

положения внешних тел — стенок сосуда. Давление газа и его энергия — внутренние параметры, так как они зависят от скоростей движения и концентрации молекул газа. Если газ находится во внешнем силовом поле, например электрическом, то напряженность этого поля является внешним параметром для газа, так как она зависит от положения и величин зарядов внешних тел, создающих поле.

В отсутствие внешних полей у газа имеется единственный внешний параметр — объем V . Такого рода системы мы будем называть **простыми системами**. Примерами таких систем, помимо химически однородных газов и их смесей постоянного состава, являются также химически чистые жидкости и растворы постоянного химического состава, если только они не находятся в мелкодисперсном состоянии¹.

8. В термодинамике доказывается, что не все параметры системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, независимы: *внутренние параметры равновесной системы зависят только от ее внешних параметров и температуры.*

Например, равновесное состояние простой системы полностью определяется значениями всего лишь двух параметров — температуры T и объема V (химический состав и масса M всей системы предполагаются заданными). Соответственно, давление в такой системе

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

Это соотношение называют **термическим уравнением состояния**, или, короче, **уравнением состояния**, простой системы. В термодинамике уравнение состояния исследуемой системы предполагается известным из опыта. Теоретический вывод уравнения состояния может быть осуществлен только методами статистической физики. В этом, в частности, наглядно проявляется тесная взаимосвязь между термодинамическим и статистическим методами исследования в современной физике.

9. При изменении внешних параметров системы будет изменяться и состояние системы — система будет совершать **термодинамический процесс**. Термодинамический процесс называют **равновесным**, если в этом процессе система проходит через непрерывную последовательность бесконечно близких состояний ее термодинамического равновесия. Очевидно, что реальный процесс изменения состояния системы тем ближе к равновесному, чем медленнее он осуществляется. Поэтому равновесные процессы часто называют также **квазистатическими**.

§ 9.2. Законы идеальных газов

1. Простейшим объектом исследований в термодинамике и статистической физике являются идеальные газы. **Идеальным газом** называют газ, молекулы которого имеют пренебрежимо малый соб-

¹ В мелкодисперсной жидкой системе существенную роль играет поверхностное натяжение. Поэтому состояние такой системы характеризуется не только ее объемом, но также площадью поверхности, являющейся также внешним параметром системы.

ственный объем и не взаимодействуют друг с другом на расстоянии. В реальных газах существуют силы межмолекулярного притяжения и отталкивания. Силы взаимного отталкивания молекул проявляются при столкновениях молекул газа друг с другом и со стенками сосуда. В § 13.1 будет показано, что при столкновениях молекулы газа ведут себя подобно небольшим абсолютно упругим шарикам, диаметр d которых зависит от химической природы газа и называется эффективным диаметром молекул. Порядок величины d для разных газов один и тот же: $d \sim 10^{-10}$ м. Между молекулами-шариками действуют силы взаимного притяжения. Эти силы быстро убывают с увеличением расстояния r между молекулами и практически равны нулю при $r > 10^{-9}$ м. Таким образом, реальные газы тем ближе по своим свойствам к идеальным, чем больше средние расстояния между молекулами, т. е. чем меньше концентрация молекул и, соответственно, меньше плотность газа.

Многие газы (азот, водород, гелий, кислород, воздух и др.) можно считать идеальными уже при плотностях, соответствующих обычным атмосферным давлениям и температурам. В самом деле, при этих условиях концентрация молекул газа $n_0 \sim 10^{25}$ $1/\text{м}^3$, а среднее расстояние между молекулами $\langle r \rangle \sim \sqrt{1/n_0} \sim 10^{-8}$ м, т. е. настолько велико, что силами взаимного притяжения молекул можно пренебречь. Суммарный собственный объем всех молекул, содержащихся в 1 м^3 газа, $n_0 \frac{\pi d^3}{6} \sim 10^{-6} \text{ м}^3 \ll 1 \text{ м}^3$. Следовательно, собственным объемом молекул газа также можно пренебречь. В то же время суммарная площадь поверхности всех молекул газа, содержащихся в сосуде объемом 1 м^3 , $n_0 \pi d^2 \sim (10^6 \div 10^8) \text{ м}^2$, т. е. во много раз больше площади поверхности стенок сосуда. Поэтому молекулы газа, несмотря на малую величину их эффективного диаметра d , значительно чаще сталкиваются друг с другом, чем со стенками сосуда. Иначе говоря, возможность пренебрежения собственным объемом молекул газа отнюдь не означает возможности пренебрежения их взаимными столкновениями.

2. На основе экспериментов с достаточно разреженными газами был установлен ряд законов, справедливых для идеальных газов. Эти законы подробно рассматривались в курсе физики средней школы, так что мы лишь напомним их.

Закон Бойля—Мариотта: произведение численных значений давления p и объема V идеального газа постоянно, если температура T и масса газа M не изменяются, т. е. при $T = \text{const}$ и $M = \text{const}$

$$pV = \text{const}. \quad (9.2)$$

Закон Бойля—Мариотта характеризует связь между давлением и объемом идеального газа в изотермическом процессе изменения его состояния.

Закон Гей-Люссака: при постоянном давлении объем V данной массы M идеального газа прямо пропорционален его абсолютной температуре T , т. е. при $p = \text{const}$ и $M = \text{const}$

$$V = \alpha V_0 T = V_0 \frac{T}{T_0} \quad \text{или} \quad \frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = \text{const}, \quad (9.3)$$

где V_0 — объем газа при температуре $T_0 = 273,15$ К и $\alpha = 1/T_0$ — коэффициент объемного расширения газа.

Закон Гей-Люссака характеризует связь между объемом и температурой идеального газа в изобарическом процессе изменения его состояния.

Закон Шарля: при постоянных объеме V и массе M идеального газа давление газа p прямо пропорционально его абсолютной температуре T , т. е. при $V = \text{const}$ и $M = \text{const}$

$$p = \alpha p_0 T = p_0 \frac{T}{T_0} \quad \text{или} \quad \frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0} = \text{const}, \quad (9.4)$$

где p_0 — давление газа при температуре $T_0 = 273,15$ К.

Учитывая соотношение (9.1) между абсолютной температурой T и температурой t по стоградусной шкале, законы Гей-Люссака (9.3) и Шарля (9.4) можно переписать в форме

$$\left. \begin{aligned} V &= V_0(1 + \alpha t), \\ p &= p_0(1 + \alpha t), \end{aligned} \right\} \quad (9.5)$$

где V_0 и p_0 — значения объема и давления газа при $t = 0^\circ$ С.

3. С помощью законов Бойля—Мариотта и Гей-Люссака (или Шарля) легко найти связь между давлением, объемом и температурой для произвольного равновесного состояния идеального газа. Пусть при температуре T_1 и давлении p_1 рассматриваемый идеальный газ, имеющий общую массу M , занимает объем V_1 , а при произвольной температуре T и произвольном давлении p — занимает объем V . Осуществим переход газа из начального состояния (p_1, V_1, T_1) в состояние (p, V, T) в два этапа. Сначала переведем газ в промежуточное состояние (p_1, V', T) путем нагревания (или охлаждения) от температуры T_1 до T при постоянном давлении равном p_1 . По закону Гей-Люссака

$$\frac{V'}{T} = \frac{V_1}{T_1}, \quad \text{т. е.} \quad V' = \frac{V_1}{T_1} T.$$

Затем осуществим переход газа из этого состояния (p_1, V', T) в состояние (p, V, T) путем сжатия (или расширения) от объема V' до V при постоянной температуре, равной T . По закону Бойля — Мариотта

$$pV = p_1 V' = \frac{p_1 V_1}{T_1} T.$$

Следовательно,

$$\frac{pV}{T} = C = \text{const}. \quad (9.6)$$

Это соотношение, впервые полученное Б. Клапейроном, называют уравнением Клапейрона. Оно показывает, что для данной массы иде-

ального газа отношение произведения численных значений давления и объема к абсолютной температуре есть величина постоянная. Постоянную C называют газовой постоянной. Ее численное значение зависит от массы и химического состава газа, а также от выбора единиц измерения p , V и T .

Если масса газа равна M , то объем, занимаемый газом,

$$V = M \cdot v,$$

где v — удельный объем газа, связанный с плотностью ρ этого газа соотношением $v = 1/\rho$.

Тогда по уравнению (9.6)

$$pMv = CT$$

или

$$pv = \frac{C}{M} \cdot T = BT, \quad (9.7)$$

где $B = \frac{C}{M}$ представляет собой газовую постоянную, отнесенную к единице массы. Ее называют удельной газовой постоянной. Значение B от массы газа M не зависит, так как ни p , ни v , ни T непосредственно от M не зависят.

4. Единицей количества вещества в Международной системе единиц (СИ) служит моль. Из определения этой единицы, приведенного в § 4 Приложения, видно, что моли различных газов содержат одинаковое число молекул, называемое числом Авогадро N_A . Из опытов найдено, что $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Величину μ , равную отношению массы M газа к количеству N молей, содержащихся в нем: $\mu = M/N$, называют молярной массой газа. В СИ молярную массу измеряют в кг/моль. Она прямо пропорциональна относительной массе молекул газа:

$$\mu = 10^{-3} \frac{m}{m_0},$$

где m — масса молекулы рассматриваемого газа, а m_0 — атомная единица массы по углеродной шкале, т. е. одна двенадцатая часть массы атома наиболее распространенного на Земле изотопа углерода ¹²C.

Молярным объемом газа называют величину $V_\mu = V/N$, где V — объем, занимаемый N молями газа. Так как масса моля численно равна μ , то $V_\mu = \mu v$, где v — удельный объем. Поэтому из уравнения (9.7) следует, что для идеального газа

$$\frac{pV_\mu}{T} = \mu B = R \quad \text{или} \quad pV_\mu = RT, \quad (9.8)$$

где R представляет собой газовую постоянную, отнесенную к молью газа.

В 1811 г. А. Авогадро был установлен закон, по которому *моли различных газов при одинаковых давлениях и температурах занимают одинаковые объемы*. Так, при нормальных условиях ($T = 273,15$ К и $p = 1,0132 \cdot 10^5$ Па = 1 атм = 760 мм рт. ст.) моль любого газа занимает объем $22,415 \cdot 10^{-3}$ м³. Из закона Авогадро и уравнения (9.8) следует, что молярная газовая постоянная R одинакова для всех газов. Поэтому ее называют *универсальной газовой постоянной*. Приведем некоторые значения R в разных системах единиц. Из уравнения (9.8) при нормальных условиях имеем:

$$R = \frac{22,415 \cdot 1,0132 \cdot 10^5}{273,15} \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) =$$

$$= 0,848 \text{ кгс} \cdot \text{м}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 1,99 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}) =$$

$$= 0,0821 \text{ м}^3 \cdot \text{атм}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}).$$

При решении задач в системе СГС применяют значение $R = 8,31 \times 10^7$ эрг/(моль·К). Иногда используют значение $R = 0,0821$ л·атм/(моль·К).

Если рассматривают не один моль газа, а M килограммов газа, т. е. $\frac{M}{\mu}$ молей, то полный объем газа $V = \frac{M}{\mu} V_{\mu}$ и уравнение (9.8) можно записать в следующей форме:

$$pV_{\mu} \frac{M}{\mu} = \frac{M}{\mu} RT$$

или

$$pV = \frac{M}{\mu} RT. \quad (9.9)$$

Уравнение (9.9) называют *уравнением Менделеева — Клапейрона*. Оно представляет собой наиболее общую форму записи *уравнения состояния идеального газа*. Из него легко получить выражение для плотности газа ρ :

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{p\mu}{RT} = \frac{\rho}{BT}. \quad (9.10)$$

Часто удобно пользоваться еще одной формой уравнения (9.8). Введем так называемую *постоянную Больцмана* k , равную отношению универсальной газовой постоянной R к числу Авогадро N_A :

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}}{6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}/\text{К}. \quad (9.11)$$

В системе СГС $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К.

Из уравнения (9.8) имеем

$$p = \frac{kN_A}{V_\mu} \cdot T = k \cdot n_0 \cdot T, \quad (9.12)$$

где $n_0 = \frac{N_A}{V_\mu}$ — число молекул в единице объема газа.

Вопросы для повторения

1 В чем сущность и различие термодинамического и статистического методов исследования физических явлений?

2. Какой смысл вкладывается в понятие «термодинамическое состояние тела»? Какие параметры состояния Вы знаете?

3. Какие газы называют идеальными? Сформулируйте основные законы идеальных газов

Примеры решения задач

Задача 9.1. В баллон при помощи компрессора нагнетают воздух. Температура внутри баллона 320 К. До какой плотности можно довести воздух в баллоне, если предохранительный клапан, прикрывающий отверстие в $1,2 \cdot 10^{-5}$ м², удерживается силой 60 Н? Атмосферное давление $1,01 \cdot 10^5$ Па. Рассматривать сжатый в баллоне воздух как идеальный газ с молярной массой 0,029 кг/моль.

Д а н о

$$\begin{aligned} T &= 320 \text{ К}, \\ S &= 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2, \\ F &= 60 \text{ Н}, \\ \mu &= 0,029 \text{ кг/моль}, \\ p_0 &= 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па} \end{aligned}$$

$\rho = ?$

Р е ш е н и е

Воспользуемся уравнением (9.10):

$$p = \frac{p\mu}{RT},$$

где R — универсальная газовая постоянная, а p — максимальное давление воздуха в баллоне.

Это давление представляет собой сумму атмосферного давления p_0 и давления, производимого силой F на клапан

$$p = p_0 + \frac{F}{S}.$$

Следовательно, искомая плотность воздуха

$$\rho = \frac{\left(p_0 + \frac{F}{S}\right) \mu}{RT}.$$

Вычисления производим в Международной системе единиц (СИ):

$$\rho = \frac{\left(1,01 \cdot 10^5 + \frac{60 \cdot 10^5}{1,2}\right) \cdot 29}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 320} \text{ кг/м}^3 = 55,7 \text{ кг/м}^3$$

Задача 9.2 Определить удельный объем 0,032 кг азота и 0,008 кг кислорода при давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па и температуре 273 К, считая азот и кислород идеальными газами.