическое обозначение ($\bar{Q}$) теплоты $Q = -\bar{Q}$.

** В уравнении (10,5) $\ln K$ можно найти, сделав следующие преобразования:

$$W = \bar{Q} + T \frac{d'W}{dT};$$

$$W dT - T d'W = \bar{Q} dT.$$

Делим последнее выражение на T^2 (интегрирующий делитель):

$$\frac{W dT - T d'W}{T^2} = \frac{\bar{Q} dT}{T^2}; \quad -\frac{d}{dT} \left(\frac{W}{T} \right) = \frac{\bar{Q} dT}{T^2}.$$

Если сравнить последнее выражение с

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\bar{Q}}{RT^2},$$

то получим:

$$R d \ln K = -d \left(\frac{W}{T} \right).$$

Поэтому, используя выражения (10,4) и (10,5) получим:

$$W = \bar{Q}_0 - aT \ln T - bT^2 - \frac{c}{2} T^3 - \dots - CRT. \quad (10,6)$$

Пользуясь уравнениями (10,5) и (10,6), можно определить меру химического сродства при любой температуре, но лишь при том условии, если известна константа интегрирования C .

Постоянная интегрирования может быть определена экспериментальным путем. Для этого необходимо определить из опыта константу равновесия при какой-либо температуре и затем по уравнению (10,4) найти постоянную C . Тогда максимальная работа определится по уравнению (10,6).

Однако экспериментальные определения химического равновесия довольно затруднительны. Поэтому теоретическое решение этого вопроса имело бы громадное значение, так как оно позволило бы теоретически, не прибегая к опыту, определить меру химического сродства W при любой температуре.

Как показывает теоретический анализ, только в двух случаях можно обойтись в определении W без эксперимента: во-первых, при $W_0 = \bar{Q}_0$ (см. уравнение 10,6) и, во-вторых, при $\frac{d'W}{dT} = 0$, т. е., когда максимальная работа не зависит от температуры.

Действительно, когда

$$\frac{d'W}{dT} = 0,$$

то из равенства

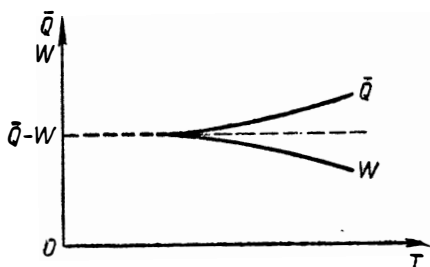
$$W = \bar{Q} + T \frac{d'W}{dT} \quad (10,7)$$

получим:

$$W = \bar{Q}.$$

Итак, только в этих двух случаях можно определить теоретически W как меру химического сродства, во всех же других случаях, когда $W \neq \bar{Q}$, химическое сродство не может быть определено теоретически вследствие невозможности определения константы интегрирования. Таким образом, с помощью только первого и второго начал термодинамики нельзя теоретически решить до кон-

Рис. 54. Зависимости максимальной работы W и теплового эффекта реакции $\bar{Q}$ от температуры T вблизи абсолютного нуля.



да задачу определения химического сродства. Следовательно, решение этой задачи требует введения дополнительных условий, не вытекающих из первого и второго начал термодинамики. Тепловая теорема Нернста и является таким дополнением.

Основываясь на опытных фактах, Нернст положил, что для конденсированных систем

$$\lim \left(\frac{d'W}{dT} \right)_{T=0} = \lim \left(\frac{d'\bar{Q}}{dT} \right)_{T=0}. \quad (10,8)$$

Действительно, если, по опытным данным, при низких температурах свойства тел почти не зависят от температуры, то кривые $\bar{Q}$ и W около $T=0$ должны быть горизонтальными, а касательные к кривым $\bar{Q}$ и W при температурах, близких к нулю, должны идти параллельно оси T (рис. 54).

Математически это означает, что производные $\frac{d'W}{dT}$ и $\frac{d'\bar{Q}}{dT}$ вблизи $T=0$ должны быть равны нулю, т. е.

$$\lim \left(\frac{d'W}{dT} \right)_{T=0} = \lim \left(\frac{d'\bar{Q}}{dT} \right)_{T=0} = 0. \quad (10,8')$$

Соотношения (10,8) дают нам недостающее дополнительное условие для определения константы интегрирования C , входящей в формулу для определения химического сродства W .

Действительно,

$$W = \bar{Q}_0 - aT \ln T - bT^2 - \frac{c}{2} T^3 - \dots - CRT, \quad (10,9)$$

откуда

$$\frac{d'W}{dT} = -a \ln T - a - 2bT - \frac{3}{2} cT^2 - \dots - CR.$$

При $T=0$

$$\frac{d'W}{dT} = -a - CR.$$

Но согласно тепловой теореме при $T=0$ $\frac{d'W}{dT} = 0$.

Поэтому

$$-a - CR = 0.$$

Величину коэффициента a можно определить из тепловой теоремы:

$$\bar{Q} = \bar{Q}_0 + aT + bT^2 + cT^2 + \dots,$$

$$\left(\frac{d'\bar{Q}}{dT}\right)_{T=0} = a.$$

Но так как

$$\left(\frac{d'\bar{Q}}{dT}\right)_{T=0} = 0,$$

$$a = 0.$$

Следовательно, C также равно нулю ($C=0$). Окончательно выражение для W имеет вид:

$$W = \bar{Q}_0 - bT^2 - \frac{c}{2}T^3 - \dots \quad (10,10)$$

Таким образом, с помощью теоремы Нернста возможно определить постоянную интегрирования в выражении для W и, следовательно, возможно определить максимальную работу W чисто теоретическим путем.

§² Расширенная формулировка теоремы Нернста. Третье начало термодинамики
Теорема Нернста дает условия:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial W_v}{\partial T}\right)_v = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = 0,$$

но

$$W = F_1 - F_2,$$

поэтому

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_v \right] = 0. \quad (10,11)$$

Но известно, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S.$$

Тогда

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S_2 - S_1] = 0, \quad (10,12)$$

т. е. в области абсолютного нуля процессы проходят без изменения энтропии. Между тем, как известно, все процессы, идущие с теплопередачей, сопровождаются изменением энтропии.

Если же $S_0 = \text{const}$, это означает, что в рассматриваемых процессах отсутствует теплопередача. Следовательно, при $T=0$ система не передает больше теплоту, т. е. она не «остывает».

Сказанное позволяет сформулировать следующее положение:

Нельзя достигнуть абсолютного нуля отнятием от тела теплоты при помощи конечных действительных процессов.

Иначе говоря,

нельзя создать машину, способную отнять всю теплоту от тела, т. е. охладить его до абсолютного нуля.

Соотношение (10,12) может быть получено при $S = \text{const}$ или при $S_0 = 0$. Последнее предположение более вероятно — оно отвечает отсутствию тепловых движений при $T=0$.

Планк предположил, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0, \quad (10,13)$$

т. е.

при абсолютном нуле энтропия равна нулю.

В такой расширенной формулировке тепловая теорема позволяет вычислить абсолютное значение энтропии и свести задачу определения энтропии к определению температурной зависимости теплоемкости. На самом деле, повышая изобарно ($dp=0$) температуру тела от 0°K до T , получаем:

$$S = \int_0^T \frac{c_p dT}{T},$$

так как

$$S_0 = 0.$$

Аналогично

$$S = \int_0^T \frac{c_V dT}{T}.$$

Таким образом, если из эксперимента известна c_p или c_V как функция температуры, то этого достаточно для определения абсолютного значения энтропии и ее температурной зависимости.

§3 Свойства тел вблизи абсолютного нуля

Изучение свойств вещества вблизи абсолютного нуля представляет большой интерес для науки и техники.

Многие свойства вещества, завуалированные при комнатных температурах тепловыми явлениями (например, тепловыми шумами), при понижении температуры начинают все более и более проявляться, позволяя в чистом виде изучать закономерности и связи, присущие данному веществу. Исследование в области низких температур позволило открыть много новых явлений природы, таких, например, как сверхтекучесть гелия и сверхпроводимость металлов.

При низких температурах резко меняются свойства материалов. Одни металлы при низких температурах повышают свою прочность, становятся пластичными, другие становятся хрупкими, как стекло.

Изучение физико-химических свойств при низких температурах позволит в будущем создать новые вещества с заранее заданными свойствами. Все это весьма ценно для конструирования и создания космических кораблей, станций и приборов.

Известно, что при радиолокационных исследованиях космических тел принимаемый радиосигнал весьма мал и его трудно выделить из различных шумов. Созданные недавно советскими учеными молекулярные генераторы и усилители работают при весьма низких температурах и поэтому обладают очень низким уровнем шума.

Низкотемпературные электрические и магнитные свойства металлов, полупроводников и диэлектриков по-

зволяют разработать принципиально новые радиотехнические устройства микроскопических размеров.

Сверхнизкие температуры используются для создания вакуума, необходимого, например, для работы гигантских ускорителей ядерных частиц.

Посмотрим, что дает термодинамика в изучении свойств вещества при низких температурах.

Значение $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ при абсолютном нуле.

В простейшем случае для изотермического процесса:

$$dF = -p dV; F = \int_{V_2}^{V_1} p dV.$$

Продифференцируем это выражение по T при $V = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \int_{V_2}^{V_1} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV.$$

Но, если $T = 0$, то по теореме Нернста

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = 0.$$

Следовательно,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0, \quad (10,14)$$

т. е.

вблизи абсолютного нуля изменение температуры тела при постоянном объеме не вызывает изменения давления.

Значение $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ при абсолютном нуле.

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T,$$

Так как производная $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ имеет конечное значение при $T=0$, если

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0, \text{ то и } \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0, \quad (10,15)$$

т. е.

вблизи абсолютного нуля конденсированные тела при постоянном давлении в результате изменения температуры не меняют объем.

Значение теплоемкости при абсолютном нуле.

$$c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

но при $T=0$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0,$$

тогда

$$c_p - c_v = 0,$$

а так как по теореме Нернста

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 0,$$

т. е.

$$c_v = 0,$$

то

$$c_p = 0.$$

Следовательно,

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_p = \lim_{T \rightarrow 0} c_v = 0. \quad (10,16)$$

Свойства твердого тела вблизи абсолютного нуля. В общем случае всякая элементарная работа может быть представлена выражением:

$$d'W = Y dx,$$

где Y — обобщенная сила, x — переменная, которая изменяется под влиянием этой обобщенной силы.

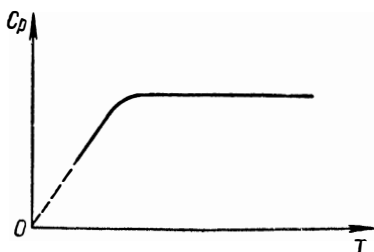


Рис. 55. Зависимость c_p от температуры вблизи абсолютного нуля.

Полная работа запишется в виде:

$$W = \int_{x_1}^{x_2} Y dx.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_x = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_x dx.$$

Но так как при $T=0$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_x = 0,$$

то

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{x, T=0} = 0, \quad (10,17)$$

т. е.

при абсолютном нуле и вблизи него ряд свойств твердых тел перестает зависеть от температуры.

В заключение отметим, что существенное ограничение третьего начала термодинамики состоит в том, что оно применимо только для простых кристаллических тел. Однако имеется много путей и методов* для определения с помощью третьего начала термодинамики абсолютных значений параметров сложных систем.

§⁴ Получение низких температур

Еще в прошлом веке были созданы оптимальные установки, позволившие впервые получить жидкий воздух,

. Далее были получены в жидком состоянии аргон, неон, водород и даже гелий, температура сжижения которого при атмосферном давлении выше абсолютного нуля всего на 4,2 градуса.

В дальнейшем, понизив давление паров над жидким гелием, удалось понизить температуру еще на три с лишним градуса. Для целей получения низких температур в этих случаях использовалось понижение температуры ниже T_K , и сжатие газов, испарение жидкостей (каскадный метод), дросселирование и расширение сжатого газа с совершением внешней работы.

* См.: В. И. Киреев, Физическая химия, Химиздат, 1951.

Принципиальные основы перечисленных методов изложены нами в 1-й и 7-й главах этого учебника.

Для достижения более низких температур были использованы новые методы охлаждения — методы адиабатического и ядерного размагничивания. Известно, что магнитные моменты атомов и атомных ядер ориентируются в одну сторону сильным магнитным полем. При выключении поля магнитные моменты дезориентируются под действием тепловых колебаний, поглощая теплоту у тела.

Как мы видели выше, теплоемкость вблизи абсолютного нуля весьма мала, поэтому температура тела при использовании этих методов сильно понижается.

Методами адиабатного и ядерного размагничивания в настоящее время достигнуты температуры порядка 10^{-5}°C .

Рассмотрим термодинамику процесса получения сверхнизких температур. Воспользуемся для этого тепловой функцией J , дифференциал которой для парамагнетика, помещенного в магнитное поле, будет равен:

$$dJ = T dS + V dp - M dH.$$

На основании (7,32) найдем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p, S} = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_{p, H} = -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p, H} \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p, H}}.$$

Но

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p, H} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{p, H} = \frac{c_{p, H}}{T}.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p, S} = -\frac{T}{c_{p, H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p, H}.$$

Для парамагнетика $M = \chi H$, где по закону Кюри

$$\chi = \frac{c}{T} \quad (c > 0).$$

Учитывая это, получим:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p, H} = H \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{p, H} = -\frac{Hc}{T^2}.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p, s} = \frac{cH}{c_{p, H}T} > 0.$$

Таким образом, при размагничивании ($dH < 0$) температура понижается ($dT < 0$). Так как при низких температурах по закону Дебая

$$c_{p, H} = \alpha T^4,$$

то

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p, s} \sim \frac{1}{T^4}.$$

Следовательно, при низких температурах ($T < 1^\circ \text{K}$) изменение температуры при размагничивании может быть очень большим.

§¹⁰ Задачи и упражнения

1*. Доказать, что теорема Нернста приводит к недостижимости температуры абсолютного нуля.

Доказательство. Рассмотрим цикл Карно при условии, что температура нагревателя $T_1 = T$ и температура холодильника $T_2 = 0$.

Согласно II началу термодинамики:

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \int_1^2 \frac{d'Q}{T} + \int_2^3 \frac{d'Q}{T} + \int_3^4 \frac{d'Q}{T} + \int_4^1 \frac{d'Q}{T} = 0,$$

или

$$\Delta S_{1,2} + \Delta S_{2,3} + \Delta S_{3,4} + \Delta S_{4,1} = 0,$$

но $\Delta S_{1,2} = \frac{Q}{T}$, $\Delta S_{2,3} = 0$ (адиабатический процесс); $\Delta S_{3,4} = 0$ (по теореме Нернста); $\Delta S_{4,1} = 0$ (адиабатический процесс). Следовательно, $\frac{Q}{T} = 0$, хотя $Q \neq 0$.

Это противоречие указывает на то, что спуститься на нулевую изотерму нельзя, т. е. абсолютный нуль недостижим.

2. Показать, что вблизи абсолютного нуля, т. е. при $T = 0$, поверхностное натяжение не зависит от температуры.

* Задачи 1 и 4 предложены автору И. П. Базаровым,

Указание. Следует воспользоваться соотношением (10,17)

3. Показать, что вблизи абсолютного нуля э. д. с. гальванического элемента не зависит от температуры.

Указание. Следует воспользоваться соотношением (10,16).

4. Как показывает опыт, при превращении ромбической серы в моноклиническую внутренняя энергия (тепловой эффект) меняется в зависимости от температуры по закону:

$$\bar{Q} = \bar{Q}_0 + bT^2 = 50,4 + 3,69 \cdot 10^{-4}T^2.$$

Определить температуру превращения серы ромбической в моноклиническую.

Решение. Согласно равенству (10,10)

$$W = \bar{Q}_0 - bT^2 + \dots$$

В точке превращения обе модификации серы находятся в равновесии:

$$F_1 = F_2; \quad W = F_1 - F_2 = 0.$$

Поэтому температуру превращения серы T_0 можно найти из условия:

$$W = \bar{Q}_0 - bT^2 = 50,4 - 3,69 \cdot 10^{-4}T_0^2 = 0.$$

Откуда $T_0 = 369,5^\circ \text{K}$ (экспериментально найденное значение $T_0 = 368,4^\circ \text{K}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. НЕРНСТ,
Теоретические и опытные основания нового теплового закона, Госиздат, М. — Л., 1929.

2. М. ПЛАНК,
Термодинамика, Госиздат, Л., 1925.

3. В. А. КИРЕЕВ,
Физическая химия, Химиздат, 1951.

4. А. В. РАКОВСКИЙ,
Курс физической химии, 1939.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Вероятность состояния 129

Вырождение степеней свободы 51

Давление внутреннее 17

— излучения, термодинамическое доказательство 142, 143

— критическое 23

— поверхностное (давление Лапласа) 166

—, понятие 10

Двигатель воздушно-реактивный прямоточный 82

— — —, график 83

— — —, коэффициент полезного действия 83

— — —, схема 82

— — пульсирующий 83

— — —, график 84

— — —, коэффициент полезного действия 84

Жидкость перегретая 19

Закон Бойля—Мариотта 8

— Гей-Люссака 9

— Дебая 239

— действующих масс 194

— Кирхгофа 141

— соответственных состояний 28

— сохранения и превращения материи и энергии 35

— Стефана—Больцмана 144

— (начало) термодинамики второй 5, 92, 93, 97, 118, 119, 128, 130

— — первый 5, 35, 44, 92

Закон термодинамики третий 5, 233, 237

Излучение равновесное 141

Изотерма критическая 21, 23

Количество теплоты 40

Компонента 181

Коэффициент давления термический 15

— объемного расширения 14

— — — в критической точке 215

— — — при фазовых переходах второго рода 212

— — — — — первого рода 211

— сжатия изотермический 15, 19, 29

— — — в критической точке 215

— — — при фазовых переходах второго рода 212

— — — — — первого рода 211

— сжимаемости 59

— стехиометрический 194

Модуль упругости адиабатический 59

— — изотермический 59

— — и скорость звука 60

Ноль абсолютный температуры 102

Область критическая 26, 217

Объем критический 23, 25

— удельный 10, 59

Опалесценция 26

Пар перегретый 19

Парадокс Гиббса 191

Параметр макроскопический 12

— микроскопический 12

— термодинамический 6

— — внешний 6

— — внутренний 6

Переменная приведенная 21

Переход фазовый второго рода 211, 213, 214

— — первого рода 207, 209

Подобие термодинамическое 28

Показатель политропы 56, 57

Поправка к давлению в уравнении Ван-дер-Ваальса 17

— — объему в уравнении Ван-дер-Ваальса 17

Постоянная Больцмана 51

— Планка 51

Постулат Планка 148

Потенциал Гиббса 154, 158

— — при фазовых переходах второго рода 211

— — — — — первого рода 209

— химический 156

Правило фаз Гиббса 186

Процесс адиабатический 53

— изобарический 51

— изотермический 52

— изохорический 52

— квазиравновесный (квазистатический) 42

— необратимый 43

— неравновесный 13

— политропический 55

— —, изменение температуры 57

Процес равновесный 12

— термодинамический 12

Работа замкнутого цикла 66

— — — полезная 67

— по перенесению заряда в электрическом поле 36

— по поднятию тела 36

— силы поверхностного натяжения 36

—, совершаемая газом 37

— элементарная 36

Равновесие динамическое 11

— термодинамическое 12

Раствор 196

— идеальный 198

— истинный 197

— разбавленный 198

Связь между теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объеме 48

Система гетерогенная 180

— —, условия равновесия 183, 184

— — гомогенная 180

— —, условия равновесия 188, 189

— — макроскопическая 6

— — термодинамическая 11

— — полностью изолированная 11

— — частично изолированная 11

Скорость потока критическая 172

Смесь 196

Соотношение взаимности 157

Сопло Лаваля 172

Состояние вещества критическое 23, 215

— соответственное 28

Степень повышения давления 81

— предварительного расширения 78

— сжатия 76

Суспензия 180

Тело абсолютно черное 141

— рабочее 68

Температура абсолютная 8, 102

—, измерение 7, 9

— (точка) инверсии 170

— исчезновения мениска 26

— критическая 23

— —, метод определения 24

—, понятие 7

— смещения критическая 197

— — — верхняя 197, 198

— — — нижняя 197, 198

— термодинамическая 100, 102

— фазового перехода первого рода 208

Теорема Карно 94

— Нернста 231, 232, 233

Теплоемкость вещества удельная 40

— при постоянном давлении 40

— — —, зависимость от температуры в критической области 223

— — —, значение при абсолютном нуле 236

— — —, значение при изобарическом процессе 52

— — —, — — фазовых переходах первого рода 211

— — — —, изменение при фазовых переходах второго рода 212, 217

— — — —, определение в критической области 221

— — — — объеме 40

— — — —, зависимость от температуры в критической области 223

— — — —, значение при абсолютном нуле 236

— — — —, — — — — изохорическом процессе 52

— — — —, определение в критической области 220

— политропического процесса 56

Теплообмен 39

Теплота образования поверхности скрытая 108

— приведенная 113

Термодинамика, метод 5

—, предмет 5

Термостат 41

Точка кипения абсолютная 24

— критическая 23

Уравнение Гельмгольца 112

— Гиббса—Гельмгольца 162

— изобары реакции 204

— изохоры реакции 204

— Клайперона—Клаузиуса 103, 104, 106, 157, 209

— Клаузиуса 20

— кривой равновесия дифференциальное 210

— Майера 49

— максимальной работы 162

— политропы 56

— Пуассона 56

— состояния 14

— — Бергло 21, 22

— — Ван-дер-Ваальса 17, 20

— — — —, графическое изображение изотерм 18

— — идеального газа 9

— — Камерлинг—Оннеса 22

— — Клайперона—Менделеева 9

— — — — — для одного грамма 15

— — — — —, критерий применимости 16

— — — — критической области 219

— — Майера и Боголюбова 22

— — приведенное 27, 28

— термодинамики основное 119

Уравнения Эренфеста 213

Фаза 181

Флуктуация плотности 26

Формула Планка 149

Функция состояния 6

— термодинамическая 151

— —, внутренняя энергия 152

— —, свободная энергия 153

— —, термодинамический потенциал Гиббса 154

— —, энтальпия (тепловая функция) 154

Цикл двигателя внутреннего сгорания идеальный 73

— Дизеля (с подводом теплоты при постоянном давлении) 74

— —, график 80

— —, коэффициент полезного действия 79

— —, схема работы двигателя 77

— замкнутый 66

— Карно 68

— —, коэффициент полезного действия 70

— — с идеальным газом 70

— — — — —, коэффициент полезного действия 72

— обратный 67

— Отто (с подводом теплоты при постоянном объеме) 73

— —, график 75

— —, коэффициент полезного действия 76

— —, схема работы двигателя 74

— прямой 67

— Тринклера (со смешанным подводом теплоты) 74

— —, график 80

— —, коэффициент полезного действия 81

— —, схема работы двигателя 79

Число степеней свободы 6, 186

Шкала абсолютных температур 8

— — — газовая 9

— температур абсолютная термодинамическая 100, 101

Эмульсия 180

Энергия внутренняя при фазовых переходах первого рода 208

— свободная 153, 158, 160, 161

— — и максимальная работа 161

— связанная 161

— системы внутренняя 38, 39

— — полная 38

Энтропия 117

— адиабатического процесса 123

— и вероятность состояния 130

— — закон соответственных состояний 122, 123

— — равновесие системы 126

— идеального газа 121

— изотермического обратимого процесса 119, 120

— при фазовых переходах первого рода 207

Эффект Джоуля — Томпсона 168, 169

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Предисловие 3	
	Литература 4	
	Введение 5	
Глава первая.	Уравнения состояния	14
	§ 1. Уравнение состояния идеального газа 15	
	§ 2. Уравнение состояния реальных газов 16	
	§ 3. Критическое состояние вещества 23	
	§ 4. Принцип термодинамического подобия 27	
	Задачи и упражнения 30	
Глава вторая.	Первое начало термодинамики	35
	§ 1. Понятие элементарной работы 36	
	§ 2. Условие полного дифференциала 37	
	§ 3. Внутренняя энергия как функция состояния 38	
	§ 4. Количество теплоты и теплоемкость. Термостат 39	
	§ 5. Обратимые и необратимые процессы 42	
	§ 6. Аналитическая формулировка первого начала термодинамики 44	
	§ 7. Методологическое значение первого начала термодинамики — закона сохранения и превращения энергии 45	
	§ 8. Связь между теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объеме 47	
	§ 9. Применение первого начала термодинамики к некоторым термодинамическим процессам 51	
	§ 10. Установление связи между адиабатическим и изотермическим модулями упругости и скоростью звука 58	
	Задачи и упражнения 60	
Глава третья.	Круговые процессы или циклы. Цикл Карно. Идеальные циклы тепловых двигателей	66
	§ 1. Круговые процессы 66	
	§ 2. Цикл Карно с идеальным газом 70	
	§ 3. Идеальные циклы двигателей внутреннего сгорания 72	
	§ 4. Идеальные циклы воздушно-реактивных двигателей 81	
	Задачи и упражнения 85	
Глава четвертая.	Второе начало термодинамики	92
	§ 1. Некоторые эквивалентные формулировки второго начала термодинамики 93	
	§ 2. Теорема Карно 94	
	§ 3. Абсолютная термодинамическая шкала температур 98	
	§ 4. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса 103	

- § 5. Зависимость поверхностного натяжения от температуры 106
- Задачи и упражнения 108

Глава пятая. Энтропия 113

- § 1. Второе начало термодинамики для случая большого числа нагревателей и холодильников 113
- § 2. Энтропия 117
- § 3. Энтропия адиабатических процессов 123
- § 4. Статистический характер второго начала термодинамики 126
- § 5. Энтропия и вероятность 128
- § 6. О так называемой «тепловой смерти» вселенной 130
- Задачи и упражнения 132

Глава шестая. Термодинамика и проблема излучения 141

- § 1. Закон Кирхгофа 141
- § 2. Давление излучения 142
- § 3. Закон Стефана — Больцмана 143
- § 4. Закон Вина 144
- § 5. Формула излучения Планка 147
- Задачи и упражнения 149

Глава седьмая. Термодинамические функции 151

- § 1. Внутренняя энергия как термодинамическая функция 152
- § 2. Свободная энергия 153
- § 3. Тепловая функция или энтальпия 154
- § 4. Термодинамический потенциал Гиббса 154
- § 5. Химический потенциал 156
- § 6. Соотношения взаимности 157
- § 7. Физический смысл понятия свободной энергии 159
- § 8. Свободная энергия и максимальная работа. Уравнение Гиббса — Гельмгольца 161
- § 9. Электродвижущая сила гальванического элемента 163
- § 10. Свободная энергия равновесных систем 165
- § 11. Тепловая функция. Эффект Джоуля — Томсона 167
- § 12. Сопло Лаваля 170
- Задачи и упражнения 173

Глава восьмая. Учение о термодинамическом равновесии в сложных системах 180

- § 1. Общие условия термодинамического равновесия гетерогенной системы 181
- § 2. Правило фаз Гиббса 185

- § 3. Общие условия равновесия в гомогенной системе 188
- § 4. Внутренняя энергия и энтропия смеси идеальных газов. Закон действующих масс 189
- § 5. Растворы и смеси. Условия равновесия разбавленных и идеальных растворов, 196
Задачи и упражнения 199

Глава девятая. Фазовые переходы первого и второго рода. Критические явления **207**

- § 1. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса 207
- § 2. Фазовые переходы второго рода. Уравнение Эренфеста 211
- § 3. Критическое состояние вещества. Критическая область 215
- § 4. Уравнение состояния критической области 217
- § 5. Теплоемкость в критической области 220
Задачи и упражнения 223

Глава десятая. Тепловая теорема Нернста. Третье начало термодинамики **228**

- § 1. История вопроса. Теорема Нернста 228
- § 2. Расширенная формулировка теоремы Нернста. Третье начало термодинамики 232
- § 3. Свойства тел вблизи абсолютного нуля 234
- § 4. Получение низких температур 237
Задачи и упражнения 239

Предметный указатель **241**

Василий Федорович Ноздрев

КУРС ТЕРМОДИНАМИКИ

Редактор В. Л. Климонтович.

Художник Л. В. Лысенко.

Художественный редактор Б. А. Мокин.

Технический редактор В. В. Новоселова.

Корректор М. В. Голубева.

Сдано в набор 30/XII 1966 г. Подписано к печати 16/VI 1967 г.
84×108¹/₃₂. Типографская № 2. Печ. л. 13,02 (7,75).
Уч.-изд. л. 10,99. Тираж 40 000 экз. А04836. Зак. 569.

Издательство «Просвещение» Комитета по печати при Совете
Министров РСФСР. Москва, 3-й проезд Марьиной роши, 41.

Ленинградская типография № 2 имени Евгении
Соколовой Главполиграфпрома Комитета по печати при
Совете Министров СССР. Измайловский проспект, 29.

Цена без переплета 31 коп., переплет 10 коп.

41к.

15