Таким образом, изменение энтропии

$$\Delta S = N \ln \frac{(P_1+P_2)^2}{4P_1P_2}.$$

3. Найти энергию идеального газа, находящегося в цилиндрическом сосуде (радиуса R и длины l), вращающемся вокруг своей оси с угловой скоростью Ω.

Решение. Согласно § 34 вращение эквивалентно появлению внешнего «центробежного» поля с потенциальной энергией $u = m\Omega^2 r^2/2$ (r — расстояние частицы до оси вращения).

При наличии внешнего поля в подынтегральном выражении в (42,2) появится лишний множитель $e^{-u/T}$, соответственно чему в аргументе логарифма в (42,3) объем V заменится на интеграл $\int e^{-u/T} dV$. Поэтому имеем следующую формулу:

$$F = F_0 - NT \ln \frac{1}{V} \int e^{-u/T} dV,$$

где F_0 — свободная энергия газа в отсутствие внешнего поля.

В данном случае имеем с помощью этой формулы для свободной энергии (во вращающейся системе координат)

$$F' = F_0 - NT \ln \frac{1}{\pi R^2 l} \int_0^l \int_0^R e^{m\Omega^2 r^2/2T} 2\pi r \, dr \, dz =$$

$$= F_0 - NT \ln \left[\frac{2T}{m\Omega^2 R^2} \left(e^{m\Omega^2 R^2/2T} - 1 \right) \right].$$

Момент импульса газа

$$M = -\frac{\partial F'}{\partial \Omega} = -\frac{2NT}{\Omega} + \frac{NmR^2\Omega}{1 - e^{-m\Omega^2R^2/2T}}.$$

Энергия во вращающейся вместе с телом системе

$$E' = F' - T\frac{\partial F'}{\partial T} = E_0 - \frac{Nm\Omega^2R^2}{2\left(1 - e^{-m\Omega^2R^2/2T}\right)} + NT,$$

а энергия в покоящейся системе координат (см. (26,5))

$$E = E' + M\Omega = E_0 + \frac{Nm\Omega^2R^2}{2\left(1 - e^{-m\Omega^2R^2/2T}\right)} - NT$$

(E_0 — энергия покоящегося газа).

§ 43. Идеальный газ с постоянной теплоемкостью

Мы увидим в дальнейшем, что в целом ряде важных случаев теплоемкость газа оказывается — в более или менее значительных интервалах температуры — величиной постоянной, не зависящей от температуры. Имея в виду это обстоятельство, мы вычислим здесь в общем виде термодинамические величины такого газа.

Дифференцируя выражение (42,9) для энергии, найдем, что функция $f(T)$ связана с теплоемкостью c_v посредством $-Tf''(T) = c_v$. Интегрируя это соотношение, получим

$$f(T) = -c_v T \ln T - \zeta T + \varepsilon_0,$$

где ζ и ε_0—постоянные. Подставляя в (42,4), получим для свободной энергии следующее окончательное выражение:

$$F = N\varepsilon_0 - NT\ln\frac{eV}{N} - Nc_vT\ln T - N\zeta T. \tag{43,1}$$

Постоянная ζ называется *химической постоянной* газа. Для энергии получим

$$E = N\varepsilon_0 + Nc_vT, \tag{43,2}$$

т. е. линейную функцию температуры.

Термодинамический потенциал Φ газа получается прибавлением к (43,1) величины $PV = NT$, причем надо еще выразить объем газа через давление и температуру:

$$\Phi = N\varepsilon_0 + NT\ln P - Nc_pT\ln T - N\zeta T. \tag{43,3}$$

Тепловая функция $W = E + PV$ равна

$$W = N\varepsilon_0 + Nc_pT. \tag{43,4}$$

Наконец, дифференцируя (43,1) и (43,3) по температуре, получим энтропию, выраженную соответственно через T и V или T и P:

$$S = N\ln\frac{eV}{N} + Nc_v\ln T + (\zeta + c_v)N. \tag{43,5}$$

$$S = -N\ln P + Nc_p\ln T + (\zeta + c_p)N. \tag{43,6}$$

Из этих выражений для энтропии можно, в частности, непосредственно получить зависимость, связывающую объем, температуру и давление идеального газа (с постоянной теплоемкостью) при его адиабатическом расширении или сжатии (так называемая *адиабата Пуассона*). Поскольку при адиабатическом процессе остается постоянной энтропия, то из (43,6) имеем: $-N\ln P + Nc_p\ln T = \mathrm{const}$, откуда $T^{c_p}/P = \mathrm{const}$ или, используя (42,11),

$$T^{\gamma}P^{1-\gamma} = \mathrm{const}, \tag{43,7}$$

где γ обозначает постоянное отношение

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}. \tag{43,8}$$

Используя также уравнение состояния $PV = NT$, получим соотношения между T и V и между P и V

$$TV^{\gamma-1} = \mathrm{const}, \quad PV^{\gamma} = \mathrm{const}. \tag{43,9}$$

Задачи

1. Два одинаковых идеальных газа с одинаковыми давлениями P и числом частиц N, но с разными температурами T_1 и T_2, находятся в сосудах с объемами V_1 и V_2. Затем сосуды соединяются. Найти изменение энтропии.

Решение. До соединения сосудов энтропия обоих газов (равная сумме их энтропий) была согласно (43,6) $S_0 = -2N \ln P + Nc_p \ln T_1T_2$ [1]. После соединения сосудов температуры газов выравниваются. Сумма энергий обоих газов остается постоянной. Пользуясь выражением (43,2) для энергии, находим

$$T = {}^1/_2 (T_1 + T_2)$$

(T — температура после выравнивания).

После соединения сосудов газ имеет $2N$ частиц и занимает объем $V_1 + V_2 = N(T_1 + T_2)/P$. Его давление теперь равно $2NT/(V_1 + V_2) = P$, т. е. остается тем же. Энтропия при этом равна

$$S = -2N \ln P + 2Nc_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Изменение энтропии

$$\Delta S = S - S_0 = Nc_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2}.$$

2. Найти работу, производимую над идеальным газом при адиабатическом сжатии.

Решение. При адиабатическом процессе количество тепла $Q = 0$, так что $R = E_2 - E_1$, где $E_2 - E_1$ — изменение энергии при процессе. Согласно (43,2) находим: $R = Nc_v(T_2 - T_1)$, где T_2 и T_1 — температуры газа после и до процесса; R можно выразить через начальный и конечный объемы V_1 и V_2, пользуясь соотношением (43,9):

$$R = Nc_vT_1\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1\right] = Nc_vT_2\left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}\right].$$

3. Найти количество тепла, получаемого газом при процессе, происходящем при постоянном объеме (изохорном).

Решение. Поскольку в данном случае работа $R = 0$, то имеем

$$Q = E_2 - E_1 = Nc_v(T_2 - T_1).$$

4. Найти работу и количество тепла при процессе, происходящем при постоянном давлении (изобарном).

Решение. При постоянном давлении имеем

$$R = -P(V_2 - V_1), \quad Q = W_2 - W_1,$$

откуда

$$R = N(T_1 - T_2), \quad Q = Nc_p(T_2 - T_1).$$

5. Найти работу, совершаемую над газом, и количество тепла, получаемое им при сжатии от объема V_1 до объема V_2, согласно уравнению $PV^n = a$ (политропический процесс).

Решение. Работа

$$R = -\int_{V_1}^{V_2} P\,dV = \frac{a}{n-1}\left(V_2^{1-n} - V_1^{1-n}\right).$$

Поскольку сумма количества тепла и работы равна полному изменению энергии, имеем: $Q = Nc_v(T_2 - T_1) - R$, и так как $T = PV/N = (a/N)V^{1-n}$, то

$$Q = a\left(c_v + \frac{1}{1-n}\right)\left(V_2^{1-n} - V_1^{1-n}\right).$$

---

[1] Несущественные при решении задач постоянные члены в энтропии и энергии мы везде опускаем.

6. Найти работу, производимую над идеальным газом, и количество тепла, получаемое им, когда газ совершает круговой процесс (т. е. после процесса возвращается в исходное состояние), состоящий из двух изохорных и двух изобарных процессов: газ переходит из состояния с давлением и объемом P_1, V_1 в состояние с P_1, V_2, далее в состояние с P_2, V_2, далее с P_2, V_1 и, наконец, опять с P_1, V_1.

Решение. Изменение энергии при круговом процессе равно нулю, так как исходное состояние совпадает с конечным. Поэтому работа и количество тепла, получаемые при таком процессе, равны друг другу с обратными знаками ($R=-Q$). Для того чтобы найти R в данном случае, замечаем, что при изохорных процессах работа равна нулю, а при двух изобарных, соответственно, $-P_1(V_2-V_1)$ и $-P_2(V_1-V_2)$. Таким образом,

$$R=(V_2-V_1)(P_2-P_1).$$

7. То же для кругового процесса, состоящего из двух изохорных и двух изотермических (последовательные состояния газа имеют объем и температуру: 1) V_1, T_1; 2) V_1, T_2; 3) V_2, T_2; 4) V_2, T_1; 5) V_1, T_1).

Решение.

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

8. То же для цикла из двух изотермических и двух адиабатических процессов (последовательные состояния имеют энтропию, температуру и давление: 1) S_1, T_1, P_1; 2) S_1, T_2; 3) S_2, T_2, P_2; 4) S_2, T_1; 5) S_1, T_1, P_1).

Решение.

$$Q=(T_2-T_1)(S_2-S_1)=(T_2-T_1)\left(N\ln\frac{P_1}{P_2}+Nc_p\ln\frac{T_2}{T_1}\right).$$

9. То же для цикла из двух изобарных и двух изотермических процессов (последовательные состояния: 1) P_1, T_1; 2) P_1, T_2; 3) P_2, T_2; 4) P_2, T_1; 5) P_1, T_1).

Решение. Работа, произведенная над газом при изобарных процессах, равна (см. задачу 4) $N(T_1-T_2)$ и $N(T_2-T_1)$, а при изотермических $NT_2\ln\frac{P_2}{P_1}$ и $NT_1\ln\frac{P_1}{P_2}$. Сумма их равна

$$R=N(T_2-T_1)\ln\frac{P_2}{P_1}.$$

10. То же для цикла из двух изобарных и двух адиабатических процессов (последовательные состояния газа: 1) P_1, S_1, T_1; 2) P_1, S_2; 3) P_2, S_2, T_2; 4) P_2, S_1; 5) P_1, S_1, T_1).

Решение. Температура во втором состоянии есть $T_2(P_2/P_1)^{(1-\gamma)/\gamma}$, а в четвертом $T_1(P_1/P_2)^{(1-\gamma)/\gamma}$ (их можно найти из T_1 и T_2 с помощью соотношения (43,7)). Количество тепла, получаемое газом при адиабатических процессах, равно нулю, а при изобарных (см. задачу 4)

$$Nc_p\left[T_2\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}-T_1\right] \quad \text{и} \quad Nc_p\left[T_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}-T_2\right].$$

Таким образом,

$$Q=Nc_pT_1\left[\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}-1\right]+Nc_pT_2\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}-1\right].$$

11. То же для цикла из двух изохорных и двух адиабатических процессов (последовательные состояния: 1) V_1, S_1, T_1; 2) V_1, S_2; 3) V_2, S_2, T_2; 4) V_2, S_1; 5) V_1, S_1, T_1).

Решение. С помощью результата задачи 2 находим

$$R = Nc_v T_2 \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}\right] + Nc_v T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right].$$

12. Определить максимальную работу, которую можно получить при соединении сосудов с двумя одинаковыми идеальными газами, имеющими одинаковые температуру T_0 и число частиц N, но разные объемы V_1 и V_2.

Решение. Максимальная работа совершается, если процесс происходит обратимо, т. е. остается постоянной энтропия; при этом работа равна разности энергий до и после процесса (§ 19). До соединения сосудов энтропия обоих газов, равная сумме их энтропий, была, согласно (43,5)

$$S_0 = N \ln \frac{e^2 V_1 V_2}{N^2} + 2Nc_v \ln T_0.$$

После соединения сосудов мы имеем газ, состоящий из $2N$ частиц, занимающий объем $V_1 + V_2$ при некоторой температуре T. Его энтропия

$$S = 2N \ln \frac{e(V_1+V_2)}{2N} + 2Nc_v \ln T.$$

Из условия $S_0 = S$ находим температуру T:

$$T = T_0 \left[\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}\right]^{\frac{\gamma-1}{2}}.$$

Энергия обоих газов до соединения сосудов была $E_0 = 2Nc_vT_0$. После соединения $E = 2Nc_vT$. Поэтому максимальная работа

$$R_{\max} = E_0 - E = 2Nc_v(T_0 - T) = 2Nc_vT_0\left[1 - \left(\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}\right)^{\frac{\gamma-1}{2}}\right].$$

13. То же, что в предыдущей задаче, если до соединения сосудов газы имели одинаковое давление P_0 и разные температуры T_1 и T_2.

Решение. Аналогично решению задачи 12 находим

$$R_{\max} = Nc_v \left\{ T_1 + T_2 - 2^\gamma \sqrt{T_1T_2} \left[\frac{T_1T_2}{(T_1+T_2)^2}\right]^{\frac{\gamma-1}{2}} \right\}.$$

14. Найти минимальную работу, которую надо произвести над идеальным газом для того, чтобы сжать его от давления P_1 до давления P_2 при постоянной температуре, равной температуре среды ($T = T_0$).

Решение. Согласно (20,2) минимальная работа $R_{\min} = (E_2 - E_1) - T_0(S_2 - S_1) + P_0(V_2 - V_1)$, где индексы 1 и 2 показывают, что величины относятся к газу до и после сжатия. В данном случае энергия E не меняется (так как температура постоянна), т. е. $E_2 - E_1 = 0$. Пользуясь (43,6), находим изменение энтропии при изменении давления от P_1 до P_2: $S_2 - S_1 = N \ln \frac{P_1}{P_2}$, изменение же объема: $V_2 - V_1 = NT_0\left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right)$. Отсюда находим

$$R_{\min} = NT_0\left[\ln\frac{P_2}{P_1} + P_0\left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right)\right].$$

15. Определить максимальную работу, которую можно получить с помощью идеального газа при охлаждении от температуры T до температуры среды T_0 при постоянном объеме.

Решение. По общей формуле (20,3) находим

$$R_{\max}=Nc_v(T-T_0)+Nc_vT_0\ln\frac{T_0}{T}.$$

16. То же для газа, охлаждающегося от температуры T до температуры среды T_0 и в то же время расширяющегося так, что его давление меняется от P до давления среды P_0.

Решение.

$$R_{\max}=Nc_v(T-T_0)+NT_0\ln\frac{P}{P_0}+Nc_pT_0\ln\frac{T_0}{T}+N\left(T\frac{P_0}{P}-T_0\right).$$

17. Из большого теплоизолированного резервуара газ с температурой T_0 вытекает в пустой теплоизолированный сосуд, причем давление газа в резервуаре поддерживается постоянным. Найти изменение температуры газа в этом процессе.

Решение. Энергия E газа в сосуде складывается из энергии E_0, которую он имел в резервуаре, и работы, произведенной над ним при «изгнании» из резервуара. Поскольку состояние газа в резервуаре можно считать стационарным, мы получаем условие $W_0=E$ (ср. § 18). Отсюда температура газа в сосуде

$$T=\gamma T_0.$$

§ 44. Закон равнораспределения

Прежде чем приступить к подробному вычислению термодинамических величин газов с учетом различных квантовых эффектов, полезно рассмотреть эту же задачу с точки зрения чисто классической статистики. В дальнейшем мы увидим, в каких случаях и в какой мере получающиеся при этом результаты могут быть применены к реальным газам.

Молекула представляет собой конфигурацию атомов, совершающих малые колебания около определенных положений равновесия, соответствующих минимуму потенциальной энергии их взаимодействия. Последняя имеет при этом вид

$$u=\varepsilon_0+\sum_{i,\,k=1}^{r_{\text{кол}}}a_{ik}q_iq_k,$$

где ε_0 — потенциальная энергия взаимодействия атомов, когда все они находятся в положениях равновесия; второй же член есть квадратичная функция координат, определяющих отклонения атомов от положений равновесия. Число $r_{\text{кол}}$ координат в этой функции есть число колебательных степеней свободы молекулы.

Последнее можно определить по числу n атомов в молекуле. Именно, n-атомная молекула имеет всего $3n$ степеней свободы. Из них три соответствуют поступательному движению молекулы как целого и три — ее вращению как целого. Если все атомы расположены по одной прямой (в частности, у двухатомной