

Простейшими термодинамическими процессами являются процессы, протекающие при неизменности одного какого-либо параметра. Такие процессы носят название *изопроцессов*. Процесс, протекающий при неизменном объеме, называют *изохорным*; процесс, протекающий при неизменном давлении, называют *изобарным*; процесс, протекающий при неизменной температуре, называют *изотермическим*.

К числу важнейших термодинамических процессов относятся также процессы, осуществляемые в обстановке полной термической

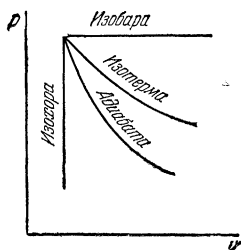


Рис. 183. Графическое изображение изопроцессов.

изолированности тела, т. е. без притока и отдачи тепла. Эти процессы носят название *адиабатных* процессов. Особо важную роль играет в термодинамике процесс равновесного адиабатного расширения или сжатия тела. Линию, изображающую этот процесс, называют *адиабатой* (рис. 183).

В последующем, анализируя содержание второго начала термодинамики, мы увидим, что каждому телу присуща некая величина, которая подобно температуре существует благодаря неупорядоченности молекулярных и внутримолекулярных движений. Эта величина носит название *энтропии*. При равновесных адиабатных процессах она остается неизменной. Поэтому равновесные адиабатные процессы носят также название *изоэнтропийных* процессов, а адиабату иначе называют *изоэнтропой*.

§ 77. Уравнение Клапейрона

Известно, что разреженные газы подчинены законам Бойля и Гелюссака. Закон Бойля гласит, что при изотермическом сжатии газа давление изменяется обратно пропорционально объему. Следовательно, при $t = \text{const}$

$$pv = \text{const.}$$

Согласно закону Гелюссака¹⁾ нагревание газа на 1°C при постоянном давлении влечет за собой его расширение на $\frac{1}{273,16}$ того объема, который он занимает при 0°C и при том же неизменном давлении.

Следовательно, если v_0 есть объем, занимаемый газом при 0°C и при давлении p , а v есть объем, занимаемый этим газом при $t^\circ \text{C}$

¹⁾ Этот закон установленный экспериментально в 1802 г французским физиком Ге-Люссаком, за несколько лет до того был высказан в качестве догадки тоже французским ученым Шарлем. Поэтому указанный закон часто называют **закон Ш а р л я**.

и при том же давлении p , то

$$v - v'_0 = \frac{v'_0}{273,16} t.$$

Будем изображать состояние газа точкой на диаграмме p, v (координаты какой-либо точки в этой диаграмме указывают численные значения давления p и объема 1 г или 1 моля газа; на рис. 184 нанесены линии, для каждой из которых $pv = \text{const}$, — это изотермы газа)¹⁾.

Представим себе, что газ был взят в некотором выбранном произвольно состоянии C , при котором его температура есть t , давление

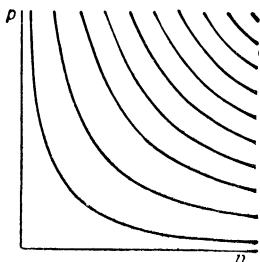


Рис 184 Изотермы газа по закону Бойля.

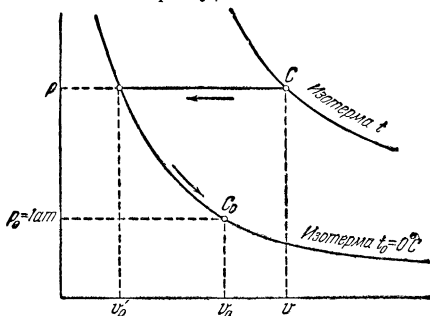


Рис 185 Диаграмма поясняющая вывод уравнения Клапейрона из законов Бойля и Ге-Люссака.

p и занятый им объем v . Охладим его до 0°C , не изменяя давления p (рис. 185). На основании закона Ге-Люссака можно написать, что

$$v = \frac{v'_0}{273,16} (t + 273,16).$$

Теперь, поддерживая температуру 0°C , будем сжимать газ или, если требуется, предоставим ему возможность расширяться до тех пор, пока его давление не сделается равным одной физической атмосфере. Это давление обозначим через p_0 , а объем, который в результате окажется занятым газом (при $p_0 = 1 \text{ атм}$ и 0°C), через v_0 (точка C_0 на рис. 185). На основании закона Бойля

$$pv'_0 = p_0 v_0.$$

Умножая почленно первое равенство на второе и сокращая на v'_0 , получим:

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273,16} (t + 273,16). \quad (3)$$

¹⁾ Эти линии представляют собой гиперболы. Чем выше температура, тем большее значение имеет произведение pv и тем дальше от начала координат расположена соответствующая изотерма.

Это уравнение впервые было выведено Б. П. Клапейроном, выдающимся французским инженером, работавшим в России профессором Института путей сообщения с 1820 по 1830 г. Постоянную величину $\frac{p_0 v_0}{273,16}$ называют *газовой постоянной*.

По закону, открытому в 1811 г. итальянским ученым Авогадро, все газы независимо от их химической природы при одинаковом давлении занимают одинаковый объем, если они взяты в количествах, пропорциональных их молекулярному весу. Пользуясь в качестве единицы массы молекул (или, что то же, грамм-молекулой, грамм-молем), закон Авогадро можно сформулировать так: при определенной температуре и определенном давлении *моль любого газа будет занимать один и тот же объем*. Так, например, при 0°C и при давлении 760 мм 1 г-моль любого газа занимает 22,421 л.

Законы Бойля, Ге-Люссака и Авогадро, найденные экспериментально, позже были выведены теоретически из молекулярно-кинетических представлений (Крёнигом в 1856 г., Клаузиусом в 1857 г. и Максвеллом в 1860 г.). С молекулярно-кинетической точки зрения закон Авогадро (который, подобно другим газовым законам, является точным для идеальных газов и приближенным для реальных) означает, что *в равных объемах двух газов содержится одинаковое число молекул, если эти газы находятся при одинаковой температуре и одинаковом давлении*.

Пусть m_0 есть масса (в граммах) атома кислорода, а m — масса молекулы какого-либо вещества, M — молекулярный вес этого вещества: $M = \frac{m}{\frac{1}{16}m_0}$. Очевидно, что число N молекул, содержащихся

в моле какого-либо вещества, равно:

$$N = \frac{M \cdot 1 \text{ г}}{m} = \frac{16 \text{ г}}{m_0},$$

т. е. *моль любого вещества содержит одно и то же число молекул*. Это число равно $6,0247 \cdot 10^{23}$; оно называется *числом Авогадро*.

Д. И. Менделеев в 1874 г. указал, что благодаря закону Авогадро уравнение Клапейрона, синтезирующее законы Бойля и Ге-Люссака, приобретает наибольшую общность, когда оно отнесено не к обычной весовой единице (грамм или килограмм), а к молю газов. Действительно, поскольку моль любого газа при 0°C и $p=1 \text{ ат}$ занимает объем, равный 22,421 л, численное значение газовой по-

стоянной $\frac{p_0 v_0}{273,16}$ для всех газов, взятых в количестве 1 грамм-молекулы, должно быть одинаково независимо от их химической природы.

Газовую постоянную для 1 моля газа обычно обозначают буквой R и называют *универсальной газовой постоянной*:

$$R = \frac{p_0 v_0}{273,16}, \quad \text{где } p_0 = 1 \text{ ат и } v_0 = 22,421 \text{ л.} \quad (4)$$

Если в объеме v (а значит, и v_0) содержится не 1 моль газа, а ν молей, то, очевидно,

$$p\nu = \nu RT. \quad (5)$$

Численное значение универсальной газовой постоянной зависит от того, в каких единицах измерены стоящие в левой части уравнения Клапейрона величины p и v . Например, если давление измерять в кг/см^2 и объем в см^3 , то $p_0 = 1,033 \text{ кг/см}^2$ и $v_0 = 22\,421 \text{ см}^3$; отсюда

$$R = \frac{1,033 \cdot 22421}{273,16} = 84,80 \frac{\text{кг} \cdot \text{см}}{\text{градус} \cdot \text{моль}}.$$

В табл. 3 (стр. 316) даны значения газовой постоянной, выраженной в различных часто применяемых единицах.

Когда газовая постоянная входит в формулу, все члены которой выражены в калорических единицах энергии, то и газовая постоянная должна быть выражена в калориях; приближенно,

$$R \approx 2 \frac{\text{кал}}{\text{градус} \cdot \text{моль}}, \quad \text{точнее}$$

$$R = 1,987 \frac{\text{кал}}{\text{градус} \cdot \text{моль}}.$$

Вычисление универсальной газовой постоянной основано, как мы видели, на законе Авогадро, согласно которому все газы независимо от их химической природы занимают при 0°C и $p = 1 \text{ ат}$ объем

$$v_0 = 22,421 \text{ л.} \quad (6)$$

В действительности объем v_0 , занимаемый 1 молем газа при нормальных условиях, для большинства газов не вполне точно равен 22,421 л (например, для кислорода и азота он немного меньше, для водорода — немного больше). Если это учесть при вычислении R , то обнаружится некоторое расхождение в численном значении R для различных по химической природе газов. Так, для кислорода вместо $8,317 \cdot 10^7 \text{ эрг/градус} \cdot \text{моль}$ получается $8,312 \cdot 10^7$, для азота $8,314 \cdot 10^7$. Это несоответствие находится в связи с тем, что все вообще газы при обычной плотности не вполне точно следуют законам Бойля и Гелюссака.

В технических расчетах вместо измерения массы газа в молях обычно измеряют массу газа в килограммах. Пусть объем v содержит $n \text{ кг}$ газа. Коэффициент ν в уравнении Клапейрона означает число молей, содержащихся в объеме v , т. е. в данном случае

Численные значения газовой постоянной $R = \frac{p_0 v_0}{273,16}$, выраженной в различных единицах

Единицы, в которых измерено давление	Единицы, в которых измерен объем газа	«Нормальное» давление p_0 , выраженное в единицах, указанных в первом столбце	Объем v_0 1 г-моля газа при нормальных условиях, выраженный в единицах, указанных во втором столбце	R
дин/см ²	см ³	1 013 250	22 421	$8,3166 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{градус} \cdot \text{моль}}$
кг/см ²	см ³	1,0333	22 421	$84,80 \frac{\text{кг} \cdot \text{см}}{\text{градус} \cdot \text{моль}}$
кг/м ²	м ³	10,333	0,02242	$0,848 \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{градус} \cdot \text{моль}}$
ат	см ³	1	22 421	$82,06 \frac{\text{атмосфера} \cdot \text{см}^3}{\text{градус} \cdot \text{моль}}$
ат	л	1	22,421	$0,08206 \frac{\text{атмосфера} \cdot \text{литр}}{\text{градус} \cdot \text{моль}}$
мм рт. ст.	см ³	760	22 421	$6,237 \cdot 10^4 \frac{\text{мм рт. ст. см}^3}{\text{градус} \cdot \text{моль}}$

в n кг газа. Так как моль составляет M г (где M —молекулярный вес газа), то, очевидно, в 1 г газа содержится $\frac{1}{M}$ долей моля и, следовательно, в n кг газа содержится

$$\nu = n \cdot \frac{1000}{M} \text{ молей.}$$

Стало бы, для технических расчетов в килограммах уравнение Клапейрона можно записать так:

$$p\nu = n \cdot VT, \quad (7)$$

где $V = \frac{1000}{M} R$.

Постоянную величину V называют *удельной* (или *характеристической*) *газовой постоянной*.

Нередко уравнение Клапейрона пишут также в следующей форме:

$$p = V \cdot \rho T, \quad (8)$$

где $\rho = \frac{n}{v}$ есть плотность, измеренная числом килограммов газа в 1 м³ (нетрудно сообразить, что числовые значения плотности, выраженной в кг/м³, будут в 1000 раз больше числовых значений той же плотности, выраженной в г/см³).

Поскольку все реальные газы в той или иной мере (и притом неодинаково) отступают от закона Авогадро и в противоречии с этим законом имеют не вполне тождественные объемы для 1 моля при нормальных условиях, то при более точных расчетах пользуются характеристическими газовыми постоянными, полученными не из универсальной газовой постоянной, а вычисленными непосредственно из плотностей газов при нормальных условиях по формуле

$$B = \frac{p_0 v_0}{273,16}, \quad (9)$$

где $p_0 = 1 \text{ ат}$ и v_0 — объем 1 кг газа при 1 ат и 0°С . Для газов, которые даже при небольших степенях сжатия показывают заметное отклонение от уравнения Клапейрона, вычисление характеристической постоянной проводят методом графической экстраполяции.

В таблице даны значения характеристических газовых постоянных B для случая, когда давление в уравнении Клапейрона выражено в килограммах на 1 м^2 , а объем выражен в куб. метрах.

Вещество	Химическая формула	B	Вещество	Химическая формула	B
Воздух	—	29,27	Углекислота (угольный ангидрид) . .	CO_2	19,14
Водород	H_2	422,6	Сернистый ангидрид	SO_2	13,15
Кислород	O_2	26,47	Метан (болотный газ)	CH_4	52,95
Азот	N_2	30,13	Этилен	C_2H_4	30,26
Окись азота	NO	28,19	Пары воды	H_2O	47,06
Закись азота	N_2O	19,20	» спирта	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	18,42
Окись углерода . .	CO	39,26	» бензола	C_6H_6	10,86

Уравнение Клапейрона является приближенно справедливым не только для химически однородных газов, но также и для смеси газов ¹⁾).

¹⁾ В случае смеси нескольких газов можно говорить лишь о среднем молекулярном весе; это понятие в сущности является чуждым для химии, но небесполезным в физике.

Средним молекулярным весом химически неоднородного вещества (смеси газов, раствора, сплава и т. д.) называют молекулярный вес, который был бы присущ этому веществу, если бы оно было химически однородно и состояло из молекул, имеющих массу такую же, какова средняя масса молекул, фактически содержащихся в смеси.

Пусть 1 г смеси состоит из q_1 долей грамма некоторого первого вещества с молекулярным весом M_1 , q_2 долей грамма второго вещества с молекулярным весом M_2 и т. д. Так как грамм-молекула состоит из авогадрова числа молекул,

то 1 г первого вещества содержит $\frac{N}{M_1}$ молекул; значит, q_1 долей грамма этого вещества содержит $\frac{q_1}{M_1} N$ молекул, q_2 долей грамма второго вещества содер-