

кость, замерзающую при очень низкой температуре. Такой жидкостью часто служит пентан; пентановые термометры пригодны для измерения температур до -200°C с точностью до десятых долей градуса. Для более точных измерений низких температур обычно пользуются «термометрами сопротивления», действие которых основано на зависимости электрического сопротивления металлов от температуры. Для измерения высоких температур служат электрические пирометры (до 1700°C), которые позволяют определять температуру по величине электродвижущей силы, возникающей при нагревании места спая двух металлов. Измерение еще более высоких температур осуществляется при помощи оптических пирометров.

1.6. Термодинамика идеальных газов

Известно, что для разреженных газов справедливы законы Бойля, Гей-Люсака и Джоуля. По закону Бойля при изотермическом сжатии или расширении газа давление изменяется обратно пропорционально объему, т. е.

$$pv = \text{const.} \quad (1.5)$$

По закону Гей-Люсака нагревание газа на 1°C при постоянном давлении p влечет за собой его расширение на $1/273,15$ часть того объема $v_{0,p}$, который он занимает при 0°C и при том же давлении p :

$$v - v_{0,p} = \frac{v_{0,p}}{273,15} t. \quad (1.6)$$

В совокупности законы Бойля и Гей-Люсака дают уравнение Клапейрона — Менделеева

$$pv = \nu RT, \quad (1.7)$$

где ν — число молей, содержащихся в объеме v ; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

На трехосной диаграмме (p, v, t) уравнение (1.7) изображается поверхностью, каждое сечение которой плоскостью перпендикулярно к оси t , т. е. каждая изотерма является гиперболой. Нетрудно сообразить, что сама поверхность представляет собой как бы бесконечно высокую гору (рис. 1) с прямолинейным скатом к осям p и v , крутизна которого равномерно возрастает, если удаляться по оси p или v от начала координат. На рис. 2 изображены изотермы газа по уравнению (1.7) в проекции на координатную плоскость (p, v) ; возрастающим температурам соответствуют изотермы, более удаленные от начала координат. При вычерчивании был взят равный масштаб для численных значений p и v , поэтому изотермы имеют вид равнобоких гипербол. Оси p и v служат для всех изотерм асимптотами.

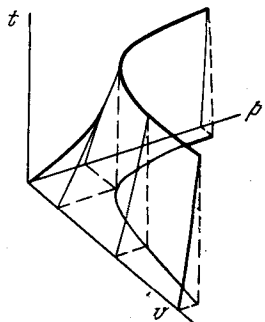


Рис. 1. $p - v - t$ -поверхность для идеального газа

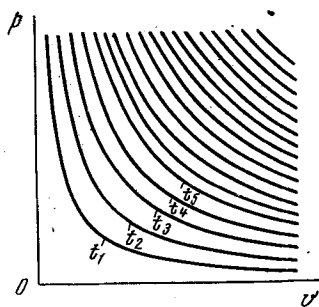


Рис. 2. Изотермы идеального газа ($t_1 < t_2 < t_3 < \dots$)

Численное значение R в различных единицах

Единица измерения		p_0 в единицах, указанных в первом столбце	v_0 в единицах, указанных во втором столбце	R
p	v			
дин/см ²	см ³	1 013 250	22 410	$8,315 \cdot 10^7$ эрг/град·г-моль
кГ/см ²	см ³	1,0333	22 410	84,80 кГ·см/град·г-моль
кГ/м ²	м ³	10 333	0,02241	0,848 кГ·м/град·г-моль
атм	см ³	1	22 410	82,06 атм·см ³ /град·г-моль
атм	л	1	22,41	0,08206 атм·л/град·г-моль
мм рт. ст.	см ³	760	22 410	$6,237 \cdot 10^4$ мм рт. ст.·см ³ /град·г-моль

Численное значение универсальной газовой постоянной зависит от выбора единиц для давления, объема и температуры; применяя уравнение Клапейрона — Менделеева к состоянию газа при 0° С ($T_0 = 273,15$) и при давлении p_0 в одну атмосферу, когда $v_0 = v \cdot 22,41$ л, имеем

$$R = \frac{p_0 v_0}{273,15} = 0,08206 \text{ атм} \cdot \text{л} / \text{град} \cdot \text{г-моль}. \quad (1.8)$$

Численные значения универсальной газовой постоянной, вычисленные по (1.8) для различных единиц измерения p и v ; даны в табл. 1.

Заметим, что в действительности объем v_0 , занимаемый одним молем газа при нормальных условиях, для большинства газов не вполне точно равен 22,41 л (например, для кислорода и азота он немного меньше, для водорода — несколько 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 $8,315 \cdot 10^7$ эрг/град·г-моль получается $8,312 \cdot 10^7$, для азота $8,314 \cdot 10^7$, для водорода $8,316 \cdot 10^7$. Это несовпадение находится в связи с тем, что вообще все газы даже при обычной плотности не вполне точно следуют законам Бойля и Гей-Люсака.

В технических расчетах массу газа вместо молей обычно выражают в килограммах. Пусть объем v содержит n килограммов газа. Коэффициент v в уравнении Клапейрона — Менделеева означает число молей, содержащихся в объеме v , т. е. в данном случае в n кг газа. Так как моль составляет M граммов (где M — молекулярный вес газа), то, очевидно, в 1 г газа содержится $1/M$ долей моля и, следовательно, в n кг газа содержится

$$v = n \cdot 1000/M \text{ молей}.$$

Стало быть, для технических расчетов в килограммах уравнение (1.7) можно записать так:

$$pv = n \cdot VT, \quad \text{где } V = \frac{1000}{M} R. \quad (1.9)$$

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

Поскольку все реальные газы в той или иной мере (и притом неодинаково) отступают от закона Авогадро и в противоречие с этим законом имеют не вполне тождественные объемы для одного 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 $V = p_0 v_0 / 273,15$, где $p_0 = 1$ атм и v_0 — объем 1 кг газа при 1 атм и 0° С. Для газов, которые даже при небольших степенях сжа-

тия показывают заметное отклонение от уравнения (1.9), вычисление характеристической постоянной проводят методом графической экстраполяции.

Значения характеристических газовых постоянных B некоторых веществ для случая, когда давление в уравнении выражено в килограммах на квадратный метр, а объем выражен в кубических метрах, приведены ниже:

Вещество	$B, \text{кгм/град}\cdot\text{кг}$	Вещество	$B, \text{кгм/град}\cdot\text{кг}$
H_2	422,6	SO_2	13,15
O_2	26,47	CH_4	52,95
N_2	30,13	C_2H_4	30,26
NO	28,19	H_2O	47,06
N_2O	19,20	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	18,42
CO	39,26	C_6H_6	10,86
CO_2	19,14	Воздух	29,27

Как известно, по закону Джоуля внутренняя энергия U (см. стр. 55) идеального газа пропорциональна абсолютной температуре, т. е.

$$U = \nu C_v T. \quad (1.10)$$

Это означает, что теплоемкость C_v идеального газа при постоянном объеме есть величина постоянная, не зависящая ни от температуры, ни от плотности газа. По классической статистике теплоемкость одного моля всех одно-, двух- и многоатомных газов равна соответственно:

$$C_v = \frac{3}{2} R \approx 3 \text{ кал};$$

$$C_v = \frac{5}{2} R \approx 5 \text{ кал};$$

$$C_v = 3R \approx 6 \text{ кал}.$$

Последнее значение обычно плохо оправдывается.

Теплота, необходимая для нагревания одного моля газа на 1° при постоянном давлении, т. е. теплоемкость газа при постоянном давлении C_p , превышает теплоемкость газа при постоянном объеме C_v на величину работы $p(v_2 - v_1)$, которую газ производит вследствие расширения, когда при неизменном давлении его нагревают на 1° .

Поскольку $T_2 - T_1 = 1^\circ$, то по уравнению Клапейрона — Менделеева

$$p(v_2 - v_1) = R(T_2 - T_1) = R.$$

Стало быть, для газов любой атомности

$$C_p - C_v = R \quad (1.11)$$

— уравнение Р. Майера.

При изотермическом расширении газа его внутренняя энергия остается неизменной и газ производит работу, равную тому количеству тепла, которое требуется сообщить, чтобы при расширении температура газа осталась неиз-

менной. Исходя из общего выражения работы расширения $A = \int_{v_1}^{v_2} p dv$ и учитывая, что по уравнению Клапейрона — Менделеева $p = \nu \frac{RT}{v}$, получаем важную для приложений термодинамики формулу изотермической работы газа

$$A_t = Q_t = \nu RT \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (1.12)$$

В общем случае теплота Q , сообщаемая телу, идет на увеличение внутренней энергии и на производство работы A . При бесконечно малом измене-

нии состояния $\delta A = p dv$ и

$$\delta Q = dU + p dv. \quad (1.13)$$

Поскольку для идеальных газов $U = \nu C_v T$, то

$$\delta Q = \nu C_v dT + p dv.$$

Если равновесное расширение или сжатие газа происходит адиабатно, т. е. без притока или отнятия тепла ($\delta Q = 0$), то очевидно, что изменение температуры и объема в этом случае описывается уравнением

$$\delta Q = \nu C_v dT + p dv = 0.$$

Проинтегрируем это уравнение. Для этого разделим переменные, что легко достигается подстановкой $p = \nu \frac{RT}{v}$ и почленным делением на T :

$$\frac{\delta Q}{T} = \nu C_v \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dv}{v} = 0.$$

Учитывая, что dx/x есть дифференциал натурального логарифма x , мы видим, что правую часть написанного выражения можно получить, если, во-первых, продифференцировать функцию

$$S = \nu (C_v \ln T + R \ln v + a), \quad (1.14)$$

где $a = \text{const}$, и, во-вторых, принять, что функция S при равновесном адиабатном расширении или сжатии остается неизменной ($dS = 0$). Эта функция S есть *энтропия* идеального газа.

Потенцируя найденное соотношение между T и v при равновесном адиабатном расширении или сжатии газа, получаем для одного моля ($\nu = 1$)

$$T \cdot v^{\kappa-1} = \text{const} = \exp \frac{S-a}{C_v}, \quad (1.15)$$

где для удобства сопоставления с последующими формулами введено обозначение

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} \text{ и, стало быть, } \kappa - 1 = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{R}{C_v}.$$

Выведенная зависимость между T и v при равновесном адиабатном процессе представляет собой одно из уравнений Пуассона для адиабаты газа. Два других уравнения Пуассона (для адиабат газа) определяют зависимость между p и v и между T и p . Соответственно и энтропия газа может быть представлена как функция этих параметров.

Подставим в формулу (1.14) для S под знак логарифма вместо объема его выражение по уравнению Клапейрона — Менделеева $v = \nu \frac{RT}{p}$. Логарифмируя, получим три члена. Первый из них $R \ln \nu R$ объединим с константой a и обозначим сумму их через a_1 . Второй член $R \ln T$ соединим с первым членом уравнения $C_v \ln T$, вынесем за скобки $\ln T$ и учтем, что $C_v + R = C_p$. Таким образом, находим

$$S = \nu (C_p \ln T - R \ln p + a_1),$$

где

$$a_1 = a + R \ln \nu R = \text{const}. \quad (1.16)$$

Отсюда, потенцируя, получаем второе уравнение Пуассона

$$\frac{T}{p^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} = \text{const} = \exp \frac{S-a_1}{C_p}, \quad (1.17)$$

где по-прежнему

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v}, \text{ а } \frac{\kappa - 1}{\kappa} = \frac{C_p - C_v}{C_p} = \frac{R}{C_p}.$$

Возвращаясь опять к первой формуле для S (1.14), заменим в ней абсолютную температуру ее выражением из уравнения Клапейрона — Менделеева $T = \frac{pv}{\nu R}$. Логарифмируя, получаем три члена. Первый из них $C_v \ln p$. Второй член $C_v \ln v$ соединим с $R \ln v$, вынесем за скобки $\ln v$ и учтем, что $C_v + R = C_p$. Третий член $-C_v \ln v R$ объединим с константой a и обозначим их алгебраическую сумму через a_2 . Таким образом получим:

$$S = \nu(C_v \ln p + C_p \ln v + a_2), \quad (1.18)$$

где

$$a_2 = a - C_v \ln \nu R = \text{const.}$$

Потенцируя, находим третье уравнение Пуассона, определяющее вид адиабат газа в диаграмме (p, v) :

$$pv^\kappa = \text{const} = \exp \frac{S - a_2}{C_v}. \quad (1.19)$$

Так как всегда $\kappa > 1$, то, сопоставляя (1.19) с уравнением изотерм газа (1.5), мы видим, что в диаграмме (p, v) адиабаты круче спадают к оси объемов, чем изотермы.

В табл. 2 приведены теоретические значения κ и других показателей степени в уравнениях Пуассона для газов разной атомности.

Таблица 2

Значения κ и $f(\kappa)$ для газов разной атомности

Газ	κ	$\kappa - 1$	$\frac{\kappa - 1}{\kappa}$	$\frac{1}{\kappa - 1} = \frac{C_v}{R}$
Одноатомный	5/3	2/3	2/5	3/2
Двухатомный	7/5	2/5	2/7	5/2
Многоатомный	8/6	2/6	2/8	6/2

Уравнения Пуассона по смыслу их вывода приложимы только к *равновесному* адиабатному процессу. Для расчета быстрого (а значит, и *неравновесного*) адиабатного сжатия или расширения уравнениями Пуассона, по сути дела, пользоваться нельзя. Резко, ударом увеличивая нагрузку на поршень, удерживающий газ в цилиндре, мы затрачиваем на сжатие газа больше работы, чем потребовалось бы при осторожном, постепенном увеличении нагрузки; в связи с этим температура газа будет возрастать быстрее, чем это следует по уравнению Пуассона. При неравновесном расширении газ производит меньшую работу, чем мог бы произвести (при равновесном расширении), и поэтому температура будет падать медленнее.

Для расчета неравновесных (быстро протекающих) адиабатных процессов на практике часто пользуются уравнениями, тождественными по виду с уравнениями Пуассона, с тем, однако, существенным отличием, что величину κ , которая в уравнениях Пуассона означает отношение теплоемкостей C_p/C_v , рассматривают просто как некоторую эмпирическую константу и подбирают такое значение для нее, при котором эти, в сущности незаконно применяемые, уравнения дают наилучшее согласие с показаниями опыта.

Когда сжатие или расширение тела происходит без притока или отдачи тепла, все равно — равновесно или же неравновесно, то работа производится телом за счет внутренней энергии

$$A = U_1 - U_2.$$

Чтобы реализовать, хотя бы приближенно, условия равновесного адиабатного сжатия или расширения, надо, понятно, изолировать тело в тепловом отношении от окружающих тел, например поместить тело в цилиндр, подвешенный внутри другого цилиндра, который отделен от первого безвоздушным промежутком. Легче осуществить неравновесное адиабатное сжатие или расширение. При крайне быстром сжатии тело не успевает отдать заметное количество тепла окружающей среде, и поэтому приближенно можно считать, что крайне быстрое сжатие происходит адиабатно. На этом основании прилагают, например, формулу адиабатной работы к сжатию горючей смеси в цилиндре двигателя внутреннего сгорания.

Для газов работу адиабатного расширения можно вычислить по падению температуры. Действительно, по закону Джоуля для ν молей газа

$$U_1 - U_2 = A = \nu C_v (T_1 - T_2). \quad (1.20)$$

Если адиабатное расширение или сжатие протекало равновесно, то согласно уравнениям Пуассона, которые были пояснены выше, должно иметь место следующее соотношение между параметрами состояния газа в начале и в конце процесса:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}.$$

Воспользовавшись этим соотношением, напомним две формулы, часто применяемые на практике для вычисления работы адиабатного расширения газа. С этой целью в выражении (1.20) вынесем T_1 за скобки и заменим C_v через $R/(\kappa-1)$. Далее, вместо отношения абсолютных температур T_2/T_1 подставим соответствующую степень отношения давлений или обратного отношения объемов. Таким образом, находим:

$$A = \nu \frac{RT_1}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa-1} \right], \quad (1.21)$$

$$A = \nu \frac{RT_1}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]. \quad (1.22)$$

Эти формулы справедливы для идеального газа. На практике их применяют и к реальным газам и вычисляют по ним работу быстрого (значит, неравновесного) адиабатного расширения или сжатия, достигая согласия с опытом путем подбора константы κ . Этими формулами широко пользуются, например, при расчете газомоторов.

1.7. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Формулы термодинамики идеальных газов в применении к реальным газам пригодны только для приближенных расчетов. Составление точного уравнения состояния сжатых газов и паров является делом весьма сложным, требующим большого числа измерений, причем обычно не удается свойства разных паров выразить простыми однотипными уравнениями состояния. Если ограничиваться качественной характеристикой термодинамических свойств паров, то особого внимания заслуживает уравнение состояния

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (1.23)$$