

недостающую энергию». В таком случае правым окажется неспециалист, а не физик.

В соответствии с фактическим положением вещей предположим, что давление воздуха в комнате всегда равно атмосферному. В обычных обозначениях энергия единицы массы воздуха в комнате равна (аддитивной константой пренебрегаем)

$$u = c_v T$$

и, следовательно, энергия единицы объема равна

$$u^1 = c_v \rho T,$$

или, учитывая уравнение состояния  $p/\rho = RT$ ,

$$u^1 = \frac{c_v p}{R}.$$

Для воздуха при атмосферном давлении

$$u^1 = 0,0604 \text{ кал/см}^3.$$

Следовательно, количество энергии в комнате не зависит от температуры и целиком определяется показанием барометра. Вся энергия, которую мы вводим в комнату при отоплении, уходит через поры в стенах наружу.

Я приношу бутылку красного вина из холодного погреба, и она принимает температуру теплой комнаты. Она становится теплее, однако внутренняя энергия ее увеличивается за счет наружного, а не комнатного воздуха.

Почему же все-таки мы топим? По той же самой причине, по которой жизнь на Земле была бы невозможна без солнечного излучения. При этом дело заключается не в падающей энергии. Последняя будет снова излучена вплоть до пренебрежимо малой доли, подобно тому как человек не меняет своего веса, несмотря на принятие пищи. Условия нашего существования требуют известной температуры, и чтобы ее поддерживать, используется не увеличение энергии, а понижение энтропии.

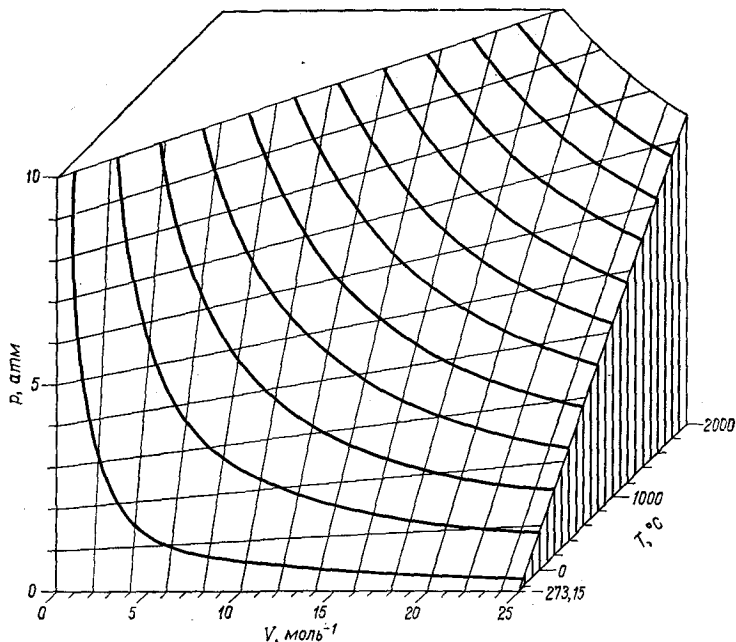
Будучи студентом, я с пользой прочел небольшую книгу Ф. Вальда «Царица мира и ее тень». Имелась в виду энергия и энтропия. Достигнув более глубокого понимания, я пришел к выводу, что их надо поменять местами. В гигантской фабрике естественных процессов принцип энтропии занимает место директора, который предписывает вид и течение всех сделок, в то время как закон сохранения энергии играет лишь роль бухгалтера, который приводит в равновесие дебет и кредит.

*Р. Эмден*

Приведенная выше заметка была опубликована в английском журнале «Природа» [1]. Она показалась А. Зоммерфельду настолько интересной, что он счел нужным привести ее в своем учебнике [2]. Р. Эмден известен своими работами по астрофизике и метеорологии, в частности своей статьей «Термодинамика небесных тел» в [3].

## § 11. Уравнение состояния

*Существование уравнения состояния.* Для однозначного определения термически равновесного состояния системы обычно достаточно задать значения нескольких функций состояния. Например, термически равновесное состояние простого газа или жидкости определяется только двумя переменными: давлением  $p$



Ф и г. 3. Давление идеального газа.

и удельным объемом  $v$  (иногда число переменных может быть больше; например если газ находится во внешнем электрическом или магнитном поле, то значения напряженностей этих полей  $E$  и  $H$  также являются переменными, от которых может зависеть состояние газа). Отсюда и из нулевого закона термодинамики (1.1) следует, что между температурой  $\theta$  (в произвольной шкале) и функциями состояния должно существовать функциональное соотношение (см. задачу 23). Если функциями состояния являются  $p$  и  $v$ , такое соотношение можно записать в форме

$$\theta = f(p, v),$$

которая и является уравнением состояния. Подобным же образом можно показать, что и для более общих систем существуют функциональные соотношения между температурой и необходимым и достаточным набором переменных (не включающих в себя температуру), т. е. существует уравнение состояния. Однако термодинамика ничего не говорит относительно функциональной формы уравнения состояния, за исключением того, что уравнение состояния должно удовлетворять некоторым условиям устойчивости (см. гл. 3, § 8). Для каждой конкретной системы уравнения

состояния определяются эмпирически или методами статистической механики, так что в рамках термодинамики они считаются заданными при определении системы.

*Уравнение состояния идеального газа.* Уравнение состояния в общем виде записывается следующим образом:  $pV = g(\theta)$ . Однако если воспользоваться газовой температурной шкалой (с помощью второго закона термодинамики) можно показать, что она совпадает с абсолютной температурной шкалой; см. гл. 2, § 5), то это уравнение состояния принимает вид

$$pV = nRT = NkT, \quad (1.11)$$

где  $n$  — число молей,  $N$  — число молекул,  $R$  — газовая постоянная,  $k$  — постоянная Больцмана:

$$R = 8,314 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1} = 1,9872 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1},$$

$$k = 1,3803 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1} = 8,616 \cdot 10^{-5} \text{ эв} \cdot \text{град}^{-1}.$$

На фиг. 3 изображена поверхность, описываемая уравнением (1.11). Любой реальный газ становится идеальным в пределе высоких температур и низких плотностей. С помощью второго закона термодинамики можно показать, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема  $V$  (см. гл. 2, задача 2):

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \quad U = U(T). \quad (1.12a)$$

Вид функции  $U(T)$  определяется эмпирически или теоретически методами статистической механики. При нормальных температурах соотношение

$$U = nC_V^0 T \quad (1.12b)$$

является хорошим приближением для большинства чистых газов, поэтому теплоемкость будет постоянной. Для этих температур молярная теплоемкость при постоянном объеме  $C_V^0$  равна

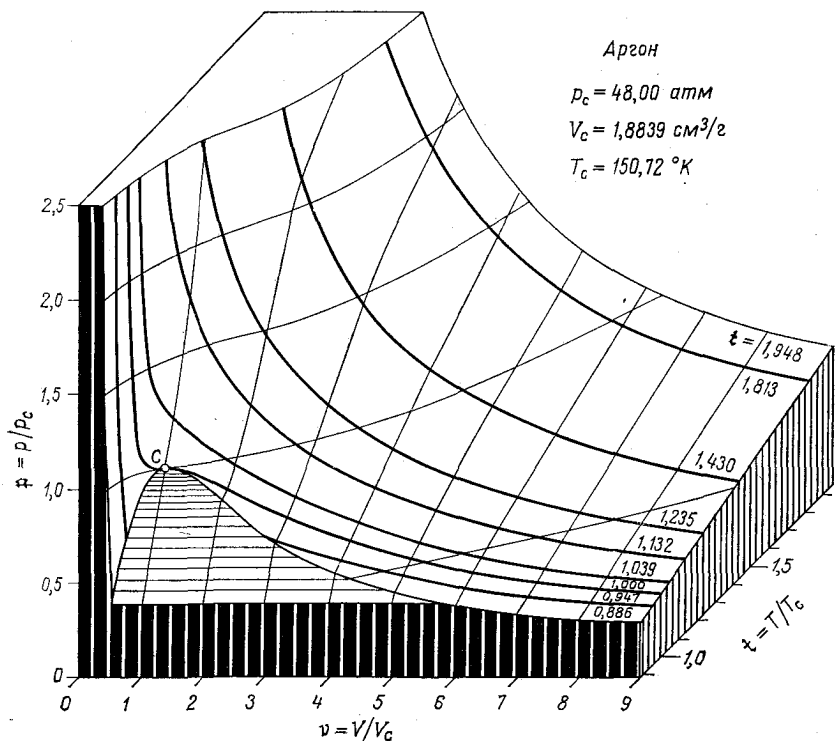
$$C_V^0 = \begin{cases} \frac{3}{2} R & (\text{одноатомный газ}), \\ \frac{5}{2} R & (\text{двухатомный газ}), \\ 3R & (\text{многоатомный газ}). \end{cases} \quad (1.13)$$

*Смесь идеальных газов.* Смесь из  $r$  видов идеальных газов подчиняется следующему уравнению состояния:

$$pV = nRT, \quad n = \sum_i n_i, \quad (1.14)$$

где  $n_i$  — число молей  $i$ -го компонента ( $i = 1, 2, \dots, r$ ). Аналогом соотношения (1.12) является соотношение

$$U = \sum_i n_i C_{Vi}^0 T, \quad (1.15)$$



Ф и г. 4. Поверхность, описываемая уравнением состояния для аргона.

которое обычно справедливо в области средних значений температуры.

Парциальное давление  $i$ -го компонента  $p_i$  определяется соотношением

$$p_i V = n_i R T, \quad (1.16)$$

откуда следует

$$p = \sum_i p_i.$$

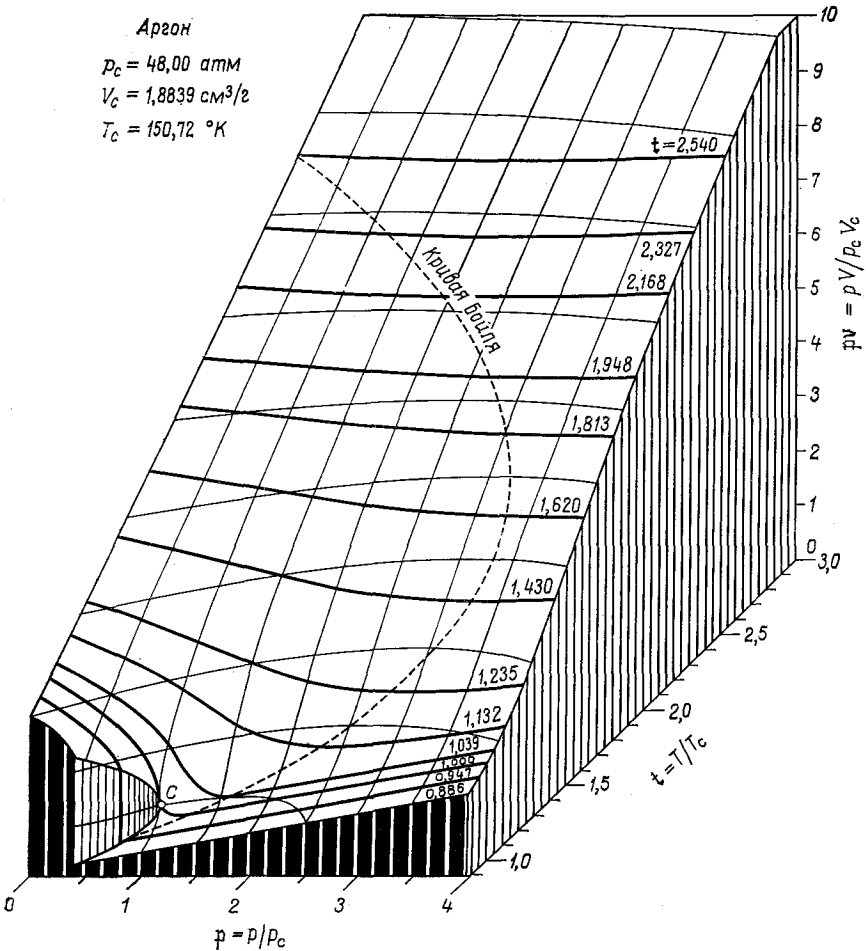
Уравнение состояния идеального газа пригодно для описания реальных газов в предельном случае достаточно низких давлений и достаточно высоких температур. Для более высоких давлений (более высоких плотностей) и более низких температур отклонения от закона идеального газа становятся более существенными. Это видно, например, из фиг. 4 и 5, на которых приведены данные для аргона. Оказывается, что плотный газ при охлаждении может

Аргон

$$p_c = 48,00 \text{ атм}$$

$$V_c = 1,8839 \text{ см}^3/\text{г}$$

$$T_c = 150,72 \text{ }^\circ\text{К}$$



Ф и г. 5. Рельеф  $p - V$ -поверхности для аргона.

перейти в жидкое состояние. Существует большое число уравнений состояния, описывающих плотные газы. Мы упомянем только два из них.

Уравнение состояния ван дер Ваальса записывается в виде

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (1.17)$$

где  $v = V/n$  — молярный объем газа. Благодаря своей простой аналитической форме это уравнение часто используется для приближенного описания реальных газов. Постоянные  $a$  и  $b$  для

различных газов приведены в табл. 1, взятой из книги Эпштейна [4].

Таблица 1

Газ	$a \cdot 10^{-6}$ , атм. см <sup>6</sup> /моль <sup>2</sup>	$b$ , см <sup>3</sup> /моль
He	0,03415	23,71
Ne	0,2120	17,10
H <sub>2</sub>	0,2446	26,61
Ar	1,301	30,22
N <sub>2</sub>	1,346	38,52
O <sub>2</sub>	1,361	32,58
CO	1,486	39,87
CO <sub>2</sub>	3,959	42,69
N <sub>2</sub> O	3,788	44,18
H <sub>2</sub> O	5,468	30,52
Cl <sub>2</sub>	6,501	56,26
SO <sub>2</sub>	6,707	56,39

*Вириальное разложение* (уравнение состояния Камерлинг Оннеса). Для реальных газов часто применяется следующее разложение:

$$pv = RT \left( 1 + \frac{A_2}{v} + \frac{A_3}{v^2} + \dots \right), \quad (1.18)$$

или

$$pv = RT (1 + B_2p + B_3p^2 + \dots), \quad (1.19)$$

где  $A_2, A_3, \dots, B_2, B_3, \dots$ , являются функциями температуры и называются *вириальными коэффициентами*.

*Идеальный парамагнетик и закон Кюри*. Намагниченность  $M$  магнитного тела является функцией внешнего поля  $H$  и температуры  $T$ . Вещество называют идеальным парамагнетиком, если его уравнение состояния имеет вид

$$M = f \left( \frac{H}{T} \right) \quad (f(0) = 0). \quad (1.20)$$

В частности, если величина  $H/T$  мала, то уравнение (1.20) записывается в приближенной форме:

$$M = \frac{CH}{T}; \quad (1.21)$$

это соотношение называется законом Кюри, а  $C$  — константой Кюри. Неметаллические кристаллы, содержащие ионы парамагнитных металлов, часто подчиняются этому закону, однако он несправедлив при температурах, близких к абсолютному нулю (см. гл. 3, задача 26).