

Уважаемые студенты!

Перед Вами курс лекций по физике для студентов ГУАП.

Авторы надеются, что это учебное пособие будет Вам полезно при подготовке к экзамену. Однако не рассчитывайте только на него. Каждый лектор рассказывает одно и то же по-разному. Не забывайте про конспект, который Вы вели в течение семестра. Возможно, что Ваш лектор читал что-то иначе. Каких-то вопросов, прочитанных Вашим лектором, Вы здесь, возможно, не найдете.

Всем Вам желаем отличных оценок на экзамене.  
Надеемся, что это пособие поможет Вам.

Коваленко Иван Иванович  
Лавровская Наталья Павловна

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
АЭРОКОСМИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

---

И. И. Коваленко, Н. П. Лавровская

Часть 2

**ТЕРМОДИНАМИКА  
И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА**

УДК 535.13(075.8)  
ББК 22.343  
К56

Рецензенты:  
доктор физико-математических наук,  
член-корреспондент Российской академии естественных наук *Н. Р. Галль*;  
доктор физико-математических наук *С. П. Помяткин*

Утверждено  
редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия

Протокол № 11 от 19 декабря 2019 г.

**Коваленко, И. И.**

**К56** Курс физики: учеб. пособие: в 6 ч. Ч. 2: Термодинамика и молекулярная физика / И. И. Коваленко, Н. П. Лавровская. – СПб.: ГУАП, 2019. – 79 с.

ISBN 978-5-8088-1438-7

Приведен теоретический материал по курсу «Физики». Главное внимание уделено разъяснению сути физических законов и их осмысленному применению.

Во второй части представлен раздел «Термодинамика и молекулярная физика», изучаемый студентами технических направлений в I семестре. Объем пособия рассчитан на изучение дисциплины в течение трех-четырех семестров.

Предназначено для студентов и преподавателей вузов всех технических направлений и специальностей. Соответствует рабочим программам по дисциплине «Физика» в рамках ФГОС3++.

УДК 535.13(075.8)  
ББК 22.343

ISBN 978-5-8088-1438-7

© Санкт-Петербургский государственный  
университет аэрокосмического  
приборостроения, 2019

# 1. ДИНАМИЧЕСКИЙ, СТАТИСТИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ СИСТЕМ. ПРЕДМЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Поведение системы, состоящей из большого числа взаимодействующих частиц (объектов), можно описать в рамках концепции механического детерминизма. Этот метод основан на решении *основной задачи динамики*.

Если известны положения и скорости всех частиц в начальный момент времени (три координаты  $x_{oi}$ ,  $y_{oi}$ ,  $z_{oi}$  и три проекции скорости  $v_{oxi}$ ,  $v_{oyi}$ ,  $v_{ози}$  для каждой частицы) и законы взаимодействия  $\vec{F}_{ik} = \vec{F}(\vec{r}_{ik})$  каждой частицы с каждой, то, решая обратную задачу динамики, можно найти закон движения каждой частицы, т. е. ее положение в любой момент времени:  $x_i(t)$ ,  $y_i(t)$ ,  $z_i(t)$ . Процесс решения этой задачи математически очень сложен и трудоемок, но сейчас речь не об этом. Существенно, что решение всегда существует, и «природе оно известно». *Закон движения сразу всех частиц одновременно – это и есть механическое состояние системы, которое нас интересует.*

В механике мы можем рассчитывать состояние системы в режиме реального времени или даже делать прогноз заранее, заблаговременно. Сказанное относится в полной мере к расчетам астрономических явлений (затмений, движений известных объектов). Такие прогнозы делаются на многие годы вперед. Сбываются они с точностью до секунд. Имеются в виду случаи, когда начальные положения и начальные скорости всех объектов было известны заранее. Даже в астрономии так бывает не всегда. Периодически в зоне внимания наблюдателей появляются новые, ранее не известные астероиды<sup>1</sup>, кометы<sup>2</sup> и метеориты<sup>3</sup>. Они изменяют движение

---

<sup>1</sup> Малые планеты Солнечной системы.

<sup>2</sup> Тела Солнечной системы, двигающиеся по очень вытянутым орбитам.

<sup>3</sup> Небесные тела, прилетевшие в Солнечную систему извне, падающие на поверхность планет.

наблюдаемых объектов, а иногда даже сталкиваются с ними. Это не ошибка в расчетах, это – следствие неполноты начальных данных. Мы не наблюдали этот метеорит и, следовательно, не могли рассчитать закон его движения.

Поговорим о неточностях в расчетах и прогнозах, поскольку они есть всегда. Возникают они по следующим причинам:

1) неточности начальных координат и начальных скоростей (возможно, что не для всех объектов, а только для некоторых);

2) приближенность известных нам законов взаимодействия  $\vec{F}(\vec{r}_{ik})$ ;

3) приближенность математических методов решения поставленных задач.

Все эти причины приводят к тому, что прогноз расходится с реальностью, и чем дальше от начального момента времени, тем это расхождение больше. В таком случае проводят коррекцию, т. е. снова определяют положение всех тел, снова решают ту же задачу и делают новый прогноз. Коррекция имеющихся данных и сделанных прогнозов – это нормальная, даже обязательная практика. Процедура, описанная выше, есть воплощение *концепции механического детерминизма*.

Динамический подход трудно применить для молекулярных систем. Причин несколько, и они следующие:

1) имеем дело с микрообъектами, даже, скорее, с нанообъектами;

2) невозможно собрать начальные условия для системы с огромным числом объектов  $10^{20}$ – $10^{25}$ ;

3) законы взаимодействия атомов и молекул известны лишь приблизительно.

Сказанное выше говорит о том, что возможно лишь моделирование поведения системы, но не реальное наблюдение.

Отметим также, что расчеты в режиме реального времени возможны лишь для ограниченного числа частиц (порядка нескольких тысяч). Использование в будущем новых вычислительных машин здесь ничего не изменит. Для корректной обработки данных о поведении  $10^{20}$ – $10^{25}$  объектов требуется не меньшее (на самом деле, существенно большее) число электронов, создающих токи в электронной вычислительной машине. Такого числа свободных электронов в материале, из которого сделан процессор, нет и быть не может.

Сказанное не отменяет концепцию детерминизма. Расчет возможен, но не в режиме реального времени.

Последнее, что следует отметить: если бы даже результаты были получены, то они оказались бы бесполезными по следующим причинам:

– результатами не успеть воспользоваться. Они актуальны в течение примерно одной наносекунды, потом состояние системы сильно меняется;

– непонятно, как их использовать в рамках динамического описания молекулярных систем.

В *статистическом описании* молекулярных систем используются усредненные величины, которые характеризуют не отдельные молекулы, а всю систему частиц в целом. Эти величины получаются с привлечением известных законов, молекулярных представлений, а также некоторых экспериментальных данных. Иногда статистические данные для ограниченного числа частиц получаются моделированием в рамках динамического подхода.

В рамках *термодинамического описания* молекулярные системы рассматриваются как макроскопические тела, не имеющие микроструктуры.

**Термодинамика** – теория тепловых явлений, основанная на установленных экспериментально основных законах (Началах термодинамики). В термодинамике не рассматривается внутренняя атомно-молекулярная структура изучаемых систем.

*Термодинамическая система* – любое макроскопическое тело или система тел. Система замкнутая (изолированная), если она не взаимодействует с внешними телами. Состояние термодинамической системы задается *термодинамическими параметрами*.

Макроскопические параметры делятся на *внешние* (задаваемые условием эксперимента) и *внутренние* (определяемые свойствами системы). Давление и объем, в зависимости от постановки эксперимента, могут быть как внутренними, так и внешними параметрами.

Внутренние параметры бывают *интенсивными* и *экстенсивными*. Интенсивные параметры определяются числом частиц в единице объема (давление, плотность, температура). Экстенсивные, или аддитивные, параметры зависят от полного числа частиц или от количества вещества (энергия всей системы, масса, магнитный момент и т. д.).

Величины, не зависящие от «истории» системы и зависящие только от ее состояния в данный момент, называются *функциями состояния*.

Состояние термодинамической системы называется *равновесным*, если значения параметров не меняются со временем. В *стационарном* состоянии открытой системы параметры тоже не меняются со временем, но это обусловлено особенностью внешних протекающих процессов.

Термодинамические системы делятся на *гомогенные* и *гетерогенные*. Гомогенные состоят из одной *фазы*, гетерогенные – из двух или нескольких. Компоненты – это химически индивидуальные вещества, которые могут быть выделены из системы. Например: воздух является многокомпонентной однофазной системой, а смесь воды со льдом – однокомпонентной двухфазной.

**Нулевое начало термодинамики:** *замкнутая термодинамическая система стремится к равновесному состоянию. Этот процесс называется релаксацией.*

## 2. ТЕМПЕРАТУРА

Понятие температуры пришло в физику из субъективных ощущений тепла и холода. Ощущения сами по себе не являются физической величиной именно потому, что они субъективны. Поставим перед собой три сосуда с водой: один – с очень горячей, второй – с очень холодной, а третий между ними – с теплой. Подержав некоторое время одну руку в горячей воде, а вторую в холодной, одновременно перенесем их в сосуд с теплой. При этом теплая вода, по нашим ощущениям, станет для одной руки горячей и одновременно для другой руки – холодной. Кроме того, ощущения определяют не температуру, а теплоту, которая зависит от теплоемкости и теплопроводности предметов. Металлические предметы воспринимаются существенно более горячими, чем деревянные. Можно без проблем сесть на очень горячую деревянную скамейку, но если в ней окажется гвоздь, то будет ожог.

Понятие температуры нужно ввести объективно. Первый объективный критерий – тепловое или термодинамическое равновесие. Если система неравновесна, то в ней нет температуры. Например, в центре комнаты термометр показывает  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , около батареи отопления –  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , около форточки –  $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; единой температуры в этой комнате нет, поскольку в ней нет теплового равновесия. Всякая неравновесная замкнутая система релаксирует к равновесному состоянию. Этот процесс сопровождается макроскопическими проявлениями, которые можно наблюдать. Когда эти проявления закончатся, наступает равновесие.

Для того, чтобы корректно ввести понятие температуры, нужно использовать физические свойства, зависящие от нее. Чаще всего используют свойство расширения тел при нагревании. В бытовых термометрах в качестве рабочего тела используется ртуть или покрашенный спирт. Очень важный момент – градуировка шкалы. Сначала на шкалу наносят две реперные точки; на шкалу Цельсия –  $0^{\circ}$  – температуру плавления льда и  $100^{\circ}$  – температуру кипения воды при нормальном атмосферном давлении. Сделав две отметки на шкале, делят получившийся между ними отрезок на 100 равных частей – градусов. При необходимости шкалу экстраполируют за пределы интервала  $0\text{--}100^{\circ}$ .

Если взять два термометра с различным рабочим веществом, то, вообще говоря, их показания будут совпадать только при  $0$  и  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При всех прочих температурах, в силу различной температурной зависимости расширения разных веществ, показания термометров



окажутся разными. Они совпадали бы, если бы тепловое расширение было линейной функцией температуры. Самой близкой к линейной является зависимость для газов; чем меньше молекулы, чем ближе газ к идеальному, тем лучше. Самый лучший газ – водород.

При использовании температурной шкалы Цельсия закон Гей – Люссака, известный из школьного курса «Физики», записывается в виде

$$V = V_0(1 + \alpha t), \quad (2.1)$$

где  $V_0$  – объем газа при  $0^\circ\text{C}$ ;  $\alpha$  – коэффициент объемного расширения, который для всех газов оказывается практически одинаковым:

$$\alpha = (1/273,15)^\circ\text{C}^{-1}.$$

Минимальное возможное значение температуры по шкале Цельсия оказывается равным  $-273,15^\circ\text{C}$ .

Абсолютная шкала температур, или шкала Кельвина, вводится так, чтобы минимальная температура равнялась нулю, а единицы измерения – Кельвин и градус Цельсия – были равны друг другу:

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

Температурные шкалы Цельсия и Кельвина можно сравнить с двумя линейками с одинаковыми единицами измерения – сантиметрами. Одна из них начинается с нуля, а на другой есть отрицательные значения.

### 3. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ. ДАВЛЕНИЕ. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

**Идеальный газ** – это система одинаковых материальных точек, не взаимодействующих друг с другом на расстоянии. Взаимодействия возможны лишь в момент контакта при ударе.

Иногда допускают существование жестко связанных пар или нескольких материальных точек (двухатомных и многоатомных молекул). В этом случае атомы внутри молекулы, разумеется, взаимодействуют друг с другом, но никаких взаимодействий молекулы с другими молекулами на расстоянии нет.

Идеальный газ является простейшей, но, разумеется, не единственной термодинамической системой. Для этой системы применимы как статистический, так и термодинамический методы описания.

Найдем давление идеального газа на стенку сосуда. Для этого сделаем ряд допущений, а после вывода формулы обсудим их правомерность.

1. Давление газа не зависит от формы сосуда.
2. Удар молекулы о стенку является абсолютно упругим.
3. Все молекулы имеют одинаковые по величине скорости.
4. Считаем, что молекулы движутся только вдоль координатных осей.

Приняв первое допущение, выберем сосуд в форме прямоугольного параллелепипеда с ребрами вдоль координатных осей, как показано на рис. 3.1. Сосуд наполним идеальным газом, состоящим из  $N$  молекул. Второе допущение означает, что выполняются законы сохранения импульса и механической энергии. В микромире это – обязательно, иное невозможно. Третье и четвертое допущения очень сомнительные.

Последнее допущение обозначает, что  $1/6$  часть молекул летит со скоростью  $v$  вдоль оси  $x$ ,  $1/6$  часть – в обратном направлении,  $1/6$  часть – вдоль оси  $y$ ,  $1/6$  часть – в обратном направлении, и, наконец,  $1/6$  часть – вдоль оси  $z$ ,  $1/6$  часть – в обратном направлении.

Рассмотрим удар молекулы о стенку, показанный на рис. 3.2. Движение молекулы происходит вдоль оси  $x$ , удар упругий, следовательно,

$$\vec{v}' = -\vec{v}.$$

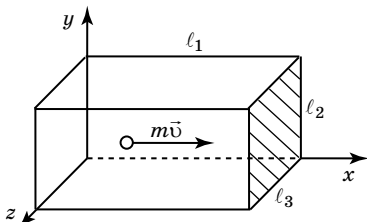


Рис. 3.1. Движение молекулы в сосуде

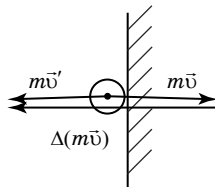


Рис. 3.2. Удар молекулы о стенку

Значит, изменение импульса молекулы при ударе о стенку равно

$$\Delta(m\vec{v}) = m\vec{v}' - m\vec{v} = -2m\vec{v}.$$

Модуль изменения импульса молекулы при ударе равен

$$\Delta(mv) = 2mv.$$

Импульс, полученный стенкой, равен изменению импульса молекулы при ударе. Найдем полный импульс, полученный стенкой  $\Delta P_{\text{ст}}$  за время пролета молекулы от левой стенки до правой:

$$\Delta t = \ell_1 / v.$$

За это время все молекулы, летящие слева направо, ударят по стенке. Всего произойдет  $N/6$  ударов.

$$\Delta P_{\text{ст}} = \frac{N}{6} 2mv = \frac{N}{3} mv,$$

где  $N$  – число молекул.

По второму закону Ньютона сила, действующая на тело, равна импульсу, полученному телом, деленному на время воздействия:

$$F = \frac{\Delta P_{\text{ст}}}{\Delta t} = \frac{Nm v}{3(\ell_1/v)} = \frac{N}{\ell_1} \frac{m v^2}{3}.$$

Давление на стенку  $p$  равно силе, деленной на площадь заштрихованной на рис. 3.1 стенки.

$$p = \frac{F}{S} = \frac{F}{\ell_2 \ell_3} = \frac{N}{\ell_1 \ell_2 \ell_3} \frac{m v^2}{3} = \frac{N}{V} \frac{m v^2}{3},$$

где  $m v^2$  – удвоенная кинетическая энергия молекулы;  $V$  – объем сосуда.

Число молекул в единице объема называется концентрацией –  $n$ :

$$n = N/V.$$

С учетом сказанного, переписываем полученную для давления формулу:

$$p = \frac{2}{3}nE_K. \quad (3.1)$$

Обсудим допущения, сделанные при выводе формулы.

1. Размеры сосуда  $l_1, l_2, l_3$  сначала превратились в объем  $V$ , который, в свою очередь, исчез из окончательной формулы. Сказанное означает, что допущение абсолютно справедливо. Давление идеального газа не зависит от формы сосуда.

2. В микромире нет сил трения и неупругих ударов; второе допущение абсолютно справедливо.

3. Если отказаться от третьего допущения, то кинетическую энергию в формуле (3.1) придется заменить средней кинетической энергией. Формула (3.1) примет вид

$$p = \frac{2}{3}n\langle E_K \rangle. \quad (3.2)$$

4. Если отказаться от последнего допущения, то возникнут косые удары, показанные на рис. 3.3. Число ударов о стенки увеличится, но импульс, переданный стенке при каждом таком ударе, будет меньше. В итоге, как показывает точный расчет, в формуле (3.2) ничего не изменится.

Выведенная формула связывает термодинамический параметр макросостояния идеального газа – *давление* – со средним значением кинетической энергии поступательного движения молекулы – статистическим параметром микросостояния. Поэтому она называется *основным уравнением молекулярно-кинетической теории газов*.

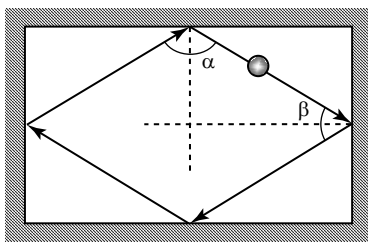


Рис. 3.3. Косые удары молекул

#### 4. ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА. ФУНКЦИЯ СОСТОЯНИЯ

**Параметрами состояния** называются величины, характеризующие газ как макроскопическое тело.

Уже введены два параметра состояния: *температура* –  $T$  и *давление* –  $p$ . Не требует особых пояснений третий параметр – *объем* газа  $V$ . Это объем сосуда, в котором находится газ. Например, объем воздуха в комнате – это геометрический объем комнаты, из которого исключен объем людей и мебели в этой комнате.

*Свойство идеального газа*: он занимает весь предоставленный объем. Газ не может занять половину баллона и оставить вторую половину пустой.

Следующий параметр состояний – *количество вещества* –  $\nu$ , измеряемое в молях:

$$\nu = \frac{m}{M}, \quad (4.1.1)$$

где  $m$  – масса вещества;  $M$  – его молярная масса. Еще одна формула для количества вещества:

$$\nu = \frac{N}{N_A}, \quad (4.1.2)$$

где  $N$  – число молекул газа; а  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – число Авогадро, т. е. число молекул в одном моле вещества.

Все названные параметры применимы для описания не только идеального, но и реального газа, но сейчас речь идет об идеальном газе. То, что названные величины являются параметрами состояния, обозначает, что изменение любой из них ведет к изменению макроскопического состояния газа. Обратное утверждение тоже верно: неизменность *всех* параметров обозначает неизменность самого состояния.

Кроме названных параметров, состояние идеального газа может описываться иными параметрами, например, *плотностью* ( $\rho = m/V$ ) и *концентрацией* ( $n = N/V$ ) и др.

Параметры состояния идеального газа не могут принимать любые значения, они связаны друг с другом уравнением состояния – уравнением Менделеева – Клапейрона:

$$\frac{pV}{\nu T} = R, \quad (4.2)$$

где  $R=8,314$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная. Написанное уравнение говорит о том, что из четырех параметров состояния три независимых и один – зависимый. По известным значениям трех параметров всегда можно найти значение четвертого.

Количество вещества может измениться, если в системе идет химическая реакция<sup>1</sup>, если в сосуде имеется утечка или если газ нагнетается в сосуд насосом. Обычно рассматриваются процессы с постоянным количеством вещества  $\nu$ . В таком случае уравнение Менделеева – Клапейрона превращается в уравнение Клапейрона:

$$\frac{PV}{T} = \text{const}, \quad (4.3)$$

или

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

При этом независимых параметров остается только два, третий может быть вычислен по известным значениям двух других. Следовательно, состояние газа можно обозначить на координатной плоскости  $(p, V)$ ,  $(p, T)$ , или  $(V, T)$ .

Равновесное состояние задается точкой, неравновесное состояние – некой «размазанной» фигурой. На рис. 4.1 точка 1 задает равновесное состояние газа, а «точка» 2 – неравновесное.

Процесс перехода газа из одного состояния в другое может протекать *равновесно* или *неравновесно*. Равновесное протекание процесса обозначает, что в любой промежуточной точке система находится в равновесии. Следовательно, равновесный процесс изображается линией. Неравновесный процесс изображается неким размытым «пояском». Линия 1–2 на рис. 4.2 задает равновесный процесс, «линия» 3–4 – неравновесный.

*Изопроцессами* называются такие термодинамические процессы, в которых остаются неизменными количество вещества  $\nu$  и еще один параметр состояния.

На рис. 4.3 приведены графики основных изопроцессов в координатах  $(p, V)$  изобарического –  $p = \text{const}$ , изохорического –  $V = \text{const}$  и изотермического –  $T = \text{const}$ .

*Функцией состояния* называется функция, зависящая только от параметров состояния. Она не зависит от термодинамического

---

<sup>1</sup> В идеальном газе не может быть никаких химических реакций, поскольку молекулы не взаимодействуют друг с другом.

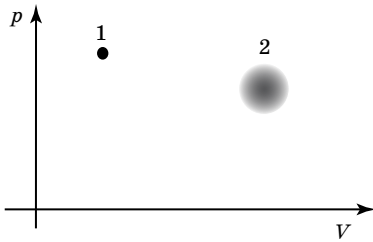


Рис. 4.1. Равновесное (1) и неравновесное (2) состояния идеального газа

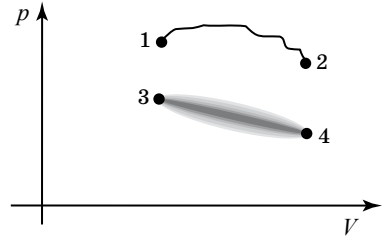


Рис. 4.2. Графики равновесного (1–2) и неравновесного (3–4) процессов

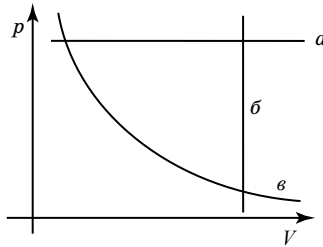


Рис. 4.3. Графики изопроцессов: а – изобарический,  $p = \text{const}$ ; б – изохорический,  $V = \text{const}$ ; в – изотермический,  $T = \text{const}$

процесса и от производных от параметров состояния по времени<sup>1</sup>. Сказанное означает, что дифференциал функции состояния является *полным дифференциалом*.

### Сведения из математики

Полным дифференциалом функции нескольких переменных  $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$  является величина  $df$ , которая выражается через дифференциалы независимых переменных  $dx_1, dx_2, dx_3, \dots, dx_N$  при помощи частных производных по ним:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \frac{\partial f}{\partial x_3} dx_3 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_N} dx_N. \quad (4.4)$$

<sup>1</sup> В механике аналогичными свойствами обладает потенциальная энергия. Она зависит от состояния системы и не зависит от процессов, которые привели систему в это состояние. В частности, она не зависит от скорости движения тел. В случае термодинамики скорость – это производная от термодинамического параметра по времени.

## 5. РАБОТА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Механическая работа совершается в случае, когда некая сила совершает перемещение тела. Рассмотрим перемещение поршня в цилиндре при *изобарическом* процессе, как это показано на рис. 5.1. На поршень с площадью  $S$  действует постоянная сила давления газа в цилиндре

$$F = pS.$$

При перемещении поршня на расстояние  $\Delta x$  газ совершает работу

$$A = F\Delta x = PS\Delta x = P\Delta V.$$

Произвольный газовый процесс можно заменить совокупностью большого числа изобарических процессов, как это показано на рис. 5.2.

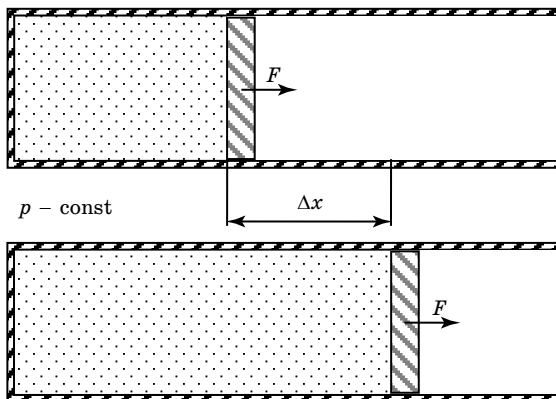


Рис. 5.1. Работа газа в изобарическом процессе

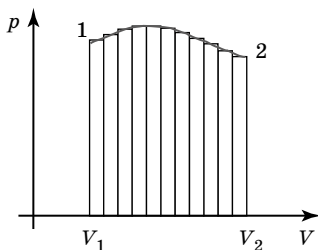


Рис. 5.2. Представление произвольного процесса набором изобарических процессов



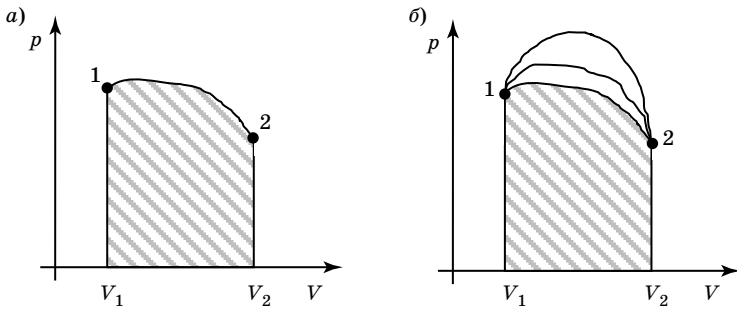


Рис. 5.3. Графическое представление работы. Пояснения даны в тексте

Работа в таком процессе равна сумме элементарных работ:  
 $\Delta A_i = p_i \Delta V_i$ .

$$A_{12} = \sum p_i \Delta V_i.$$

Если разбить отрезок  $[V_1, V_2]$  на бесконечно малые элементы  $dV$ , то элементарная работа на каждом из них будет равна

$$\delta A = p dV^1. \quad (5.1)$$

Работа газа в процессе 1–2 (рис. 5.2) будет равна интегралу

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (5.2)$$

Таким образом, работа газа численно равна площади криволинейной трапеции под графиком процесса в координатах  $(p, V)$ , как это показано на рис. 5.3, а.

Понятно, что точки 1 и 2 можно соединить разными линиями, площади под ними будут разными. Это видно на рис. 5.3, б. В различных термодинамических процессах между одними и теми же состояниями совершается разная работа. Таким образом, работа газа зависит от процесса и не является функцией состояния. Работа газа – *функция процесса*<sup>2</sup>.

Если в термодинамическом процессе объем газа увеличивается, работа газа положительна, если уменьшается – отрицательна. Рассмотрим круговой процесс, показанный на рис. 5.4, в котором объем меняется от  $V_1$  через  $V_2$  до  $V_3$ , а потом – через  $V_4$  снова до  $V_1$ .

<sup>1</sup> Символ  $d$  перед работой писать нельзя, так как это не полный дифференциал.

<sup>2</sup> Сказанное в равной мере относится к идеальному и реальному газу.

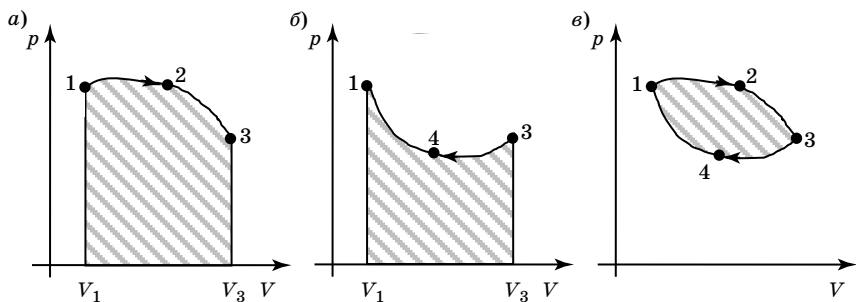


Рис. 5.4. Работа газа в круговом процессе. Пояснения даны в тексте

Работа  $A_{123}$  положительна, она равна площади криволинейной трапеции  $1-2-3-V_3-V_1$ . Работа  $A_{341}$  отрицательна, она, соответственно, равна площади трапеции  $3-4-1-V_1-V_3$  со знаком «минус». Работа  $A_{12341}$  в круговом процессе равна сумме работ  $A_{123} + A_{341}$ . Учитывая знаки работ, работа в круговом процессе равна разности площадей двух названных криволинейных трапеций, т. е. площади фигуры внутри графика процесса. Если процесс совершается по часовой стрелке, то работа в таком процессе положительна, если против часовой стрелки, то отрицательна.

### 5.1. Работа идеального газа в изобарическом процессе

Изобарический процесс  $p = \text{const}$  можно осуществить, нагревая или охлаждая вертикально расположенный цилиндр с газом, закрытый поршнем с массой  $m$  и площадью сечения  $S$ , как показано на рис. 5.5, а. Постоянная по величине сила тяжести поршня  $mg$  компенсируется тоже постоянной силой давления газа  $F = pS$ . График изобарического процесса приведен на рис. 5.5, б.

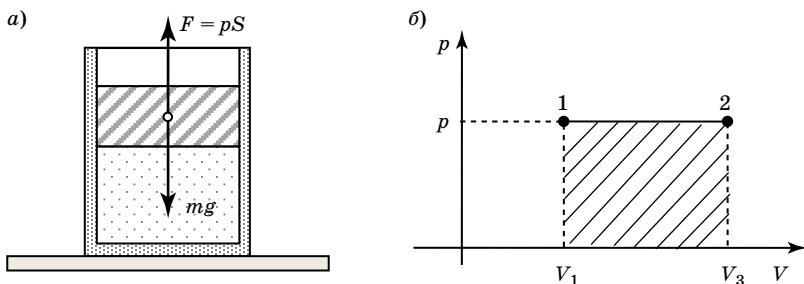


Рис. 5.5. Изобарический процесс (а); график изобарического процесса (б)

Работа в изобарическом процессе равна площади прямоугольника высотой  $p$  и шириной  $V_2 - V_1$ :

$$A = p(V_2 - V_1). \quad (5.3)$$

Воспользуемся уравнением Менделеева – Клапейрона (4.2) и получим еще одну формулу работы газа в изобарическом процессе:

$$A = P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1 = \nu RT_2 - \nu RT_1 = \nu R(T_2 - T_1);$$

$$\overbrace{pV = \nu RT}$$

$$A = \nu R(T_2 - T_1). \quad (5.4)$$

### 5.2. Работа идеального газа в изохорическом процессе

Изохорический процесс  $V = \text{const}$  можно осуществить, поместив газ в закрытый баллон и нагревая или охлаждая его, как это показано на рис. 5.6, а. График изохорического процесса показан на рис. 5.6, б. Площадь под графиком процесса 1–2 равна нулю. Значит, механическая работа газа в изохорическом процессе равна нулю:

$$A = 0. \quad (5.5)$$

Газ в цилиндре может совершить работу, только толкая поршень. Поскольку в этом процессе объем газа постоянен, поршень неподвижен, механическая работа не совершается.

### 5.3. Работа идеального газа в изотермическом процессе

Изотермический процесс  $T = \text{const}$  можно осуществить, поместив сосуд с газом в тепловой резервуар<sup>1</sup> и меняя давление и объем

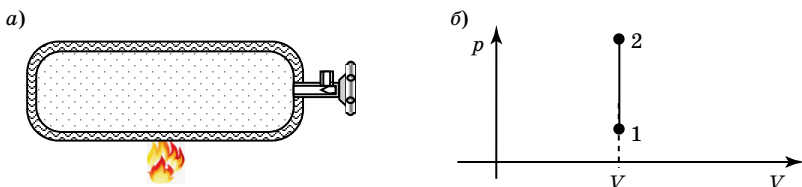
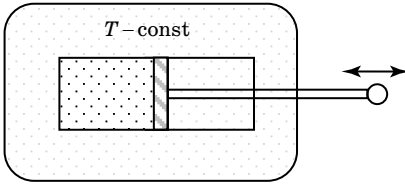


Рис. 5.6. Изохорический процесс (а); график изохорического процесса (б)

<sup>1</sup> Не путайте тепловой резервуар с термосом. Тепловой резервуар сохраняет неизменной температуру, а термос изолирует систему от утечек тепла наружу или внутрь.

а)



б)

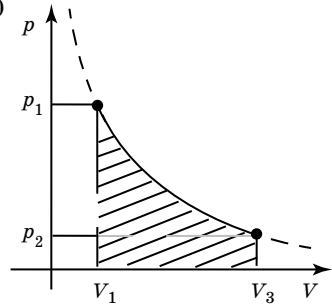


Рис. 5.7. Изотермический процесс (а); график изотермического процесса (б)

газа воздействием извне, как это показано на рис. 5.7, а. График изотермического процесса приведен на рис. 5.7, б.

$$T = \text{const}; \Rightarrow pV = \nu RT = \text{const}; \quad p = \frac{\nu RT}{V}.$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} d(\ln V) = \nu RT \ln V_2 - \nu RT \ln V_1 = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

$$A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5.6)$$

Поскольку в изотермическом процессе  $p_1 V_1 = p_2 V_2$ ,  $\Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$ ,

$$A = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (5.7)$$

## 6. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Запишем уравнение (4.2) и преобразуем его:

$$pV = \frac{N}{N_A} RT = N \frac{R}{N_A} T.$$

Введем обозначения – постоянную Больцмана<sup>1</sup>:

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

и концентрацию, т. е. число частиц в единице объема  $n = N/V$ . Уравнение Менделеева – Клапейрона преобразуется к виду:

$$p = nkT. \quad (6.1)$$

Получившееся уравнение тоже является уравнением состояния идеального газа, записанным в других параметрах состояния:  $p$ ,  $n$ ,  $T$ .

Воспользуемся полученной ранее формулой (3.2) для давления идеального газа и сравним ее с формулой (6.1):

$$nkT = \frac{2}{3} n \langle E_K \rangle; \quad \Rightarrow \quad \langle E_K \rangle = \frac{3}{2} kT.$$

Получили, строго говоря, формулу для средней кинетической энергии атома или средней кинетической энергии поступательного движения молекулы.

Чем отличается атом от молекулы? Атом – это материальная точка. Он может двигаться только поступательно, молекула может двигаться поступательно и может вращаться. Иными словами, атом имеет *три степени свободы*<sup>2</sup>, а молекула –  $i$ . Если считать молекулы жесткими, число степеней свободы, как это отмечалось в разделе «Механика» первой части этого учебного пособия, равно:

$$i = 3N - L,$$

где  $N$  – число атомов, образующих молекулу;  $L$  – число связей между этими атомами. Таким образом, имеем:

- для одноатомных молекул (атомов)  $i = 3$ ;
- для двухатомных жестких молекул  
и любых жестких линейных молекул  $i = 5$ ;

---

<sup>1</sup> Исторически константа Больцмана  $k$  была введена и измерена раньше, чем универсальная газовая постоянная  $R$ .

<sup>2</sup> Число степеней свободы равно числу независимых координат, однозначно задающих положение тела или состояние системы.

– для трехатомных жестких молекул  
и многоатомных жестких молекул  $i=6$ .

Теорема о равнораспределении кинетической энергии по степеням свободы говорит о том, что при высокой температуре на каждую степень свободы приходится одинаковая доля кинетической энергии:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}kT. \quad (6.2)$$

Таким образом, средняя кинетическая энергия молекул идеального газа равна

$$\langle E_K \rangle = \frac{i}{2}kT. \quad (6.3)$$

Молекулы идеального газа не взаимодействуют друг с другом на расстоянии, т. е. потенциальной энергии взаимодействия нет. Энергия  $N$  молекул идеального газа, т. е. их полная кинетическая энергия, называется *внутренней энергией* идеального газа  $U$ :

$$U = N \langle E \rangle = \frac{i}{2}NkT = \frac{i}{2}\nu N_A kT = \frac{i}{2}\nu RT;$$
$$U = \frac{i}{2}\nu RT. \quad (6.4)$$

Внутренняя энергия – это энергия хаотического движения молекул. Она не включает в себя кинетическую и потенциальную энергию газа как макроскопического тела. Внутренняя энергия является *функцией состояния*.

Внутренняя энергия любой термодинамической системы, в том числе идеального газа, зависит от температуры, количества вещества и структуры вещества.

## 7. ТЕПЛОТА. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

В XVIII – начале XIX в. большинство ученых полагали, что тепло не может быть создано или уничтожено. Теплота рассматривалась как невидимая жидкость – *теплород*, не имеющая массы, перетекающая от одного тела к другому. В этом, как предполагалось, состоял процесс передачи тепла. Для измерения теплоты использовалась специальная единица – *Калория*. Мы до сих пор пользуемся этой единицей и говорим, что «тепло течет». С XIX в. до наших дней сохранился термин «*теплоемкость*». Согласно современным представлениям, теплота рассматривается как особая немеханическая форма передачи энергии от одного макроскопического тела другому. *Количество теплоты*  $Q$  до сих пор определяют через теплоемкости и изменение температуры<sup>1</sup>:

$$Q = C\Delta T, \quad (7.1)$$

где  $C$  – полная, или истинная, теплоемкость тела. Поскольку в формуле стоит не температура, а ее изменение, можно пользоваться как шкалой Кельвина, так и шкалой Цельсия. Теплоемкость зависит от массы системы или, что почти то же самое, от количества вещества. Для удобства вычислений вводят *удельную* и *молярную теплоемкости*:

$$c_{\text{уд}} = \frac{C}{m}, \quad (7.2)$$

где  $m$  – масса тела;

$$c_{\text{мол}} = \frac{C}{\nu}, \quad (7.3)$$

где  $\nu$  – количество вещества в молях.

Иногда вводится понятие *объемной теплоемкости*:

$$c_{\text{об}} = \frac{C}{V}, \quad (7.4)$$

где  $V$  – объем тела.

*История открытия первого начала термодинамики.* В начале XIX в. в медицине была очень распространена процедура крово-

---

<sup>1</sup> Следует отметить, что в изотермических процессах, протекающих без изменения температуры, тоже может выделяться или поглощаться теплота. Например, таяние льда происходит с поглощением теплоты.

пускания. Кровь пускали из ручной вены. Цвет венозной крови может быть от красного до бурого. Это зависит от количества кислорода в ней. Чем больше кислорода в крови, тем кровь краснее, чем меньше – тем чернее. У человека, работающего физически, кислорода в венозной крови остается меньше, чем у неработающего. Чем больше человек работает, тем чернее его венозная кровь. Все это было известно корабельному врачу Юлиусу Роберту Майеру.

В 1840 г. он совершил путешествие на остров Ява. Во время этого путешествия врач заметил, что у одного и того же человека, занятого одним и тем же трудом, кровь в тропиках краснее, чем у человека в северных широтах. Человек работает и поддерживает температуру своего тела. И то, и другое требует кислорода. Физическая работа на севере и на юге примерно одинаковая, а вот теплота для поддержания постоянной температуры тела требуется разная. Наблюдения Майера говорили, что и работа, и нагревание совершаются организмом при помощи одного и того же механизма.

Ученый получил грубую оценку соотношения между работой (измеренной как произведение силы на расстояние) и теплом, измеренным в калориях. Этот замечательный результат не был понят в течение долгого времени, потому что Майер, будучи врачом, избрал линию аргументации, которая была чуждой физикам и химикам того времени. Через 20 лет его труды были признаны ведущими физиками того времени – Р. Ю. Э. Клаузиусом и Д. П. Джоулем.

Современная формулировка **первого начала термодинамики**: *количество теплоты, полученное системой, расходуется на совершение механической работы и на изменение ее внутренней энергии:*

$$Q = A + \Delta U. \quad (7.5)$$

Данная формулировка подразумевает, что теплота и механическая работа – это две формы передачи энергии от одного тела другому.

Внутренняя энергия – функция состояния. Она зависит только от параметров состояния и определяется только ими. Внутренняя энергия не зависит от истории, т. е. от процесса, который приводит систему к конечному состоянию.

Теплота и работа – наоборот, зависят от того, как происходил переход, т. е. являются функциями процесса.

Сказанное обозначает, что элементарная теплота и элементарная работа не являются полными дифференциалами. Мы не имеем права ставить значок  $d$  перед работой и теплотой. Величин  $dA$  и  $dQ$  не существует. Следует писать  $\delta A$  и  $\delta Q$ . Внутренняя энергия,



напротив, есть функция состояния. Значит,  $dU$  является полным дифференциалом.

Запишем первое начало термодинамики в дифференциальной форме:

$$\delta Q = \delta A + dU. \quad (7.6)$$

Важно, что первое начало термодинамики справедливо для любой термодинамической системы. Идеальный и любой иной газ здесь совершенно ни при чем.

После сделанного важного замечания конкретизируем формулировку первого начала термодинамики для модели идеального газа. Для этого примем во внимание выражения (5.1), (6.4), (7.1) и перепишем формулу (7.6) в виде

$$CdT = pdV + \frac{i}{2} \nu R dT. \quad (7.7)$$

## 8. АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС. УРАВНЕНИЕ ПУАССОНА

*Адиабатический процесс* – это процесс без теплообмена с окружающей средой. Первое начало термодинамики для этого процесса записывается в виде

$$\begin{aligned}0 &= A + \Delta U, \\ A &= -\Delta U; \quad A = -\frac{i}{2}\nu R\Delta T, \\ A &= \frac{i}{2}\nu R(T_1 - T_2).\end{aligned}\tag{8.1}$$

Получено выражение для работы газа в адиабатическом процессе. Повторим то же самое в дифференциальной форме:

$$\begin{aligned}\delta A &= -dU; \\ pdV &= -\frac{i}{2}\nu RdT.\end{aligned}\tag{8.2}$$

Запишем уравнение Менделеева – Клапейрона (4.2) и продифференцируем его:

$$\begin{aligned}PV &= \nu RT; \\ d(PV) &= d(\nu RT); \\ pdV + Vdp &= \nu RdT.\end{aligned}\tag{8.3}$$

Домножим получившееся выражение (8.3) на  $\frac{i}{2}$  и сложим с выражением (8.2):

$$\begin{aligned}PdV + \frac{i}{2}PdV + \frac{i}{2}VdP &= 0; \\ \frac{i+2}{2}PdV + \frac{i}{2}VdP &= 0; \\ \frac{i+2}{i}PdV + VdP &= 0.\end{aligned}$$

Поделим получившееся выражение на произведение  $PV$  и введем обозначение  $\gamma$  – постоянную адиабаты:

$$\gamma = \frac{i+2}{i};\tag{8.4}$$

$$\begin{aligned} \frac{\gamma dV}{V} + \frac{dP}{P} &= 0; \Rightarrow \gamma d(\ln V) + d(\ln P) = 0; \\ d(\gamma \ln V) + d(\ln P) &= 0; \Rightarrow d(\ln V^\gamma) + d(\ln P) = 0; \\ d(\ln PV^\gamma) &= 0; \Rightarrow \ln(PV^\gamma) = \text{const}; \\ PV^\gamma &= \text{const}. \end{aligned} \quad (8.5)$$

Мы получили уравнение адиабатического процесса – *уравнение Пуассона*. На рис. 8.1 показаны в сравнении графики изотермического и адиабатического процессов в координатах  $(p, V)$ . Видно, что адиабата с уменьшением объема возрастает быстрее, чем изотерма.

Сформулируем уравнение адиабаты в параметрах  $V, T$ . Для этого уравнение Пуассона (8.5) поделим на уравнение Клапейрона (4.3):

$$\text{const} = \frac{PV^\gamma}{\left(\frac{PV}{T}\right)} = \frac{PV^\gamma T}{PV} = V^{\gamma-1} T.$$

В параметрах  $V, T$  уравнение адиабаты записывается следующим образом:

$$V^{\gamma-1} T = \text{const}. \quad (8.6)$$

Осталось получить уравнение адиабаты в параметрах  $p, T$ . Для этого уравнение Пуассона (8.5) нужно поделить на уравнение Клапейрона (4.3), возведенное в степень  $\gamma$ :

$$\text{const} = \frac{PV^\gamma}{\left(\frac{PV}{T}\right)^\gamma} = \frac{PV^\gamma T^\gamma}{P^\gamma V^\gamma} = \frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}}.$$

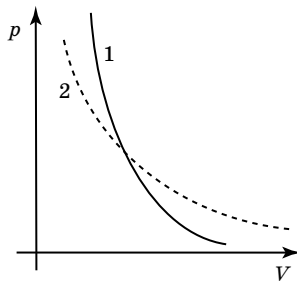


Рис. 8.1. Адиабата (1); изотерма (2)

В параметрах  $p, T$  уравнение адиабаты записывается следующим образом:

$$\frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{const.} \quad (8.7)$$

В табл. 8.1 приведены показатели адиабаты  $\gamma$  для жестких молекул.

Таблица 8.1

Показатели адиабаты жестких молекул

Молекулы	$i$	$\gamma$
1-атомные	3	5/3
2-атомные	5	7/5
Линейные многоатомные	5	7/5
3-атомные	6	4/3
Нелинейные многоатомные	6	4/3

## 9. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Теплота не является функцией состояния. Одно и то же изменение температуры в различных термодинамических процессах связано с поглощением или выделением различной теплоты. Следовательно, теплоемкость зависит от термодинамического процесса. Поэтому рядом с символом  $C$  нижним индексом указывается совершаемый процесс.

### 9.1. Теплоемкость в изобарическом процессе

Теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$  равна теплоте, полученной газом в этом процессе, деленной на приращение температуры:

$$C_p = \left( \frac{Q}{\Delta T} \right)_{p=\text{const}}.$$

Согласно первому началу термодинамики,

$$Q = A + \Delta U.$$

Работа в изобарическом процессе, как было показано в п. 5.1, равна

$$A = p\Delta V = \nu R\Delta T.$$

Изменение внутренней энергии не зависит от процесса и всегда равно

$$\Delta U = \frac{i}{2}\nu R\Delta T.$$

Таким образом, теплота, полученная идеальным газом в изобарическом процессе, равна

$$Q = \nu R\Delta T + \frac{i}{2}\nu R\Delta T = \frac{i+2}{2}\nu R\Delta T.$$

Поделим получившееся выражение на приращение температуры  $\Delta T$  и получим выражение для теплоемкости при постоянном давлении:

$$C_p = \frac{i+2}{2}\nu R. \quad (9.1)$$

## 9.2. Теплоемкость в изохорическом процессе

Теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$  равна теплоте, полученной газом в этом процессе, деленной на приращение температуры:

$$C_V = \left( \frac{Q}{\Delta T} \right)_{V=\text{const}}.$$

Поскольку в изохорическом процессе работа газом не совершается, теплота, полученная в этом процессе, равна изменению внутренней энергии:

$$Q = \Delta U.$$

Поэтому

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}.$$

Изменение внутренней энергии, как уже отмечалось выше, не зависит от процесса и всегда равно

$$\Delta U = \frac{i}{2} \nu R \Delta T.$$

Поделим получившееся выражение на приращение температуры  $\Delta T$  и получим выражение для теплоемкости идеального газа в изохорическом процессе:

$$C_V = \frac{i}{2} \nu R. \quad (9.2)$$

Найдем разность двух теплоемкостей  $C_p - C_V$ :

$$C_p - C_V = \frac{i+2}{2} \nu R - \frac{i}{2} \nu R = \nu R$$

и получим *уравнение Майера*:

$$C_p - C_V = \nu R. \quad (9.3)$$

В табл. 9.1 приведены значения теплоемкостей  $C_p$  и  $C_V$  для 1-, 2- и 3-атомных жестких молекул.

Таблица 9.1

## Молярные теплоемкости различных жестких молекул

Молекула	$C_p$	$C_V$
1-атомная	$\frac{5}{2}\nu R$	$\frac{3}{2}\nu R$
2-атомная или линейная	$\frac{7}{2}\nu R$	$\frac{5}{2}\nu R$
3-атомная или многоатомная	$\frac{8}{2}\nu R$	$\frac{6}{2}\nu R$

## 9.3. Теплоемкость идеального газа в других процессах

Понятия теплоемкости в изотермическом и в адиабатическом процессах не существует. Первая из них должна была бы равняться  $\infty$ , а вторая – нулю.

**Пример.** Найдем теплоемкость идеального газа в процессе, приведенном на рис. 9.1, в котором давление газа поддерживается прямо пропорциональным его объему:

$$p = \alpha V. \quad (9.4)$$

Найдем работу газа в процессе, показанном на рис. 9.1 как площадь заштрихованной трапеции. Трапеция повернута на бок. Ее площадь равна полусумме оснований  $\frac{p_1 + p_2}{2}$ , умноженной на высоту  $V_2 - V_1$ :

$$A = \frac{p_1 + p_2}{2} (V_2 - V_1) = \frac{p_1 V_2 + p_2 V_2 - p_1 V_1 - p_2 V_1}{2}.$$

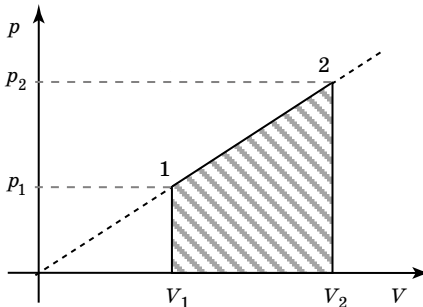


Рис. 9.1. Газовый процесс

Учтем соотношение (9.4):

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= \alpha V_1; & \Rightarrow & p_1 V_2 = \alpha V_1 V_2 \\ p_2 &= \alpha V_2; & \Rightarrow & p_2 V_1 = \alpha V_2 V_1 \end{aligned} \right\} \Rightarrow p_1 V_2 = p_2 V_1.$$

$$A = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{2}.$$

Учтем уравнение Менделеева – Клапейрона (4.2):

$$p_1 V_1 = \nu R T_1 \quad p_2 V_2 = \nu R T_2$$

и продолжим:

$$A = \frac{\nu R T_2 - \nu R T_1}{2} = \frac{\nu R (T_2 - T_1)}{2} = \frac{\nu R \Delta T}{2}.$$

Приращение внутренней энергии в любом процессе равно

$$\Delta U = \frac{i}{2} \nu R \Delta T.$$

Теплота, полученная газом в рассматриваемом процессе, как это следует из первого начала термодинамики (7.5), равна сумме  $A + \Delta U$ :

$$Q = A + \Delta U = \frac{1}{2} \nu R \Delta T + \frac{i}{2} \nu R \Delta T = \frac{i+1}{2} \nu R \Delta T.$$

Поделим получившееся выражение на приращение температуры  $\Delta T$  и получим выражение для теплоемкости газа в этом процессе:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{i+1}{2} \nu R.$$

$$C = \frac{i+1}{2} \nu R. \tag{9.5}$$



## 10. ЗАКОН ДЮЛОНГА – ПТИ

Рассмотрим кристалл, состоящий из  $N$  атомов. Существенно, что кристалл не молекулярный, не ионный, а именно атомарный. Каждый атом в этом кристалле колеблется относительно своего положения равновесия – узла кристаллической решетки. Каждый атом является трехмерным осциллятором и имеет три степени свободы. Весь кристалл имеет  $3N$  степеней свободы. При высокой температуре на каждую из них приходится равная доля кинетической энергии, определяемая по формуле (6.2):

$$\varepsilon = \frac{1}{2}kT.$$

Средняя кинетическая энергия каждого атома, имеющего три степени свободы, равна

$$\langle E_K \rangle = \frac{3}{2}kT.$$

В первой части «Курса физики» в параграфе «Энергия гармонических колебаний» было доказано, что для гармонического осциллятора средняя кинетическая энергия равна средней потенциальной энергии

$$\langle E_K \rangle = \langle E_{П} \rangle.$$

Таким образом, средняя полная механическая энергия трехмерного осциллятора равна

$$\langle E \rangle = \langle E_K \rangle + \langle E_{П} \rangle = 2\langle E_K \rangle = 2 \cdot \frac{3}{2}kT = 3kT.$$

Внутренняя энергия кристалла – это полная энергия всех его атомов. Ее можно найти, умножив среднюю энергию атома на число этих атомов:

$$U = N3kT = 3\nu N_A kT = 3\nu RT.$$

Изменением объема кристалла с увеличением температуры пренебрежем. Поэтому теплоемкость кристалла – это теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$ . Она равна приращению внутренней энергии, деленному на приращение температуры:

$$C = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{3\nu R \Delta T}{\Delta T}.$$

Мы получили закон Дюлонга – Пти:

$$C = 3\nu R. \quad (10.1)$$

Это закон позволяет найти удельную теплоемкость *атомных* кристаллов:

$$c_{\text{уд}} = \frac{C}{m} = \frac{3\nu R}{m} = \frac{m}{M} \frac{3R}{m} = \frac{3R}{M},$$

$$c_{\text{уд}} = \frac{3R}{M}. \quad (10.2)$$

В табл. 10.1 приведены экспериментальные значения удельных теплоемкостей некоторых металлов при комнатной температуре и значения, вычисленные по формуле (10.2).

Значения, вычисленные по формуле (10.2), заметно отличаются от табличных данных только для самых легких и самых тяжелых металлов. Для остальных имеется совпадение в пределах нескольких процентов.

В узлах ионных кристаллов находятся положительные и отрицательные ионы. В кристаллах, составленных из двухатомных молекул, число осцилляторов не  $N$ , а  $2N$ . Вместо формулы (10.1) получается

$$C = 6\nu R. \quad (10.2)$$

Таблица 10.1

Удельные теплоемкости металлов, измеряемые в  $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$

Металл	$c$	$3R/M$	Отличие, %
Литий	3424	3756	9
Алюминий	915	924	1
Медь	392	393	0,3
Серебро	234	231	1,3
Вольфрам	133	136	2
Золото	132	127	4
Свинец	126	121	4
Уран	117	105	10

## 11. СКОРОСТЬ ЗВУКА В ГАЗАХ

Поместим некоторую порцию газа в горизонтальный цилиндр с подвижным поршнем. При этом давление газа  $p$  внутри цилиндра будет равно атмосферному давлению  $p_0$ , как это показано на рис. 11.1 (сверху).

Перемещение поршня в цилиндре, т. е. изменение объема газа, вызывает изменение давления этого газа, причем увеличение объема вызывает уменьшение давления, и наоборот. Знаки  $\Delta p$  и  $\Delta V$  разные.

Приведенные рассуждения говорят о том, что газ – упругая среда, в которой может распространяться продольная волна. Как было показано в первой части пособия, в параграфе «Скорость продольной волны в упругой среде»,

$$v = \sqrt{E/\rho}. \quad (11.1)$$

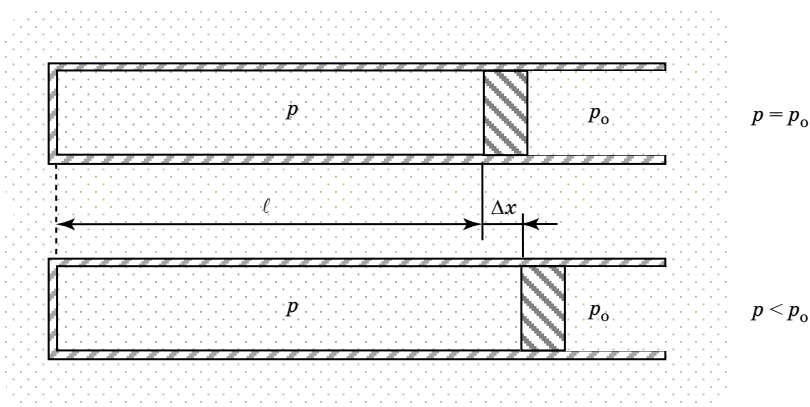
В этой формуле  $E$  – модуль Юнга среды, а  $\rho$  – ее плотность.

$$E = \frac{\Delta F \ell}{S \Delta x},$$

где  $\Delta F$  – сила, действующая на поршень при его перемещении на расстояние  $\Delta x$ . Домножим числитель и знаменатель этой формулы на площадь поршня  $S$ :

$$E = \frac{\Delta F}{S} \frac{\ell S}{\Delta x S} = \frac{\Delta p V}{\Delta V}, \quad (11.2)$$

где  $\Delta p$  – изменение давления газа при увеличении его объема на  $\Delta V$ .



*Рис. 11.1. Перемещение поршня в цилиндре*

Плотность газа найдем из уравнения Менделеева – Клапейрона (4.2):

$$pV = \frac{mRT}{M}; \Rightarrow \frac{pM}{RT} = \frac{m}{V} = \rho.$$

Подставим полученные выражения для  $E$  и  $\rho$  в формулу (11.1):

$$v = \sqrt{\frac{\Delta p V}{\Delta V p} \frac{RT}{M}}. \quad (11.3)$$

Колебания в звуковой волне происходят очень быстро. Теплопередача не успевает произойти, т. е. процесс адиабатический. Запишем и преобразуем уравнение адиабатического процесса (8.5):

$$\begin{aligned} pV^\gamma - \text{const}; &\Rightarrow d(pV^\gamma) = 0; \Rightarrow dpV^\gamma + p dV^\gamma = 0; \Rightarrow \\ &\Rightarrow dpV^\gamma + \gamma pV^{\gamma-1} dV = 0; \Rightarrow -dpV^\gamma = \gamma pV^{\gamma-1} dV; \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{-dpV^\gamma}{p dV V^{\gamma-1}} = \gamma; \Rightarrow \frac{dpV}{p dV} = -\gamma. \end{aligned}$$

Перейдем от дифференциалов к конечным приращениям:

$$dV = \Delta V; dp = -\Delta p.$$

Знак «минус» показывает, что с увеличением объема давление уменьшается. Об этом шла речь при обсуждении рис. 11.1.

$$v = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}.$$

Используем это соотношение в формуле (11.3) и получаем выражение для скорости звука в газе:

$$v = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}. \quad (11.4)$$

Сухой воздух почти целиком состоит из двухатомных молекул: азот  $N_2$  – 78 %, кислород  $O_2$  – 21 %, аргон  $Ar$  – 1 %, углекислый газ  $CO_2$  – 0,04 %. Во влажном воздухе может быть до 3 % водяных паров. Число одноатомных и трехатомных молекул, во-первых, мало; во-вторых, примерно одинаково. Рассчитанные значения

скорости звука в двухатомном газе совпадают с измеренными (табл. 11.1).

*Таблица 11.1*

**Скорость звука в воздухе при различных температурах**

<i>T</i> , °C	Измерения, м/с	Расчет по (11.4), м/с	Разница, %
0	331	330	0,3
30	350	348	0,6

## 12. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

*Распределение Максвелла* – это распределение молекул по скоростям в состоянии термодинамического равновесия.

Рассмотрим движение молекул в пространстве скоростей. В нем вдоль координатных осей откладываются не расстояния, а скорости молекул. Они изображаются в этом пространстве точками. На рис. 12.1. показано сечение такого пространства плоскостью  $x, y$ . На самом деле, точки расположены в трех измерениях. Сечения плоскостями  $y, z$  и  $x, z$  практически такие же.

Пусть полное число молекул –  $N$ . Найдем число молекул, проекции скорости  $v_x$  которых находятся в интервале от  $v_x$  до  $v_x + dv_x$ . Нас интересуют точки, попавшие в показанную на рис. 12.1 щель. Число таких молекул  $dN_{v_x}$  зависит от полного числа молекул  $N$ , от ширины щели  $dv_x$  и от того, где эта щель находится, т. е. от некоей функции распределения проекций скоростей  $f(v_x)$ :

$$dN_{v_x} = Nf(v_x)dv_x.$$

Выразим отсюда функцию распределения:

$$f(v_x) = \frac{dN_{v_x}}{Ndv_x}.$$

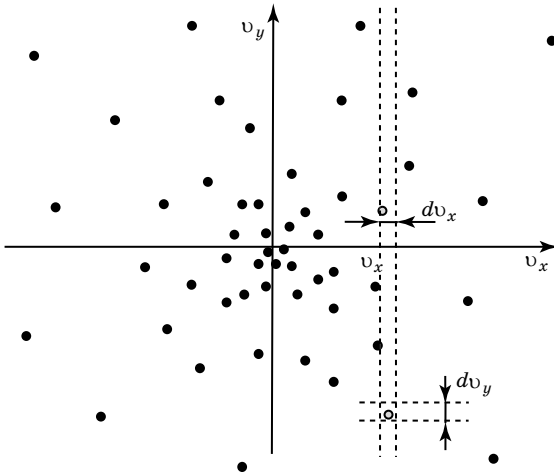


Рис. 12.1. Скорости молекул в  $v$ -пространстве

Если об этой функции ничего не известно, то самое правильное будет предположить, что этот закон распределения плотности вероятности – *нормальный*. «Нормальный закон распределения» – это математический термин.

### *Сведения из математики*

Нормальный закон распределения плотности вероятности  $f(x)$ :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}}, \quad (12.1)$$

где  $\bar{x}$  – среднее значение величины  $x$ ;  $\sigma$  – среднее квадратичное отклонение от среднего значения<sup>1</sup>:

$$\sigma^2 = \overline{(x - \bar{x})^2}.$$

Нормировочный множитель выбран таким образом, чтобы

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1.$$

Если  $\bar{x} = 0$ , то  $\sigma^2 = \overline{x^2}$  и закон (12.1) может быть переписан:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\overline{x^2})}} e^{-\frac{x^2}{2(\overline{x^2})}}. \quad (12.1.1)$$

Для молекул газа среднее значение проекции скорости  $v_x$ , конечно же, равно нулю. Это следует из изотропности пространства. Действительно, можно выбрать любое направление оси  $x$ , и от этого выбора ничего не должно зависеть. Поэтому за основу возьмем не формулу (12.1), а (12.1.1):

$$f(v_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\overline{v_x^2})}} e^{-\frac{v_x^2}{2(\overline{v_x^2})}}. \quad (12.1.2)$$

---

<sup>1</sup> Нужно иметь в виду, что  $\overline{x^2} \neq \bar{x}^2$ .

Как найти величину  $\overline{v_x^2}$ ? Вспомним, что средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул равна

$$\frac{m_0 \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

Поступательное движение имеет три степени свободы. На каждую из них приходится равная доля средней кинетической энергии:

$$\frac{1}{2} m_0 \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT;$$

$$\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m_0}.$$

Во всех формулах  $m_0$  – масса молекулы;  $k$  – постоянная Больцмана. Подставляем  $\overline{v_x^2}$  в формулу (12.1.2) и получаем:

$$f(v_x) = \frac{\sqrt{m_0}}{\sqrt{2\pi kT}} e^{-\frac{m_0 v_x^2}{2kT}}. \quad (12.2)$$

График этой функции приведен на рис. 12.2.

Очевидно, что для проекций скорости  $v_y$  и  $v_z$  получатся точно такие же выражения.

Найдем вероятность того, что проекция скорости молекулы на ось  $x$  имеет значение от  $v_x$  до  $v_x + dv_x$ ; при этом проекция скорости на ось  $y$  попадает в интервал от  $v_y$  до  $v_y + dv_y$ , а проекция на ось  $z$  – от  $v_z$

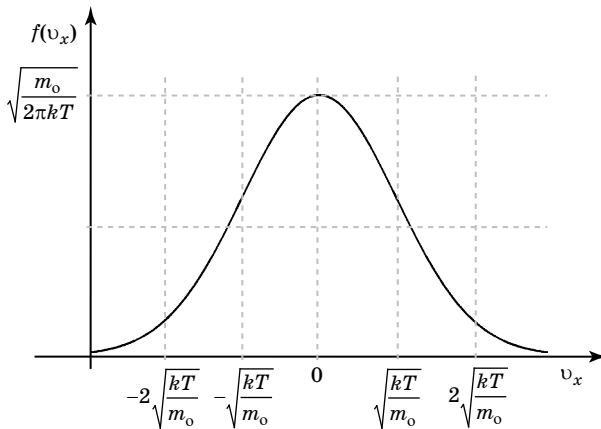


Рис. 12.2. Нормальный закон распределения проекций скорости молекул на ось  $x$



до  $v_z + dv_z$ . Поскольку  $x$ ,  $y$  и  $z$  – независимые переменные, попадание соответствующих проекций скорости в названные интервалы – независимые события.

Вероятности независимых событий перемножаются.

$$\begin{aligned} \frac{dN}{N} &= f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z. \\ \frac{dN}{N} &= \frac{\sqrt{m_0^3}}{\sqrt{8\pi^3(kT)^3}} e^{-\frac{m_0v_x^2}{2kT}} e^{-\frac{m_0v_y^2}{2kT}} e^{-\frac{m_0v_z^2}{2kT}} dv_xdv_ydv_z = \\ &= \frac{\sqrt{m_0^3}}{\sqrt{8\pi^3(kT)^3}} e^{-\frac{m_0(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}} dv_xdv_ydv_z. \\ \frac{dN}{N} &= \frac{\sqrt{m_0^3}}{\sqrt{8\pi^3(kT)^3}} e^{-\frac{m_0v^2}{2kT}} dv_xdv_ydv_z. \end{aligned} \quad (12.3)$$

В этой формуле  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  – квадрат модуля скорости молекулы. Написанная формула задает вероятность того, что точка в пространстве скоростей (скорость молекулы) попадет в кубик с ребрами  $dv_x$ ,  $dv_y$ ,  $dv_z$ . Если этот кубик переместить в любое другое место на расстоянии  $v$  от начала координат, то в него попадет такое же число точек, поскольку распределение точек в пространстве сферически симметрично относительно начала координат.

Найдем вероятность того, что молекула имеет скорость, величина которой попадает в интервал от  $v$  до  $v + dv$ . Для этого нужно число точек, попавших в показанный на рис. 12.3 сферический зазор, разделить на полное число молекул.

Число точек, попавших в сферический зазор, пропорционально объему этого зазора, который равен площади сферы  $4\pi v^2$ , умноженной на  $dv$ . Вместо  $dv_x$ ,  $dv_y$ ,  $dv_z$  в формулу (12.3) нужно вставить  $4\pi v^2 dv$ :

$$\begin{aligned} \frac{dN}{N} &= \frac{\sqrt{m_0^3}}{\sqrt{8\pi^3(kT)^3}} e^{-\frac{m_0v^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv. \\ \frac{dN}{N} &= \frac{\sqrt{2m_0^3}}{\sqrt{\pi(kT)^3}} v^2 e^{-\frac{m_0v^2}{2kT}} dv. \end{aligned} \quad (12.4)$$

По определению, функция распределения молекул по скоростям – это:

$$F(v) = \frac{dN}{dvN}. \quad (12.5)$$

С учетом (12.4), в состоянии равновесия эта функция равна

$$F(v) = \sqrt{\frac{8m_0}{\pi kT}} \frac{m_0 v^2}{2kT} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}. \quad (12.6)$$

Формула (12.5) называется *распределением Максвелла*. Графически оно показано на рис. 12.4.

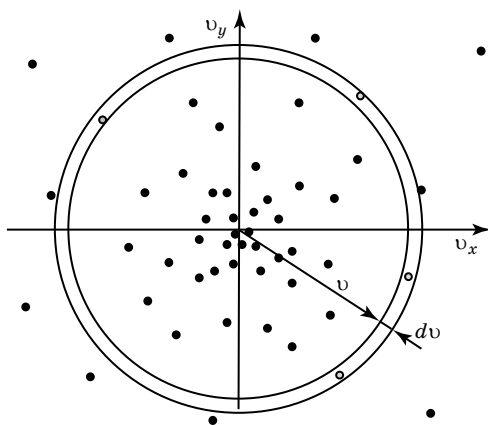
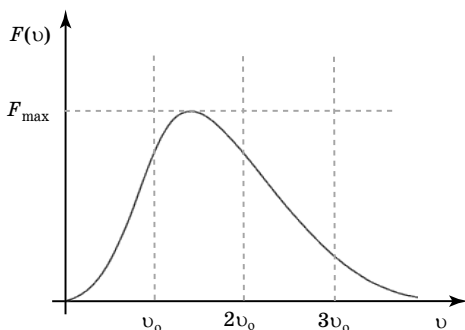


Рис. 12.3. Скорости молекул в  $v$ -пространстве



Обозначения:

$$F_{\max} = \sqrt{\frac{8m_0}{\pi e^2 kT}};$$

$$v_0 = \sqrt{\frac{kT}{m_0}}$$

Рис. 12.4. Распределение Максвелла

При малых скоростях, как это следует из формулы (12.5),  $F(v) \sim v^2$ . При больших скоростях зависимость  $F(v)$  экспоненциальная. Площадь под графиком зависимости  $F(v)$  на рис. 12.5 численно равна вероятности того, что скорость молекулы находится в промежутке от  $v_1$  до  $v_2$ . Площадь под графиком функции  $F(v)$  в пределах от 0 до  $\infty$  равна 1:

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = 1. \quad (12.7)$$

Именно это соотношение определяет нормировочный коэффициент в функции (12.6).

Отметим, что рассматриваемая функция параметрически зависит от температуры и от массы молекул. Температурная зависимость  $F(v, T)$  для молекул водорода показана на рис. 12.6.

Площадь под всеми графиками на рис. 12.6 равна 1. Значит, чем «шире» график, тем он «ниже». График функции при 200 К – самый острый и самый высокий, а при 450 К – самый низкий и самый широкий.

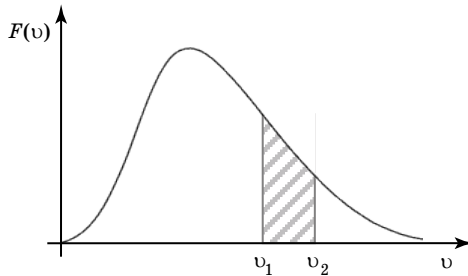


Рис. 12.5. Определение вероятности по распределению Максвелла

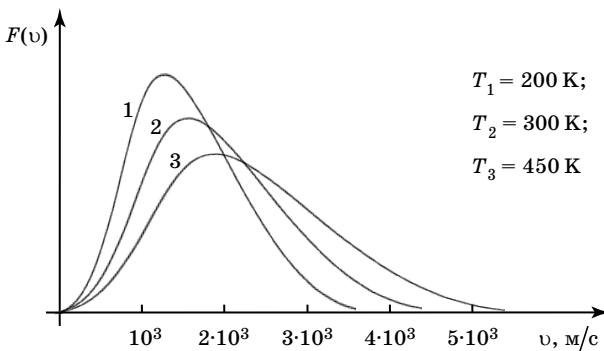


Рис. 12.6. Распределение Максвелла для водорода при разных температурах

### 13. БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА

Столб вещества с плотностью  $\rho$  высотой  $h$  создает давление

$$p = \rho gh. \quad (13.1)$$

Столбик газа высотой  $dh$ , показанный на рис. 13.1, создает давление  $dp$ . Поэтому атмосферное давление с увеличением высоты на  $dh$  уменьшается:

$$dp = -\rho g dh. \quad (13.2)$$

Плотность газа  $\rho$  можно найти из уравнения Менделеева – Клапейрона:

$$p dV = \frac{dm RT}{M}.$$

В этой формуле  $dm$  – масса воздуха в столбике объемом  $dV$  (рис. 13.1).

$$\rho = \frac{dm}{dV} = \frac{pM}{RT}.$$

Преобразуем формулу (13.2), пренебрегая зависимостью температуры и ускорения свободного падения от высоты:

$$dp = -\frac{pMg dh}{RT}; \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{Mg dh}{RT}; \Rightarrow d(\ln p) = -\frac{Mg}{RT} dh.$$

$$\int_{p_0}^{p(h)} d(\ln p) = -\int_0^h \frac{Mg}{RT} dh; \Rightarrow \ln p(h) - \ln p_0 = -\frac{Mgh}{RT};$$

$$\ln \frac{p(h)}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT}; \Rightarrow \frac{p(h)}{p_0} = e^{\frac{-Mgh}{RT}};$$

$$p = p_0 e^{\frac{-Mgh}{RT}}. \quad (13.3)$$

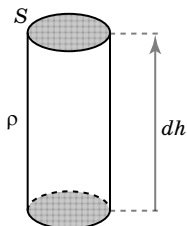


Рис. 13.1. Давление столбика газа

Мы получили зависимость давления газа от высоты над уровнем моря, которая называется *барометрической формулой*.

**Пример.** Найдем нормальное атмосферное давление в Москве на высоте  $h=150$  м, если в Петербурге у поверхности моря  $p_0=760$  мм рт. ст.

Воспользуемся формулой (13.3):

$$p = p_0 e^{\frac{-Mgh}{RT}}.$$

Разложим экспоненту в ряд по малому параметру – по ее показателю. Ограничимся в разложении членами первого порядка малости:

$$e^{\frac{-Mgh}{RT}} = 1 - \frac{Mgh}{RT} \dots$$

$$p = p_0 - p_0 \frac{Mgh}{RT}. \quad (13.4)$$

Атмосферное давление будем измерять, как мы и привыкли в повседневной жизни, в миллиметрах ртутного столба.

Атмосферное давление в Петербурге  $p_0=760$  мм рт. ст.;

молярная масса воздуха  $M=0,0291$  кг/моль;

ускорение свободного падения  $g=9,82$  м/с<sup>2</sup>;

универсальная газовая постоянная  $R=8,314$  Дж/моль·К;

температура воздуха  $T=293$  К;

высота Москвы над уровнем моря  $h=150$  м.

$$p = 760 - \frac{760 \cdot 0,0291 \cdot 9,82 \cdot 150}{8,314 \cdot 293} \approx 760 - 13,5 = 746,5 \text{ мм рт. ст.}$$

*Ответ:* нормальное атмосферное давление в Москве 746–747 мм рт. ст.

Снова обратимся к формуле (13.4). Она получена в предположении, что плотность и температура воздуха с высотой не меняются<sup>1</sup>, что справедливо лишь для небольших высот, меньших километра. Найдем, на какой высоте давление воздуха обратится в ноль.

$$0 = p_0 - p_0 \frac{Mgh}{RT}; \Rightarrow \frac{Mgh}{RT} = 1; \Rightarrow h = \frac{RT}{Mg};$$

$$h = \frac{8,314 \cdot 293}{0,0291 \cdot 9,82} = 8500 \text{ м.}$$

Если бы плотность воздуха не менялась с высотой, то толщина воздушного слоя составляла бы 8,5 км над поверхностью Земли.

<sup>1</sup> Это невозможно. См. формулу (6.1).

## 14. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

Запишем формулу (13.3) и учтем при этом соотношение (6.1):

$$\left. \begin{aligned} p(h) &= p_0 e^{\frac{-Mgh}{RT}} \\ p &= nkT \end{aligned} \right\} \Rightarrow n(h) = n_0 e^{\frac{-Mgh}{RT}}. \quad (14.1)$$

Мы убедились в том, что концентрация молекул уменьшается с высотой по тому же закону, что и давление. Теперь поделим числитель и знаменатель в показателе экспоненты на число Авогадро:

$$\frac{M}{N_A} = m_0 - \text{масса молекулы}; \quad \frac{R}{N_A} = k - \text{постоянная Больцмана.}$$
$$n = n_0 e^{\frac{-m_0gh}{kT}}. \quad (14.2)$$

В числителе дроби стоит потенциальная энергия молекулы в поле тяжести Земли, а в знаменателе – энергия теплового движения молекул:

$$n = n_0 e^{\frac{-E_{\text{п}}}{kT}}. \quad (14.3)$$

Мы получили *распределение Больцмана*. Оно показывает, как меняется заселенность состояний в зависимости от значения потенциальной энергии.

В некоторых случаях в числителе дроби стоит не потенциальная энергия частиц, а сумма кинетической и потенциальной, т. е. полная энергия:

$$n = n_0 e^{-\left(\frac{E_{\text{к}} + E_{\text{п}}}{kT}\right)}. \quad (14.4)$$

Этот закон называется *распределением Больцмана – Максвелла*.

## 15. РАБОТА ТЕПЛОВОГО ДВИГАТЕЛЯ. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Механическая работа и теплота – это две формы передачи энергии. Механическая энергия – это энергия движения макроскопических тел. Тепловая или внутренняя энергия – это энергия хаотического движения атомов и молекул.

*Тепловой двигатель*, или *тепловая машина*, – это устройство, превращающее энергию из тепловой формы в механическую в результате периодического процесса.

Обратимся к первому началу термодинамики (7.5):

$$Q = A + \Delta U.$$

Любой двигатель, в том числе тепловой, работает циклически. В начале и в конце цикла внутренняя энергия, как функция состояния, должна иметь одинаковые значения. Изменение внутренней энергии за цикл равно нулю  $\Delta U = 0$ .

$$Q = A. \quad (15.1)$$

Итак, в каждом цикле работы тепловой машины вся теплота должна превращаться в механическую работу, т. е. в механическую энергию. Такой двигатель был бы необыкновенно выгоден. Можно было бы охлаждать мировой океан, а забираемую теплоту превращать в механическую энергию. Если охладить океан даже на 0,1 К, то полученной энергии хватило бы человечеству очень надолго.

Тепловой двигатель, «работающий» по такой схеме, получил название *вечного двигателя второго рода*. Закон сохранения энергии такой двигатель не нарушает, однако работать по такой схеме никакой тепловой двигатель не будет. Это запрещает второе начало термодинамики в формулировке Томсона:

*невозможен такой процесс, единственным результатом которого было бы превращение тепла в эквивалентную работу.*

В любом тепловом двигателе должен быть нагреватель Н, рабочее тело РТ (обычно, газ) и холодильник Х. Схема двигателя показана на рис. 15.1. Нагреватель, имеющий температуру  $T_H$ , передает рабочему телу теплоту  $Q_H$ . Рабочее тело – газ – совершает механическую работу  $A$  и передает часть тепла холодильнику с температурой  $T_X$ .

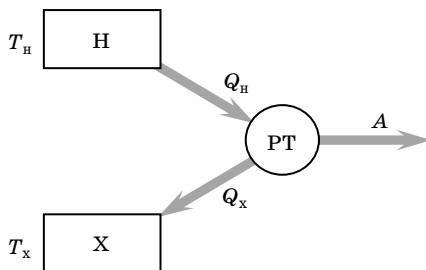


Рис. 15.1. Схема работы теплового двигателя

Холодильник в этой схеме обязателен. Без него тепловая машина работать не будет. Формулу (15.1) следует уточнить:

$$Q_H - Q_X = A, \quad (15.2)$$

где  $A$  – полезная механическая работа;  $Q_H$  – теплота, выделившаяся при сгорании топлива, т. е. затраченная энергия;  $Q_X$  – теплота, отданная холодильнику, т. е. потерянная безвозвратно. Коэффициент полезного действия такого двигателя равен

$$\eta = \frac{A}{Q_H}. \quad (15.3)$$

Воспользуемся формулой (15.2) и перепишем:

$$\eta = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H};$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_X}{Q_H}. \quad (15.4)$$

Если тепловую машину запустить в обратном направлении, то теплота будет забираться от холодного холодильника и передаваться горячему нагревателю, как это показано на рис. 15.2. Этот процесс возможен только в случае совершения работы внешней силой над газом.

Полезной величиной при работе такого устройства может быть либо теплота, отобранная у холодильника  $Q_X$ , либо теплота, переданная обогревателю  $Q_H$ . В первом случае это устройство является бытовым холодильником, а во втором случае – обогревателем или кондиционером. Затраченной величиной в обоих случаях является



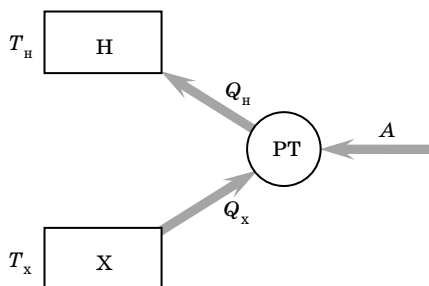


Рис. 15.2. Обратный процесс теплового двигателя

механическая работа (или затраченная электроэнергия). Коэффициент полезного действия холодильника равен

$$\eta_{\text{хол}} = \frac{Q_{\text{х}}}{A}. \quad (15.5)$$

Он может быть как меньше, так и больше единицы.

Коэффициент полезного действия обогревателя равен

$$\eta_{\text{обогр}} = \frac{Q_{\text{н}}}{A}. \quad (15.6)$$

Он всегда больше единицы.

Отметим, что в любом случае отобрать теплоту от холодного холодильника и передать ее горячему нагревателю можно, только совершая механическую работу. Если отключить электроэнергию, то ни холодильник, ни кондиционер (обогреватель) работать не будут. Об этом говорит второе начало термодинамики в формулировке Клаузиуса:

*невозможен такой процесс, единственным результатом которого была бы передача тепла от холодного тела горячему.*

Обе формулировки второго начала термодинамики и по Томсону, и по Клаузиусу логически эквивалентны друг другу. Если бы одна из них оказалась неверной, то и вторая тоже была бы ошибочной.

При изотермическом расширении газ получает теплоту и при этом совершает равную этой теплоте работу. Казалось бы, имеется противоречие со вторым началом термодинамики в формулировке Томсона. Однако в изотермическом процессе изменяется состояние газа. Газ расширяется, уменьшается его давление. Превращение тепла в работу не будет единственным результатом этого процесса. Изотермический процесс не является циклическим. Получить цикл из одного только изотермического процесса невозможно.

## 16. ЦИКЛ КАРНО

Цикл Карно – это круговой процесс 12341, показанный на рис. 16.1, состоящий из 2 изотерм и 2 адиабат.

$$\text{Изотерма } T_1 = T_2 \quad p_1 V_1 = p_2 V_2.$$

$$\text{Адиабата} \quad p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma.$$

$$\text{Изотерма } T_3 = T_4 \quad p_3 V_3 = p_4 V_4.$$

$$\text{Адиабата} \quad p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma.$$

Перемножим друг на друга все написанные уравнения и получим

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

Поделим левые и правые части написанного уравнения на  $p_1 p_2 p_3 p_4 V_1 V_2 V_3 V_4$ :

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

$$V_2^{\gamma-1} V_4^{\gamma-1} = V_3^{\gamma-1} V_1^{\gamma-1}; \Rightarrow V_2 V_4 = V_3 V_1;$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (16.1)$$

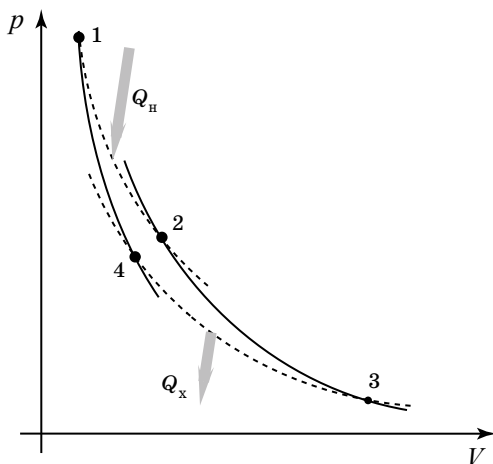


Рис. 16.1. Цикл Карно

Найдем по формуле (15.4) коэффициент полезного действия цикла 12341:

$$\eta = 1 - \frac{Q_x}{Q_H}.$$

На адиабатах тепло не передается, значит,

$$Q_H = Q_{12}.$$

Поскольку  $Q_x$  – теплота, *отданная* холодильнику, а не *полученная* от него,

$$Q_x = -Q_{34} = Q_{43}.$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_{43}}{Q_{12}}.$$

Процессы 1–2 и 4–3 изотермические, внутренняя энергия в них не меняется;

$$Q_{43} = A_{43}; Q_{12} = A_{12}.$$

$$\eta = 1 - \frac{A_{43}}{A_{12}}. \quad (16.2)$$

В изотермическом процессе 1–2 температура постоянна и равна  $T_H$ . Работа в этом процессе вычисляется по формуле (5.6):

$$A_{12} = \nu RT_H \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

В процессе 4–3 температура постоянна и равна  $T_x$ . Работа в нем равна

$$A_{43} = \nu RT_x \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Подставляем эти работы в формулу (16.2) и получаем

$$\eta = 1 - \frac{\nu RT_x \ln \frac{V_3}{V_4}}{\nu RT_H \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_x \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_H \ln \frac{V_2}{V_1}}.$$

Из соотношения (16.1) следует, что  $\ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_3}{V_4}$ .

$$\eta = 1 - \frac{T_x}{T_H}. \quad (16.3)$$

Мы получили коэффициент полезного действия цикла Карно.

## 17. ОБРАТИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Процесс является *обратимым*, если он допускает возвращение системы в первоначальное состояние без каких-либо остаточных изменений во внешней среде. При этом система проходит в обратном порядке через все промежуточные состояния, что и в прямом процессе. Обратный процесс осуществляется теми же действиями, что и прямой, но проводятся они в обратном порядке.

Любое чисто механическое движение протекает обратимо. Рассмотрим несколько примеров:

1) незатухающие колебания маятника протекают обратимо, поскольку по истечении периода колебаний маятник возвращается в исходное состояние, а в окружающей среде при этом ничего не меняется;

2) мячик падает с некоторой высоты на пол и без потерь энергии отскакивает вверх. В итоге мячик поднимается на ту же высоту, т. е. возвращается в исходное состояние без изменений во внешней среде;

3) одни и те же движения ключа, проведенные в одном направлении, открывают замок, а в другом направлении – закрывают его. Открывание и закрывание замка протекает обратимо. Отметим, что сказанное относится к замку без пружинной защелки;

4) сборка и разборка моделей из детского конструктора производится одними и теми же действиями, поэтому этот процесс является обратимым;

5) манипуляции с кубиком Рубика происходят обратимо.

Процесс является *необратимым*, если возвращение системы в первоначальное состояние невозможно, или же оно сопровождается изменениями во внешней среде. При этом обратный процесс, возвращающий систему в исходное состояние (если он вообще возможен), является одним из звеньев более сложного процесса. В этом случае система проходит через иные промежуточные состояния, нежели в прямом процессе.

Большинство термодинамических процессов протекает необратимо. Рассмотрим несколько таких примеров.

1. Имеются две одинаковые порции воды при 100 и при 0 °С. При их смешивании получаем воду с температурой 50 °С. Разольем воду назад по двум сосудам. Вода в одном из них не станет снова горячей, а в другом – снова холодной. Процесс смешивания горячей и холодной воды протекает необратимо.

Если один сосуд с теплой водой поместить в холодильник, а другой – в микроволновую печь, то через некоторое время система

вернется в исходное состояние. Пройдет обратный процесс. Порции воды будут иметь температуры 100 и 0 °С. Однако обратный процесс произойдет не сам по себе, а в результате более сложного процесса. Прямой процесс протекал без холодильника и без микроволновки.

| Смешивание холодной и горячей воды – необратимый процесс.

2. Имеются два сосуда: один с водой, другой – со спиртом. Если их содержимое смешать, то получится смесь воды и спирта. Если разлить содержимое назад, то в обоих сосудах будет такая смесь. Процесс необратим.

На самом деле, существует процесс, отделяющий спирт от воды. Этот процесс называется перегонкой. Система может вернуться в исходное состояние, но это произойдет в результате более сложного процесса. Прямой процесс протекал без перегонки.

| Смешивание воды и спирта – необратимый процесс.

3. Газ, выпущенный из баллона в атмосферу, невозможно вращением вентиля загнать обратно внутрь баллона. Процесс необратим<sup>1</sup>.

| Расширение газа в пустоту – необратимый процесс.

Необратимо могут протекать некоторые механические процессы. Это не чисто механические процессы. В них так или иначе происходит превращение механической энергии в тепловую.

4. Затухающий математический маятник<sup>2</sup>. Амплитуда колебаний уменьшается, механическая энергия превращается в тепловую. Процесс необратим.

5. Прокол колеса, разрыв бумаги, перекусывание провода – необратимые процессы.

6. Дверь с пружинной защелкой закрывается простым надавливанием на нее, а открывается только с поворотом ручки. Это необратимый процесс.

7. Защелкивание капкана – необратимый процесс. Действия, которые привели к срабатыванию механизма, не раскроют капкан, если их повторить в обратном порядке.

---

<sup>1</sup> В данном случае прошли два необратимых процесса – расширение газа в «пустоту» и смешивание газа из баллона с атмосферными газами.

<sup>2</sup> Любые свободные колебания маятника всегда затухающие.

Не следует путать термины «обратимый процесс» и «обратный процесс». Обратным называется процесс, в результате которого система возвращается в исходное состояние. Обратимым является такой процесс, для которого обратный совпадает с прямым, проведенным в обратном порядке через те же промежуточные состояния.

Поговорим об обратимых *термодинамических* процессах.

1. Адиабатический процесс можно осуществить, изолировав сосуд с газом от внешней среды, т. е. поместив его в термос, как это показано на рис. 17.1.

В адиабатическом процессе управлять системой извне при помощи потока тепла по определению невозможно. Можно воздействовать на газ только чисто механически, меняя его объем, например, при помощи поршня на штоке. Поскольку механическим воздействием извне можно вернуть газ в исходное состояние, а во внешней среде происходит только чисто механическое перемещение, процесс является обратимым.

| Адиабатический процесс всегда протекает обратимо.

2. Изотермический процесс можно осуществить, поместив сосуд с газом в тепловой резервуар и меняя давление и объем газа воздействием извне, как это показано на рис. 17.2.

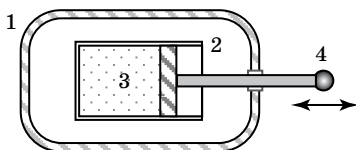


Рис. 17.1. Адиабатический процесс: 1 – теплонепроницаемая оболочка; 2 – цилиндр с подвижным поршнем; 3 – газ; 4 – шток для управления термодинамическим процессом

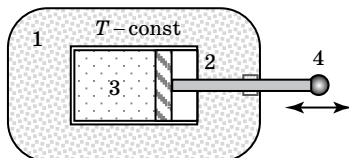


Рис. 17.2. Изотермический процесс: 1 – тепловой резервуар; 2 – цилиндр с подвижным поршнем; 3 – газ; 4 – шток для управления термодинамическим процессом

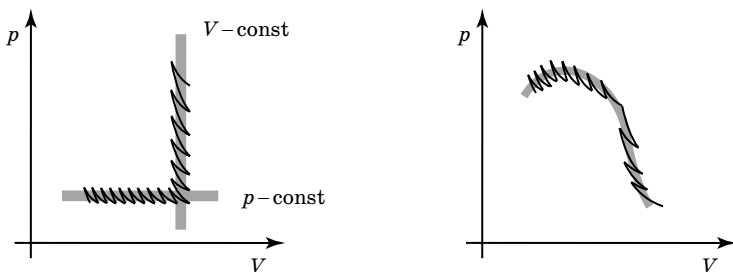


Рис. 17.3. Обратимое протекание термодинамических процессов

Если в любой момент времени газ будет оставаться в тепловом равновесии с резервуаром, то процесс будет протекать обратимо.

| Изотермический процесс обратим, если он протекает медленно.

3. Изобарический и изохорический процессы протекают необратимо. Обратимыми они могут быть лишь в том случае, если состоят из очень маленьких участков адиабат и изотерм, как это показано на рис. 17.3. То же самое относится к любому термодинамическому процессу.

Отметим, что замена термодинамического процесса «пилой» из адиабат и изотерм с очень малыми зубцами обозначает использование большого числа источников тепла.

| Цикл Карно – единственный круговой процесс, управляемый двумя источниками тепла, который может протекать обратимо.

## 18. ОБРАТНЫЙ ЦИКЛ КАРНО

Обратный цикл Карно – это круговой процесс, показанный на рис. 18.1, состоящий из двух изотерм и двух адиабат, проведенный в порядке 1–4–3–2–1. Поскольку цикл Карно протекает *обратимо*, прямой и обратный циклы Карно протекают одинаково, но в противоположных направлениях.

В обратном цикле Карно внешними силами над газом совершается механическая работа  $A$ ; при этом от холодильника отбирается теплота  $Q_x$  и нагревателю передается теплота  $Q_H$ . Схема работы тепловой машины в таком режиме показана на рис. 18.2. Величины  $Q_H$ ,  $Q_x$  и  $A$  одинаковые в прямом и обратном циклах.

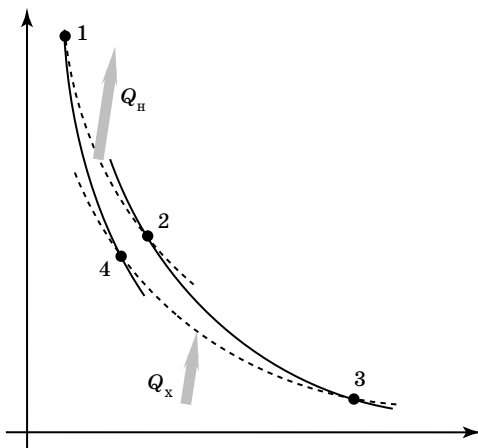


Рис. 18.1. Обратный цикл Карно

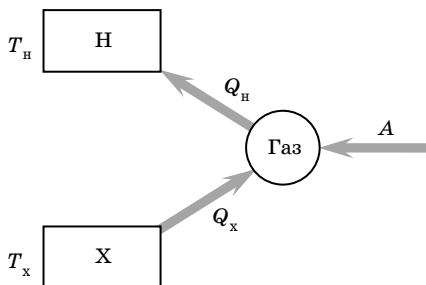


Рис. 18.2. Обратный цикл работы тепловой машины



Тепловую машину, работающую по обратному циклу Карно, можно запустить как *холодильник*. В этом случае теплота отнимается у холодного холодильника и при помощи механической работы передается теплоте нагревателя<sup>1</sup>. Полезным эффектом в таком режиме работы будет отобранная у холодильника теплота  $Q_x$ , а затратой будет механическая работа  $A^2$ . Коэффициент полезного действия холодильника Карно будет равен

$$\eta_{\text{хол}} = \frac{Q_x}{A} = \frac{Q_x}{Q_H - Q_x} = \dots$$

Теплота в изотермическом процессе равна работе, совершенной в этом процессе, – формула (5.6). Кроме того, нужно учесть соотношение объемов (16.1):

$$\dots = \frac{\nu RT_x \ln \frac{V_3}{V_4}}{\nu RT_H \ln \frac{V_2}{V_1} - \nu RT_x \ln \frac{V_3}{V_4}} = \frac{T_x}{T_H - T_x};$$

$$\eta_{\text{хол}} = \frac{T_x}{T_H - T_x}. \quad (18.1)$$

Чем меньше разность температуры холодильника и нагревателя (окружающей среды), тем выше коэффициент полезного действия холодильника. Этот коэффициент может быть как меньше, так и больше 100 %.

Тепловую машину, работающую по обратному циклу Карно, можно запустить как *обогреватель*. В этом случае теплота отнимается у холодной улицы и при помощи механической работы передается в теплое помещение. Полезным эффектом будет переданная нагревателю теплота  $Q_H$ , а затратой – механическая работа  $A^2$ . Коэффициент полезного действия обогревателя Карно будет равен

$$\eta_{\text{нагр}} = \frac{Q_H}{A} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_x} = \dots$$

<sup>1</sup> У всех бытовых холодильников сзади имеется теплая решетка.

<sup>2</sup> Или потребленная электроэнергия.

Теплота в изотермическом процессе равна работе, совершенной в этом процессе, – формула (5.6). Кроме того, нужно учесть соотношение объемов (16.1):

$$\dots = \frac{\nu RT_{\text{H}} \ln \frac{V_2}{V_1}}{\nu RT_{\text{H}} \ln \frac{V_2}{V_1} - \nu RT_{\text{X}} \ln \frac{V_3}{V_4}} = \frac{T_{\text{H}}}{T_{\text{H}} - T_{\text{X}}};$$

$$\eta_{\text{нагр}} = \frac{T_{\text{H}}}{T_{\text{H}} - T_{\text{X}}}. \quad (18.2)$$

Чем меньше разность температуры холодильника (улицы) и нагревателя (комнаты), тем выше коэффициент полезного действия обогревателя. Этот коэффициент всегда больше 100 %.

## 19. ТЕОРЕМЫ КАРНО

### Первая Теорема Карно:

*коэффициент полезного действия любой тепловой машины, работающей циклически, не превышает значения коэффициента полезного действия машины Карно, работающей с теми же нагревателем и холодильником.*

На рис. 19.1, *а* показан график циклического процесса, согласно которому работает некая тепловая машина. Процесс совершается по часовой стрелке. Пересечем график процесса семейством близко друг к другу расположенных адиабат, как это показано на рис. 19.1, *б*. Сверху и снизу проведем изотермы таким образом, чтобы образовавшаяся фигура как можно лучше соответствовала графику исходного процесса. Если число адиабат сделать очень большим, то фигуры, изображенные на рис. 19.1, *а* и 19.1, *в*, будут достаточно близки друг к другу. В пределе они совпадут.

Мы получили очень большое число элементарных циклов Карно. Пунктирные отрезки на рис. 19.1, *б* проходятся как в прямом, так и в обратном направлениях. Поскольку эти отрезки – адиабаты, т. е. обратимые процессы, их прохождение в прямом и обратном направлении дает нулевой результат. Их можно проходить, можно не проходить. От этого ничего не зависит. Заменяем реальный цикл (рис. 19.1, *а*) на зубчатую фигуру (рис. 19.1, *в*), а ее, в свою очередь, заменяем совокупностью элементарных циклов Карно (рис. 19.1, *б*).

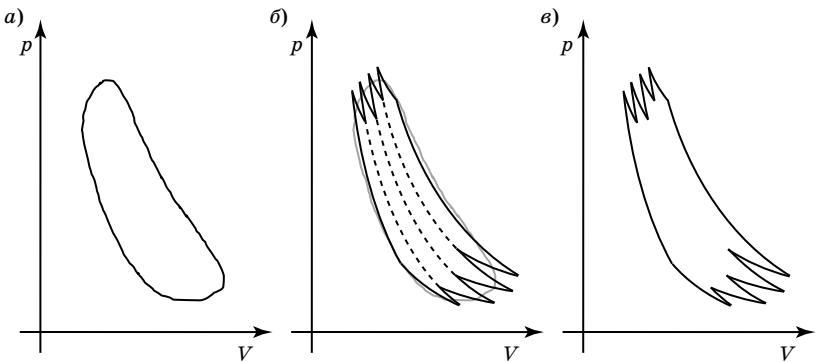


Рис. 19.1. К доказательству 1-й теоремы Карно.  
Пояснения даны в тексте

Коэффициент полезного действия элементарного цикла Карно с номером  $i$  равен

$$\eta_i = 1 - \frac{T_{\min}^i}{T_{\max}^i}, \quad (19.1)$$

где  $T_{\max}^i$  и  $T_{\min}^i$  – температуры на изотермах  $i$ -го цикла. Самая низкая из всех  $T_{\min}^i$  – это температура холодильника  $T_x$ . На рис. 19.2, б эта температура достигается в самом левом элементарном цикле. Самая высокая из всех  $T_{\max}^i$  – это температура нагревателя  $T_H$ . На рис. 19.2, б эта температура достигается в самом правом цикле. Самая низкая температура и самая высокая температура достигаются в разных элементарных циклах Карно, а потому

$$\eta_i < 1 - \frac{T_x}{T_H}.$$

Коэффициент полезного действия каждого из элементарных циклов меньше коэффициента полезного действия машины Карно. Значит, и коэффициент полезного действия всего кругового процесса, показанного на рисунке 19.1, а, меньше коэффициента полезного действия машины Карно. Мы доказали первую теорему Карно:

$$\eta \leq 1 - \frac{T_x}{T_H}. \quad (19.2)$$

Знак равенства в этой формуле относится к циклу Карно, знак неравенства – к любому другому циклу.

### **Вторая теорема Карно:**

*коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей обратимо, больше, чем у такой же машины, работающей необратимо.*

*Доказываем от противного.*

Имеем две тепловые машины. Первая машина работает необратимо, вторая – обратимо. Машину, работающую необратимо, запускаем прямым циклом, а машину, работающую обратимо, – обратным. Обе машины подключим к одному и тому же нагревателю и холодильнику в автономном режиме. Это значит, что вся работа, производимая первой машиной, целиком расходуется второй машиной:

$$A_1 = A_2,$$

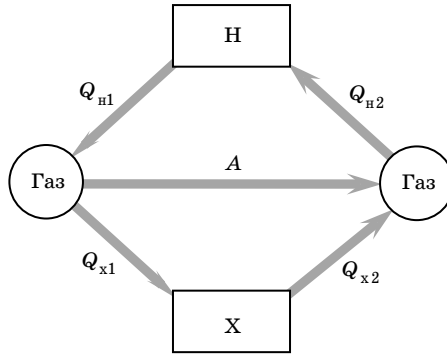


Рис. 19.2. Обратный цикл работы тепловой машины

поэтому индексы «1» и «2» у работ писать не будем. Машины будут работать без какой-либо механической или электрической энергии, потребляемой извне. На рис. 19.2 показана описанная схема включения машин.

Предположим, что коэффициент полезного действия первой машины, работающей необратимо, больше:  $\eta_1 > \eta_2$ ,

$$\eta_1 > \eta_2; \Rightarrow \frac{A}{Q_{н1}} > \frac{A}{Q_{н2}}; \Rightarrow Q_{н2} > Q_{н1}.$$

$$Q_{н} = A + Q_{х}; \quad A + Q_{н2} > A + Q_{х1}; \Rightarrow Q_{х2} > Q_{х1}.$$

Получается, что единственный результат работы этого устройства состоит в отбирании некоторого количества тепла  $\Delta Q_{х} = Q_{х2} - Q_{х1}$  от холодильника и передачи такого же количества тепла  $\Delta Q_{н} = Q_{н2} - Q_{н1}$  нагревателю. Второе начало термодинамики запрещает существование такого устройства.

Наше предположение о том, что  $\eta_1 > \eta_2$ , неверно.

Предположим, что коэффициент полезного действия второй машины, работающей обратимо, больше:  $\eta_2 > \eta_1$ . Снова подключим обе машины к одному и тому же нагревателю и холодильнику. Только машины нужно переставить местами. Машину, работающую обратимо, запустим прямым циклом, а машину, работающую необратимо, – обратным. А этого, как раз, и не сделать. Машину, работающую необратимо, не запустить обратным циклом.

Наше предположение о том, что  $\eta_2 > \eta_1$ , осталось не опровергнутым. Теорема доказана.

### Третья теорема Карно:

*коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей обратимо, не зависит от выбора рабочего тела.*

*Доказываем от противного.*

Имеем две тепловые машины. Первая машина работает с идеальным газом, вторая – с реальным. Обе машины работают обратимо. Машину, работающую с идеальным газом, запускаем прямым циклом, а машину, работающую с реальным газом, – обратным. Обе машины подключим к одному и тому же нагревателю и к одному и тому же холодильнику в автономном режиме. Это значит, что вся работа, производимая первой машиной, целиком расходуется второй:

$$A_1 = A_2,$$

поэтому индексы «1» и «2» у работ писать не будем. Машины будут работать без какой-либо механической или электрической энергии, потребляемой извне. На рис. 19.2 показана описанная схема включения машин. Предположим, что коэффициент полезного действия первой машины, работающей с идеальным газом, больше:  $\eta_1 > \eta_2$ ,

$$\eta_1 > \eta_2; \Rightarrow \frac{A}{Q_{H1}} > \frac{A}{Q_{H2}}; \Rightarrow Q_{H2} > Q_{H1}.$$

$$Q_H = A + Q_X; A + Q_{X2} > A + Q_{X1}; \Rightarrow Q_{X2} > Q_{X1}.$$

Получается, что единственный результат работы этого устройства состоит в отбирании некоторого количества тепла  $\Delta Q_H = Q_{H2} - Q_{H1}$  от холодильника и передачи такого же количества тепла  $\Delta Q_H = Q_{H2} - Q_{H1}$  нагревателю. Такого устройства по второму началу термодинамики быть не может. Наше предположение о том, что  $\eta_1 > \eta_2$  *неверно*.

Предположим, что коэффициент полезного действия второй машины, работающей с реальным газом, больше:  $\eta_2 > \eta_1$ . Снова подключим обе машины к одному и тому же нагревателю и холодильнику. *Это утверждение опровергается точно так же, как и предыдущее.*

Итак, оба наших предположения о том, что  $\eta_1 > \eta_2$  и  $\eta_2 > \eta_1$ , оказались неверными. Остается предположить, что  $\eta_1 = \eta_2$ . Теорема доказана.

В качестве рабочего тела можно использовать любой реальный газ. Допустимо даже, чтобы в изотермическом процессе происходил фазовый переход «газ – жидкость».

При доказательстве второй и третьей теорем мы нигде не пользовались тем, что машина работает по циклу Карно. Эти две теоремы справедливы для любой тепловой машины.

## 20. НЕРАВЕНСТВО КЛАУЗИУСА. ЭНТРОПИЯ

Рассмотрим прямой цикл Карно. Вторая теорема Карно утверждает, что

$$1 - \frac{Q_x}{Q_H} \leq 1 - \frac{T_x}{T_H}.$$

Знак равенства в этой формуле относится к обратимому циклу. Знак строгого неравенства – к необратимому. Из написанного выражения следует

$$\frac{Q_x}{Q_H} \geq \frac{T_x}{T_H}; \Rightarrow \frac{Q_x}{T_x} \geq \frac{Q_H}{T_H}; \Rightarrow 0 \geq \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_x}{T_x}.$$

Посмотрим на машину Карно несколько иначе, а именно – как на газ под действием двух источников тепла. От первого источника газ получает количество теплоты  $Q_1 = Q_H$  при температуре  $T_1 = T_H$ . Второму источнику газ отдает теплоту  $Q_x$  при температуре  $T_2 = T_x$ , т. е. получает от него теплоту  $Q_2 = -Q_x$ :

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

Пусть имеется большое число источников тепла, воздействующих на газ. В таком случае получается *неравенство Клаузиуса*:

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (20.1)$$

Равенство нулю по-прежнему относится к обратимому циклу, строгое неравенство – к необратимому. Дробь под знаком суммы называется *приведенной теплотой*. Рассмотрим произвольный обратимый процесс, показанный на рис. 20.1, в котором газ непрерывно получает или отдает теплоту. В этом случае число слагаемых в сумме становится бесконечно большим, а  $\Delta Q_i$  становятся бесконечно малыми. В формуле (20.1) в этом случае будет знак равенства.

Сумма в формуле (20.1) заменяется контурным интегралом. Интегрирование проводится вдоль графика процесса. Интеграл по замкнутому контуру, когда пределы интегрирования совпадают, имеет специальное обозначение

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (20.2)$$

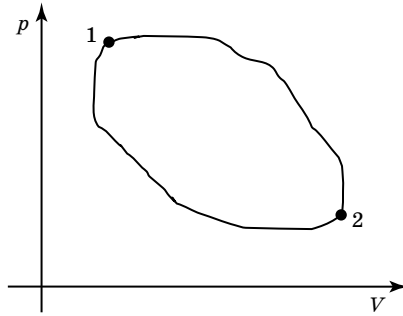


Рис. 20.1. Обратимый циклический процесс

По поводу написанной формулы отметим два момента:

- 1) мы не можем писать  $dQ$ , поскольку теплота не является функцией состояния и ее приращение не является полным дифференциалом;
- 2) если интеграл по замкнутой траектории равен нулю, то интеграл на пути из точки 1 в точку 2 не зависит от траектории<sup>1</sup>, т. е. от термодинамического процесса. Такой интеграл равен разности первообразных на верхнем и нижнем пределах:

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1. \quad (20.3)$$

Величина  $S$  называется *энтропией*. Она зависит только от положения точки в координатах  $(p, V)$ , т. е. от состояния системы. От процесса, в результате которого система оказалась в этом состоянии, она не зависит. Таким образом, *энтропия – функция состояния*. Значит, у нее есть полный дифференциал:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (20.4)$$

Посмотрим на эту формулу наоборот. Выразим элементарную теплоту через приращение энтропии  $\delta Q = TdS$  и по-новому запишем первое начало термодинамики в дифференциальной форме:

$$TdS = PdV + C_V dT, \quad (20.5)$$

где  $C_V$  – теплоемкость газа при постоянном объеме.

---

<sup>1</sup> Это свойство контурных интегралов доказывалось в первой части «Курса физики» для работы потенциальных сил.



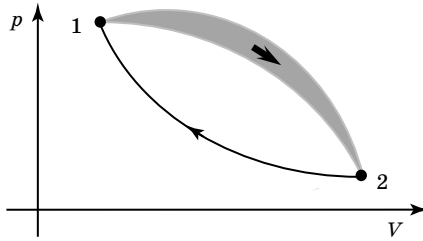


Рис. 20.2. Круговой процесс, состоящий из двух участков

Рассмотрим круговой процесс в замкнутой системе, показанный на рис. 20.2. На верхнем участке этот процесс идет необратимо, а на нижнем участке – обратимо. В целом рассматриваемый цикл необратим.

Неравенство Клаузиуса (20.1) для необратимого цикла – строгое:

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} < 0.$$

Разобьем эту сумму на две суммы: одну – для необратимого участка и вторую – для обратимого:

$$\sum_i^{\text{необр}} \frac{\Delta Q_i}{T_i} + \sum_i^{\text{обр}} \frac{\Delta Q_i}{T_i} < 0.$$

Вторую сумму, взятую на участке 2–1, где процесс протекает обратимо, заменим интегралом:

$$\sum_i^{\text{необр}} \frac{\Delta Q_i}{T_i} + \int_{(2)}^{(1)} \frac{\delta Q}{T} < 0;$$

$$\sum_i^{\text{необр}} \frac{\Delta Q_i}{T_i} + S_1 - S_2 < 0.$$

Поскольку система замкнутая и утечек тепла в ней нет, сумма приведенных теплот в последнем неравенстве равна нулю:

$$\sum_i^{\text{необр}} \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0; \Rightarrow S_1 - S_2 < 0;$$

$$S_1 < S_2. \quad (20.6)$$

Итак, в замкнутой системе на участке 1–2 прошел необратимый процесс. При этом энтропия системы возросла.

Энтропия замкнутой системы возрастает в случае протекания в этой системе необратимых процессов.

Если круговой процесс протекает обратимо, то энтропия, как любая функция состояния, по окончании процесса принимает свое первоначальное значение.

Энтропия замкнутой системы сохраняется в случае протекания в этой системе обратимых процессов.

Энтропия уменьшается в случае, когда совершается процесс, возвращающий систему к исходному состоянию после протекания необратимого процесса. Ранее в п. 17 мы приводили примеры таких процессов. Например, после смешивания горячей и холодной воды получившуюся теплую воду можно частично снова превратить в холодную воду, и частично – в горячую. Для этого можно воспользоваться холодильником и микроволновой печью.

Обратный по отношению к необратимому процесс идет с уменьшением энтропии.

Такой процесс возможен только в открытой, т. е. в незамкнутой системе.

*Энтропия замкнутой системы не может уменьшаться. Она увеличивается в случае протекания в системе необратимых процессов и не меняется в случае протекания обратимых процессов.*

Это утверждение называется законом возрастания энтропии и является еще одной формулировкой второго начала термодинамики.

Отметим, что формула (20.3) позволяет вычислить не саму энтропию, а только ее изменение. Энтропию таким способом можно определить только с точностью до константы. Определить значение этой константы позволяет *третье начало термодинамики*, или *теорема Нернста*. Эта теорема имеет несколько эквивалентных формулировок. В 1911 г. Макс Планк дал следующую формулировку этой теоремы:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (20.7)$$

*При температуре, стремящейся к абсолютному нулю, энтропия системы стремится к нулю.*

## 21. ЭНТРОПИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Вспомним первое начало термодинамики в дифференциальной форме. Поделим левую и правую части формулы (20.5) на температуру:

$$dS = \frac{pdV + C_V dT}{T}. \quad (21.1)$$

Из уравнения Менделеева – Клапейрона следует, что

$$\frac{p}{T} = \frac{\nu R}{V}.$$

В таком случае формула (21.1) преобразуется к виду

$$dS = \nu R \frac{dV}{V} + C_V \frac{dT}{T}; \quad (21.2)$$

$$dS = \nu R d(\ln V) + C_V d(\ln T);$$

$$S = \nu R \ln V + C_V \ln T + S_0. \quad (21.3)$$

Формула (21.3) – это выражение для энтропии идеального газа в координатах  $V, T$ . В ней  $S_0$  – постоянная интегрирования.

Из уравнения Менделеева – Клапейрона следует, что

$$T = \frac{pV}{\nu R}.$$

Следовательно,  $dT = \frac{pdV + Vdp}{\nu R}$ .

Подставляем эти выражения для  $T$  и  $dT$  в формулу (21.2) и получаем:

$$\begin{aligned} dS &= \nu R \frac{dV}{V} + C_V \frac{\left( \frac{pdV + Vdp}{\nu R} \right)}{\left( \frac{pV}{\nu R} \right)} = \nu R \frac{dV}{V} + C_V \frac{pdV + Vdp}{pV} = \\ &= \nu R \frac{dV}{V} + C_V \frac{pdV}{pV} + C_V \frac{Vdp}{pV} = \nu R \frac{dV}{V} + C_V \frac{dV}{V} + C_V \frac{dp}{p} = \\ &= (C_V + \nu R) \frac{dV}{V} + C_V \frac{dp}{p} = C_p d(\ln V) + C_V d(\ln p). \\ S &= C_p \ln V + C_V \ln p + S'_0. \end{aligned} \quad (21.4)$$

Формула (21.4) – это выражение для энтропии идеального газа в координатах  $p, V$ . В ней  $S'_0$  – постоянная интегрирования.

Из уравнения Менделеева – Клапейрона следует, что

$$V = \frac{\nu RT}{p}.$$

Следовательно,  $dV = \nu R \frac{pdT - Tdp}{p^2}$ .

Подставляем эти выражения для  $V$  и  $dV$  в формулу (21.2) и получаем:

$$\begin{aligned} dS &= \nu R \frac{\left( \frac{pdT - Tdp}{p^2} \right)}{\left( \frac{\nu RT}{p} \right)} + C_V \frac{dT}{T} = \nu R \frac{pdT - Tdp}{pT} + C_V \frac{dT}{T} = \\ &= \nu R \frac{pdT}{pT} - \nu R \frac{Tdp}{pT} + C_V \frac{dT}{T} = \nu R \frac{dT}{T} - \nu R \frac{dp}{p} + C_V \frac{dT}{T} = \\ &= (C_V + \nu R) \frac{dT}{T} - \nu R \frac{dp}{p} = C_p d(\ln T) - \nu R d(\ln p). \end{aligned}$$

$$S = C_p \ln T - \nu R \ln p + S''_0. \quad (21.5)$$

Формула (21.5) – это выражение для энтропии идеального газа в координатах  $p, T$ . В ней  $S''_0$  – постоянная интегрирования.

## 22. ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭНТРОПИИ В НЕКОТОРЫХ СЛУЧАЯХ

### 22.1. Смешивание горячей и холодной воды

Имеем две порции воды с одинаковыми массами  $m_1 = m_2 = m = 1$  кг, имеющие температуры  $T_1 = 0$  °С и  $T_2 = 100$  °С. Удельную теплоемкость воды считать постоянной  $c = 4187$  Дж/кг·К. Найти изменение энтропии системы при смешивании двух порций воды. Потерями тепла пренебречь.

Сначала найдем температуру смеси воды  $T_3$ . Теплота, полученная первой, холодной порцией воды, равна

$$Q_1 = cm(T_3 - T_1) = cmT_3 - cmT_1.$$

Теплота, отданная второй, горячей порцией воды, равна

$$Q_2 = cm(T_2 - T_3) = cmT_2 - cmT_3.$$

Поскольку потерь тепла в системе нет,  $Q_1 = Q_2$ .

$$cmT_3 - cmT_1 = cmT_2 - cmT_3; \quad 2cmT_3 = cm(T_1 + T_2);$$

$$T_3 = \frac{T_1 + T_2}{2}; \quad T_3 = 50 \text{ °С}.$$

Изменение энтропии первой порции воды при нагревании

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int_{T_1}^{T_3} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_3} \frac{cm dT}{T} = cm \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} = \\ &= cm \int_{T_1}^{T_3} d \ln T = cm (\ln T_3 - \ln T_1) = cm \ln \frac{T_3}{T_1}. \end{aligned}$$

Поскольку  $T_3 > T_1$ ,  $\Delta S_1 > 0$ , т. е. энтропия первой порции воды увеличивается.

Найдем изменение энтропии второй порции воды при охлаждении:

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \int_{T_2}^{T_3} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{cm dT}{T} = cm \int_{T_2}^{T_3} \frac{dT}{T} = \\ &= cm \int_{T_2}^{T_3} d \ln T = cm (\ln T_3 - \ln T_2) = cm \ln \frac{T_3}{T_2}. \end{aligned}$$

Поскольку  $T_3 < T_2$ ,  $\Delta S_2 < 0$ , т. е. энтропия второй порции воды уменьшается.

Найдем изменение энтропии всей системы в целом:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = cm \ln \frac{T_3}{T_1} + cm \ln \frac{T_3}{T_2} = cm \left( \ln \frac{T_3}{T_1} + \ln \frac{T_3}{T_2} \right) = cm \ln \frac{T_3 T_3}{T_1 T_2}.$$

Выразим  $T_1$  и  $T_2$  через  $T_3$  и  $\Delta T$ , а затем продолжим:  $T_1 = T_3 - \Delta T$ ;  $T_2 = T_3 + \Delta T$ .

$$\Delta S = cm \ln \frac{T_3 T_3}{(T_3 - \Delta T)(T_3 + \Delta T)};$$

$$\Delta S = cm \ln \frac{T_3^2}{T_3^2 - \Delta T^2}. \quad (22.1)$$

Дробь, стоящая под знаком логарифма, больше единицы. Это значит, что логарифм от нее положителен. А это, в свою очередь, значит, что  $\Delta S > 0$ . Энтропия возрастает, что не удивительно. Прошел необратимый процесс.

Вычисления по формуле (22.1):

$$\Delta S = 4187 \ln \frac{323^2}{323^2 - 50^2} = 4187 \ln 1,025 = 101,5 \text{ (Дж/К)}.$$

## 22.2. Контакт горячей и холодной воды

Имеем две порции воды с одинаковыми массами. Температура в одном сосуде – 100 °С, в другом – 0 °С. Можно ли при контакте двух этих порций воды охладить первую порцию до 0 °С, а вторую – нагреть до 100 °С?

Конечное и начальное состояния системы одинаковые. И там, и там одна порция воды горячая, а другая – холодная. Энтропия системы в начальном и конечном состоянии одинаковая. Значит, нужно придумать *обратимый процесс*, который без вмешательства извне охлаждает одну порцию воды от 100 до 0 °С, а при помощи выделившегося тепла нагревает другую такую же порцию же воды от 0 до 100 °С.

Кажется, что это невозможно. Действительно, охладить ровно до 0 °С и нагреть ровно до 100 °С не получится. Но получить на выходе воду с температурами 5 и 95 °С вполне реально. Для наглядности одну порцию воды можно немного подкрасить. На рис. 22.1 показан такой обратимый процесс.

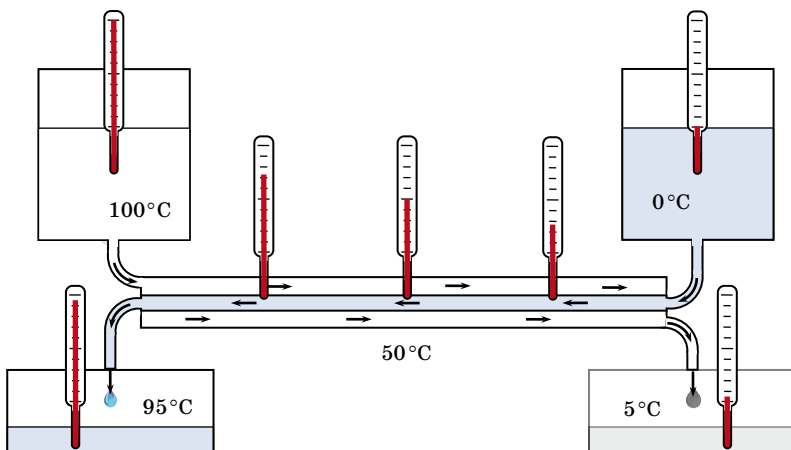


Рис. 22.1. Работа теплообменника

Горячая вода медленно течет слева направо. Навстречу ей тоже медленно течет холодная вода. Трубы находятся в плотном тепловом контакте. Если в каждой точке успевает установиться равновесие, то на выходе из труб будет течь очень холодная и очень горячая вода. Такое устройство называется теплообменником. Энтропия в этом процессе не меняется.

### 22.3. Расширение газа в пустоту

Имеем сосуд с перегородкой посередине. Одна половина сосуда заполнен газом, а вторая – пустая, как это показано на рис. 22.2. Если перегородку убрать, то газ практически сразу заполнит обе половины сосуда. Очевидно, что этот процесс необратим. Найдем изменение энтропии в таком процессе.

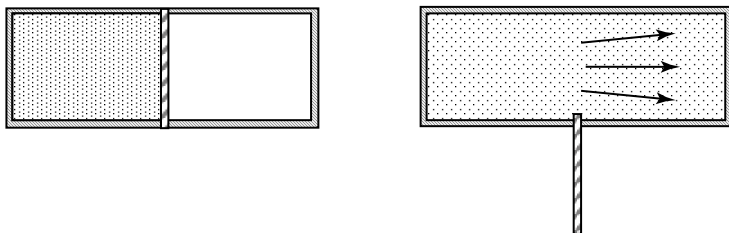


Рис. 22.2. Расширение газа в пустоту

Поскольку газ перемещается без сопротивления, работы в этом процессе он не совершает. Теплоты к газу тоже не подводится, значит, его внутренняя энергия не меняется, температура тоже сохраняется<sup>1</sup>.

Для вычисления изменения энтропии воспользуемся формулой (21.3):

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_2 - S_1 = \nu R \ln V_2 + C_V \ln T_2 - \nu R \ln V_1 - C_V \ln T_1 = \nu R \ln V_2 - \nu R \ln V_1 = \\ &\quad (V_2 = 2V_1) \searrow \quad \quad \quad (T_2 = T_1) \nearrow \\ &= \nu R (\ln V_2 - \ln V_1) = \nu R (\ln 2V_1 - \ln V_1) = \nu R \ln(2V_1/V_1) = \nu R \ln 2. \end{aligned}$$

$$\Delta S = \nu R \ln 2. \quad (22.2)$$

---

<sup>1</sup> Впервые факт неизменности температуры при расширении газа в пустоту был публично продемонстрирован Гей-Люссаком в 1807 г. ученым Лапласу и Бертолле.



### 23. ЭНТРОПИЯ И ВЕРОЯТНОСТЬ

Рассмотрим сосуд, показанный на рис. 23.1, в котором имеется только одна молекула. С одинаковой вероятностью  $\frac{1}{2}$  эта молекула может находиться в любой половине сосуда. Значит, вероятность того, что одна молекула окажется в левой половине сосуда, равна  $\frac{1}{2}$ .

Если в сосуде находятся две молекулы, то они могут с вероятностью  $\frac{1}{4}$  обе находиться как в левой, так и в правой половине сосуда. С вероятностью  $\frac{1}{2}$  в каждой половине сосуда находится по одной молекуле. Все возможные варианты расположения молекул показаны на рис. 23.2.

Вероятность того, что две молекулы окажутся в левой половине сосуда, равна  $\frac{1}{4}$ .

Все возможные варианты расположения трех молекул в сосуде показаны на рис. 23.3.

Вероятность того, что три молекулы окажутся в левой половине сосуда, равна  $\frac{1}{8}$ .

Увеличение числа молекул на 1 приводит к увеличению числа вариантов в 2 раза. Все варианты следует считать равновероятными. Только в одном из них все молекулы собираются в левой половине. Вероятность того, что  $N$  молекул соберутся в левой половине сосуда, равна

$$w = \left(\frac{1}{2}\right)^N. \quad (23.1)$$



Рис. 23.1. Одна молекула в сосуде

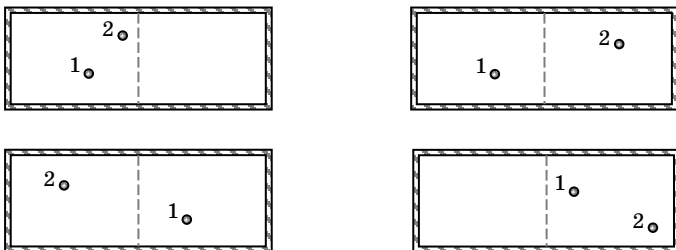


Рис. 23.2. Две молекулы в сосуде

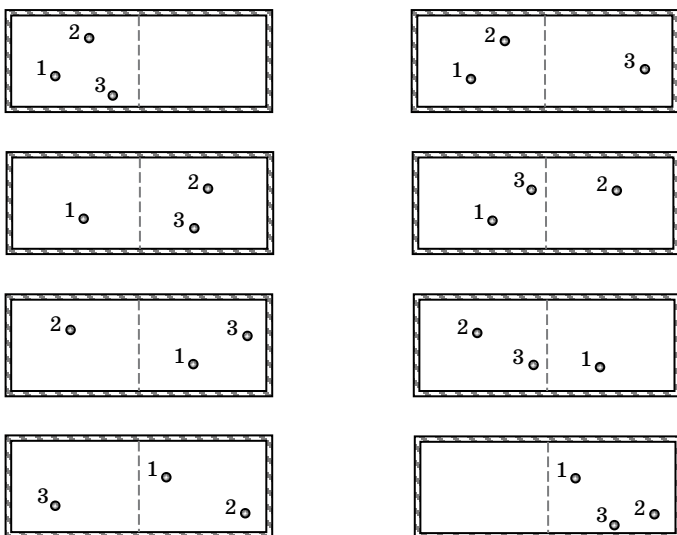


Рис. 23.3. Три молекулы в сосуде

Важно понимать, что все показанные на рис. 23.1–23.3 состояния постоянно переходят друг в друга. Время существования каждого из них зависит от скоростей молекул и от размеров сосуда. Если взять 70 молекул и поместить их в сосуд объемом 1 л при нормальных условиях, то за все время существования Вселенной они только один раз могли бы с вероятностью  $1/2$  случайно все вместе собраться в одной половине сосуда. Бóльшее число молекул само собой в одной половине сосуда не соберется никогда. Если мы все-таки их туда поместим, а потом откроем перегородку, как показано на рис. 22.2, то газ тут же необратимо расширится в пустоту.

*Микросостояние* системы включает в себя состояния всех молекул, т. е. их положения, скорости и угловые скорости. Молекулы при этом рассматриваются как различимые. Состояние сразу всех молекул одновременно – это и есть микросостояние системы. В термодинамике состояние системы задается макроскопическими параметрами. В случае идеального газа – обычно это давление, объем, температура, количество вещества. Эти параметры определяют состояние газа как макроскопического тела. Состояние системы, определяемое значениями макропараметров, называется *макросостоянием*.

Одному макросостоянию соответствует очень большое число микросостояний. Например, на трех правых верхних картинках

на рис. 23.3 показаны три микросостояния, соответствующие одному и тому же макросостоянию – две молекулы слева и одна справа. Три левых нижних картинка на том же рисунке соответствуют другому макросостоянию – одна молекула слева и две справа.

Число микросостояний, соответствующих одному макросостоянию, называется *статистическим весом* макросостояния.

Вернемся к молекулам, распределенным по двум половинам сосуда. Статистический вес макросостояния, когда все молекулы находятся в левой половине сосуда, равен 1. Статистический вес тех состояний, где в обеих половинах сосуда находится одинаковое или почти одинаковое число молекул, несравнимо бóльший. Микросостояния непрерывно переходят друг в друга. Если каким-либо способом собрать все молекулы в одной половине сосуда, то система тут же перейдет в другое, более вероятное состояние. Самопроизвольный случайный обратный переход в принципе возможен, но, как отмечалось выше, за время существования Вселенной он не случится даже при числе молекул в сосуде около 80. В реальных термодинамических системах число молекул на много порядков больше. Такой переход самопроизвольно никогда не произойдет. Процесс расширения газа в пустоту необратим.

Людвигу Больцману удалось показать, что энтропия, введенная Клаузиусом, может быть вычислена по формуле

$$S = k \ln Z, \quad (23.2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $Z$  – статистический вес макросостояния. Даже очень малое увеличение энтропии соответствует немислимо большому увеличению статистического веса состояния и делает самопроизвольный обратный процесс невозможным.

Процесс, протекающий с увеличением энтропии, необратим.

Если энтропия начального и конечного состояний одинакова, то и статистические веса этих состояний тоже одинаковы. В этом случае система может самопроизвольно вернуться в исходное состояние.

Процесс, в котором энтропия не меняется, протекает обратимо.

Мы имеем два определения энтропии. Первое – по Клаузиусу – используется главным образом в термодинамике, второе – по Больцману – используется главным образом в статистической физике. Для термодинамических систем результат вычисления, разумеется, одинаковый. Энтропия как функция, впервые введенная в термодинамике, в дальнейшем получила расширенное толкование.

## Рекомендуемая литература

1. *Иродов И. Е.* Физика макросистем: основные законы. М., 2013.
2. *Савельев И. В.* Курс общей физики: в 5 т. Т. 3: Молекулярная физика и термодинамика. СПб., 2011.
3. *Савельев И. В.* Курс общей физики: учеб. пособие: в 3 т. Т. 1: Механика. Молекулярная физика. М., 2014.
4. *Савельев И. В.* Курс физики: учебник: в 3 т. Т. 1: Механика. Молекулярная физика. М., 2008.
5. *Трофимова Т. И.* Курс физики: учеб. пособие. М., 2007.
6. *Фрш С. Э., Тиморева А. В.* Курс общей физики: учебник: в 3 т. Т. 1. М.; Л., 1962.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Динамический, статистический и термодинамический методы описания систем. Предмет термодинамики. Основные понятия.....	5
2. Температура .....	9
3. Идеальный газ. Давление. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории .....	11
4. Параметры состояния. Уравнение состояния идеального газа. Функция состояния .....	14
5. Работа идеального газа .....	17
5.1. Работа идеального газа в изобарическом процессе.....	19
5.2. Работа идеального газа в изохорическом процессе .....	20
5.3. Работа идеального газа в изотермическом процессе.....	20
6. Внутренняя энергия идеального газа .....	22
7. Теплота. Первое начало термодинамики .....	24
8. Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона .....	27
9. Теплоемкость идеального газа .....	30
9.1. Теплоемкость в изобарическом процессе.....	30
9.2. Теплоемкость в изохорическом процессе .....	31
9.3. Теплоемкость идеального газа в других процессах .....	32
10. Закон Дюлонга – Пти .....	34
11. Скорость звука в газах .....	36
12. Распределение Максвелла .....	39
13. Барометрическая формула .....	45
14. Распределение Больцмана .....	47
15. Работа теплового двигателя. Второе начало термодинамики.....	48
16. Цикл Карно .....	51
17. Обратимость термодинамических процессов .....	53

18. Обратный цикл Карно .....	57
19. Теоремы Карно .....	60
20. Неравенство Клаузиуса. Энтропия.....	64
21. Энтропия идеального газа .....	68
22. Вычисления энтропии в некоторых случаях .....	70
22.1. Смешивание горячей и холодной воды .....	70
22.2. Контакт горячей и холодной воды .....	71
22.3. Расширение газа в пустоту .....	72
23. Энтропия и вероятность .....	74
Рекомендуемая литература .....	77

Учебное издание

**Коваленко Иван Иванович,  
Лавровская Наталья Павловна**

## **КУРС ФИЗИКИ**

Часть 2

# **ТЕРМОДИНАМИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА**

Учебное пособие

ISBN: 978-5-8088-1438-7



9 785808 814387

Редактор *В. А. Черникова*  
Компьютерная верстка *Н. Н. Караваевой*

---

Сдано в набор 19.09.19. Подписано к печати 25.12.19.  
Формат 60×84 1/16. Усл. печ. л. 4,7. Уч.-изд. л. 5,0.  
Тираж 50 экз. Заказ № 588.

---

Редакционно-издательский центр ГУАП  
190000, Санкт-Петербург, Б. Морская ул., 67