

системой в квазистатическом процессе перехода из макросостояния a в макросостояние b , равно

$$Q = \int_a^b dQ,$$

и эта величина зависит существенным образом от характера процесса, выбранного для перехода $a \rightarrow b$. В следующем параграфе мы покажем это на некоторых примерах.

7.3. Применения к идеальному газу

Чтобы лучше понять результаты, полученные в предыдущем параграфе, мы применим их к простому случаю идеального газа. Такой газ, независимо от того, является ли он одноатомным или многоатомным, характеризуется следующими двумя свойствами:

1. Уравнение состояния, связывающее среднее давление, температуру и объем, занимаемый v молями газа, имеет вид (4.93), т. е.

$$\bar{p}V = vRT. \quad (37)$$

2. При фиксированной температуре среднее значение \bar{E} внутренней энергии газа [см. (4.86)] не зависит от его объема:

$$\bar{E} = \bar{E}(T) \text{ независимо от } V. \quad (38)$$

Среднее значение внутренней энергии \bar{E} непосредственно связано с молярной теплоемкостью c_v (при постоянном объеме). Действительно, из (5.23) следует

$$c_v = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V. \quad (39)$$

Здесь индекс V указывает на то, что при дифференцировании объем V считается постоянным. Из (38) следует, что молярная теплоемкость также не зависит от объема V газа, но может зависеть от его температуры T . Если объем V не меняется, то (39) позволяет нам написать следующее выражение для изменения средней энергии \bar{E} при изменении абсолютной температуры на величину dT :

$$d\bar{E} = v c_v dT. \quad (40)$$

Из второго свойства идеального газа (38) следует, что приращение внутренней энергии идеального газа может возникнуть только от изменения температуры и не зависит от того, что происходит с объемом. Поэтому формула (40) имеет общее значение: она справедлива независимо от того, какими изменениями объема dV сопровождается изменение температуры dT . В специальном случае, когда c_v не зависит от T , из (40) следует:

$$\text{если } c_v \text{ не зависит от } T, \text{ то } \bar{E} = v c_v T + \text{const}. \quad (41)$$

Сделанные выше замечания позволяют написать общее выражение для тепла dQ , поглощенного идеальным газом при бесконечно малом квазистатическом изменении состояния, если температура газа изменяется на dT , а объем — на dV . Применяя выражение (5.14) для работы, произведенной над газом, мы имеем

$$dQ = d\bar{E} - dW = d\bar{E} + p dV. \quad (42)$$

С помощью (40) и (37) отсюда следует

$$dQ = nc_V dT + \frac{vRT}{V} dV. \quad (43)$$

Изменение энтропии газа в рассматриваемом процессе равно, согласно (32),

$$dS = \frac{dQ}{T} = nc_V \frac{dT}{T} + vR \frac{dV}{V}. \quad (44)$$

Энтропия идеального газа. Чему равна энтропия $S(T, V)$ газа, находящегося в макросостоянии с температурой T и объемом V , если мы знаем, что в другом макросостоянии с температурой T_0 и объемом V_0 энтропия имеет значение $S(T_0, V_0)$? Для ответа на этот вопрос достаточно совершить квазистатический переход из начального макросостояния (T_0, V_0) в конечное макросостояние (T, V) , осуществив этот переход как последовательность почти равновесных макросостояний, в которых газ имеет температуру T' и объем V' . Например, мы можем начать с того, что начальный объем V_0 остается неизменным, а температура меняется квазистатически от T_0 до T . Этого можно достичь, осуществляя тепловой контакт газа с последовательностью тепловых резервуаров, температура которых отличается на бесконечно малую величину. Из (44) следует, что такой процесс меняет энтропию газа на величину

$$S(T, V_0) - S(T_0, V_0) = v \int_{T_0}^T \frac{c_V(T')}{T'} dT'. \quad (45)$$

Далее, поддерживая температуру T газа постоянной и очень медленно меняя его объем (передвигая, например, поршень), мы перейдем из начального значения V_0 в конечное V . Из (44) мы получаем, что в таком процессе изменение энтропии газа равно

$$S(T, V) - S(T, V_0) = vR \int_{V_0}^V \frac{dV'}{V'} = vR (\ln V - \ln V_0). \quad (46)$$

Складывая (45) и (46), получаем полное изменение энтропии:

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = v \left[\int_{T_0}^T \frac{c_V(T')}{T'} dT' + R \ln \frac{V}{V_0} \right]. \quad (47)$$

Мы можем рассматривать макросостояние (T_0, V_0) как некоторое стандартное макросостояние нашего газа. Тогда выражение (47) дает нам зависимость энтропии S любого другого макросостояния газа от температуры T и объема V , которую можно записать в следующем виде:

$$S(T, V) = v \left[\int \frac{c_V(T)}{T} dT + R \ln V + \text{const} \right], \quad (48)$$

где константа является функцией фиксированных параметров T_0 и V_0 стандартного макросостояния, а неопределенный интеграл является функцией температуры T . Выражение (48) является интегральной формой равенства (44). Из формул (47) и (48) непосредственно следует, что число доступных газу состояний растет с увеличением абсолютной температуры (или энергии) и с увеличением объема, который могут занимать молекулы газа.

Особенно простым является случай, когда молярная теплоемкость c_V постоянна (т. е. не зависит от температуры) в представляющей интерес области температур. [Например, для одноатомного газа мы показали в (5.26), что $c_V = \frac{3}{2}R$.] В этом случае c_V можно вынести за знак интеграла, и, так как $dT'/T' = d(\ln T')$, выражения (47) и (48) принимают вид:

если c_V не зависит от T , то

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = v \left[c_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \right], \quad (49)$$

или

$$S(T, V) = v [c_V \ln T + R \ln V + \text{const}]. \quad (50)$$

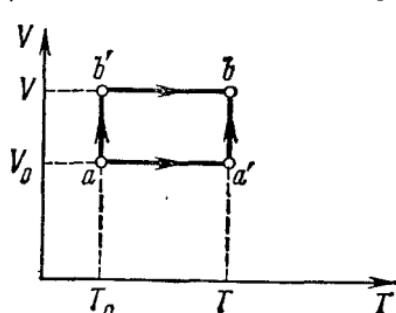
Замечание. Отметим, что выражения (47) и (48) для изменения энтропии зависят только от температуры и объема (T_0, V_0) начального макросостояния a и от температуры и объема (T, V) конечного макросостояния b . С другой стороны, полное количество поглощенного тепла Q зависит от конкретного процесса, с помощью которого совершался переход от a к b . Рассмотрим, например, следующие два процесса, каждый из которых переводит систему из макросостояния a в макросостояние b .

1. Сохраняя постоянным объем V_0 , перейдем квазистатически из начального макросостояния a [точка (T_0, V_0) на рис. 7.5] в промежуточное макросостояние $a'(T, V_0)$. Затем при постоянной температуре T осуществим квазистатическое увеличение объема и перейдем из этого макросостояния в конечное макросостояние b [точка (T, V)]. Используя (43) и допуская, что молярная теплоемкость c_V остается постоянной, мы найдем полное количество тепла, поглощенное в процессе $a \rightarrow a' \rightarrow b$:

$$Q_1 = vc_V(T - T_0) + vRT \ln \frac{V}{V_0}, \quad (51)$$

Рис. 7.5. Два различных квазистатических процесса, переводящие систему из начального макросостояния a (температура T_0 , объем V_0) в конечное макросостояние b (температура T , объем V).

количество тепла, поглощенное в



где первый член отвечает теплу, поглощенному на пути $a \rightarrow a'$, а второй член — теплу, поглощенному при переходе $a' \rightarrow b$.

2. При постоянной температуре T_0 перейдем квазистатически из начального макросостояния (T_0, V_0) в промежуточное макросостояние $b'(T_0, V)$. Затем, сохранив объем постоянным, совершим квазистатический переход из состояния b' в конечное макросостояние $b(T, V)$. С помощью (43) мы теперь найдем, что полное количество тепла, поглощенного в процессе $a \rightarrow a' \rightarrow b$, равно

$$Q_2 = vRT_0 \ln \frac{V}{V_0} + vc_V(T - T_0). \quad (52)$$

Здесь первый член справа отвечает теплу, поглощенному при переходе из a в b' , а второй член — теплу, поглощенному при переходе из b' в b . Заметим, что количества тепла (51) и (52), поглощенные в процессах 1 и 2, не совпадают, так как коэффициент при $\ln(V/V_0)$ в первом процессе пропорционален T , а во втором процессе T_0 . С другой стороны, изменение энтропии (49) в обоих процессах одинаково, в соответствии с общим выводом (36).

Адиабатическое сжатие или расширение. Рассмотрим адиабатически изолированный идеальный газ. Он не может поглощать тепло. Предположим, что объем этого газа меняется квазистатически. При этом должна меняться и температура газа. Действительно, равенство (43) должно выполняться на всех стадиях квазистатического процесса, для которого $dQ=0$, так как поглощения тепла не происходит. Итак,

$$c_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0.$$

Деля обе части равенства на RT , мы получаем

$$\frac{c_V}{R} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0. \quad (53)$$

Допустим, что теплоемкость c_V не зависит от температуры, по крайней мере в ограниченном температурном интервале, соответствующем нашему процессу. В этом случае уравнение (53) можно сразу проинтегрировать и мы получаем

$$\frac{c_V}{R} \ln T + \ln V = \text{const } *). \quad (54)$$

Таким образом,

$$\ln T^{c_V/R} + \ln V = \text{const}, \quad \ln [T^{c_V/R} V] = \text{const},$$

или

$T^{c_V/R} V = \text{const.}$

(55)

Эта формула показывает, каким образом температура термически изолированного идеального газа зависит от объема.

Если нас интересует зависимость давления газа от объема, то достаточно воспользоваться уравнением состояния (37), из которого

*) Заметим, что (54) следует непосредственно из (50), если мы используем общий результат (18), согласно которому энтропия изолированной системы не меняется в любом квазистатическом процессе.

следует, что $T \propto \bar{p}V$. Подставляя $\bar{p}V$ вместо T в (55), получим

$$(\bar{p}V)^{c_V/R} V = \text{const.}$$

Возводя обе части равенства в степень R/c_V , получим

$$\bar{p}V^\gamma = \text{const.}, \quad (56)$$

где

$$\gamma = 1 + \frac{R}{c_V} = \frac{c_V + R}{c_V}. \quad (57)$$

Выражение (56) интересно сравнить с уравнением такого квазистатического процесса, когда газ не является термически изолированным, а удерживается при постоянной температуре T с помощью контакта с резервуаром, находящимся при той же температуре. В этом случае (37) дает

$$\bar{p}V = \text{const.} \quad (58)$$

Сравнение (56) и (58) показывает, что если газ термически изолирован, его давление падает с увеличением объема более быстро, чем в том случае, когда температура газа поддерживается постоянной.

Интересным приложением формулы (56) является задача о распространении звука в газе. Пусть частота звуковых колебаний равна ω ; тогда интервал времени между последовательными сжатиями и разрежениями данного малого объема газа будет порядка $\tau \sim 1/\omega$. Частота ω обычного звука достаточно велика и величина τ соответственно мала. За время порядка τ не успевает происходить обмен теплом между нашим малым объемом газа и окружающей газовой средой. Поэтому каждый малый элемент газа испытывает сжатие и расширение, которые являются адиабатическими, и его упругие свойства описываются уравнением (56). В результате оказывается, что скорость распространения звука в газе зависит от константы γ , т. е. от удельной теплоемкости газа. Таким образом, измерение скорости звука является прямым методом определения величины γ [формула (57)].

7.4. Основные положения статистической термодинамики

Мы начали со статистических постулатов п. 3.3, а затем подробно исследовали тепловое и механическое взаимодействие между макроскопическими системами. В частности, мы рассмотрели основные положения теории, которая носит название *статистической термодинамики*. Теперь мы прервем наше изложение, с тем, чтобы вернуться к этим основным положениям.