

лярного кислорода  $O_2$  окажутся 2 моля атомарного кислорода  $O$ . Поскольку теплоемкость атомов составляет  $12,5$  кДж/(кмоль·К), то полная теплоемкость системы в расчете на 1 моль исходного молекулярного (двухатомного) кислорода составит при температурах свыше  $2500$  К около  $25,0$  кДж/(кмоль·К).

Поскольку сами атомы не являются в действительности материальными точками, а представляют довольно сложные системы электронов, движущихся вокруг ядер, то при дальнейшем повышении температуры электроны начнут переходить на более высокие энергетические уровни и теплоемкость вновь будет расти за счет возбуждения внутренних степеней свободы атомов. Однако, поскольку порции энергии  $\Delta \epsilon_{эл}$ , необходимые для перевода электронов с их нормальных траекторий в атоме на возбужденные, в десятки раз превышают значения  $\Delta \epsilon_{колеб}$  внутримолекулярных колебаний, то при обычных и даже сравнительно высоких температурах (до  $2000$ — $3000$ К) движение электронов внутри атомов останется неизменным, и эти степени свободы у подавляющего большинства атомов не будут участвовать в распределении энергии при тепловом движении.

Таким образом, атом при обычных условиях обладает только тремя степенями свободы поступательного движения не потому, что он представляется материальной точкой, а потому, что энергия движения электронов внутри атомов не меняется, пока  $\Delta \epsilon_{эл} \gg kT$ .

В томе III мы увидим, что именно за счет возбуждения весьма малой части атомов газа при температурах порядка  $1000$  К и выше происходит свечение газа. Полный распад легких атомов на составные части — ядра и свободные электроны — происходит лишь при сверхвысоких температурах порядка  $10^6 \div 10^7$  К. Такой порядок имеет температура, развиваемая при взрывах атомных и водородных бомб. В этих условиях, например, молекула  $O_2$  разрывается на 2 ядра и 16 электронов, и совокупность этих 18 частиц, движущихся раздельно, обладает  $18 \cdot 3 = 54$  степенями свободы поступательного движения.

Но и этой температуры недостаточно для «расщепления» всех атомных ядер, что требует исключительно больших температур, не достигаемых даже в центральных областях звезд.

### § 34. Процессы и циклы с газами и их графическое изображение

Уравнение Менделеева — Клапейрона

$$pV = \frac{M}{\mu} RT = \nu RT \quad (34.1)$$

устанавливает связь между тремя основными параметрами  $p$ ,  $V$  и  $T$ , характеризующими данную массу газа. Таким образом, из трех

параметров любые два могут рассматриваться как независимые, а третий может быть выражен через них. Выбирая в качестве независимых параметров, определяющих состояние газа,  $p$  и  $V$ , можно записать температуру в виде

$$T = \frac{1}{\nu R} pV. \quad (34.2)$$

Это позволяет наглядно изображать с помощью графиков состояние газа и происходящие в нем процессы.

Будем откладывать значения объема газа  $V$  на оси абсцисс, а значения давления  $p$  — на оси ординат (рис. 2.48). Каждому состоянию газа, характеризуемому определенными значениями  $V$  и  $p$ , отвечает на этом графике точка с координатами  $(V, p)$ . И наоборот, точка  $I$  на этом графике изображает состояние газа со значениями объема  $V = V_1$  и давления  $p = p_1$ . Соответствующая этому состоянию температура  $T = T_1$  определится по уравнению (34.2).

При изменении состояния газа величины  $p$  и  $V$  (и связанная с ними температура  $T$ ) будут непрерывно меняться, а изображающая состояния точка в  $pV$ -диаграмме будет перемещаться вдоль некоторой кривой. Сплошная кривая между точками  $I$  и  $II$  полностью отражает произведенный процесс изменения состояния газа.

С помощью  $pV$ -диаграммы легко вычислить работу, совершенную газом при данном процессе. Рассмотрим достаточно малый интервал изменения состояния, когда объем газа изменяется от произвольного значения  $V$  до значения  $V + \Delta V$ . При малом изменении объема  $\Delta V$  давление можно считать практически постоянным и равным  $p$ . Согласно (32.7) элементарная работа, совершенная газом при расширении на величину  $\Delta V$ , равна

$$\Delta A = p \Delta V. \quad (34.3)$$

Из рис. 2.48 видно, что величина  $\Delta A$  численно равна площади полоски, заштрихованной на этом графике двойной штриховкой. Разбивая полное изменение объема от  $V_1$  до  $V_2$  на ряд последовательных приращений  $\Delta V$ , мы найдем полную работу, совершенную газом в течение данного процесса, как сумму площадей таких полосок:

$$A_{I, II} = \sum_I^{II} p \cdot \Delta V. \quad (34.4)$$

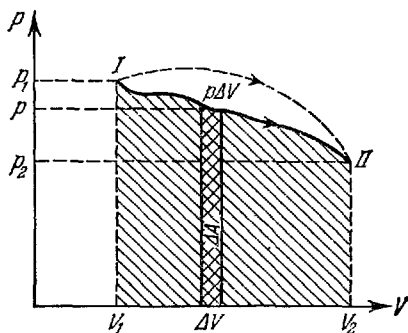


Рис. 2.48.

В пределе эта работа изобразится полной площадью, заключенной между кривой, изображающей процесс, осью абсцисс и двумя ординатами, восставленными в конечных точках  $V_1$  и  $V_2$ . Эта площадь на рис. 2.48 показана простой штриховкой.

Условие постоянства давления  $p$  при малом изменении объема  $\Delta V$  будет соблюдаться тем лучше, чем меньше величина  $\Delta V$ , что хорошо видно из графика. Значение искомой работы  $A_{I,II}$  будет вычислено тем точнее, чем меньше  $\Delta V$ , т. е. чем больше полосок помещается между  $V_1$  и  $V_2$ . Точное значение  $A_{I,II}$  мы получим, переходя к пределу бесконечно большого числа бесконечно тонких полосок. Такая сумма записывается символически в виде определенного интеграла:

$$A_{I,II} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV. \quad (34.5)$$

Если мы переведем газ из того же начального состояния ( $V_1, p_1$ ) в то же конечное состояние ( $V_2, p_2$ ) через другой ряд промежуточных состояний, то этот новый процесс в  $pV$ -диаграмме изобразится другой линией, соединяющей те же точки  $I$  и  $II$ . На рис. 2.48 такой процесс изображен пунктирной линией.

Как видно из рисунка, площадь, ограниченная сверху пунктирной кривой и численно равная работе  $A'_{I,II}$ , при втором процессе отличается от площади, ограниченной первой кривой:  $A'_{I,II} \neq A_{I,II}$ . Таким образом, работа, совершаемая газом при изменении его состояния, зависит не только от его начального и конечного состояний, но и от пути перехода из одного в другое. Это еще раз подтверждает приведенное в § 31 разъяснение, что бессмысленно говорить о «запасе работы», заключенной в теле. Переводя газ из состояния  $I$  в состояние  $II$ , можно получить самую различную работу, в зависимости от способа («пути») перехода.

Этот вывод нисколько не противоречит закону сохранения энергии — первому началу термодинамики (31.3), — поскольку при различных процессах газ не только совершает различную механическую работу, но и получает от окружающих тел различные количества теплоты. Для пояснения этого обстоятельства разберем подробнее несколько простейших процессов с газами, представляющих также и технический интерес.

1. **Изохорический процесс.** Так называется процесс, при котором объем газа остается постоянным ( $V = \text{const}$ ), а меняются лишь его давление  $p$  и температура  $T$ . Этот процесс осуществляется при нагревании газа в замкнутом объеме.

Изохорический процесс на  $pV$ -диаграмме изображается вертикальной прямой, параллельной оси  $p$  (рис. 2.49).

Так как  $V = \text{const}$ , то  $\Delta V = 0$  и

$$\Delta A = p \Delta V = 0, \quad (34.6)$$

т. е. при изохорическом процессе газ не совершает механической работы. Для этого случая уравнение первого начала (31.3) принимает вид

$$\Delta Q = \Delta U, \quad (34.7)$$

т. е. все сообщаемое газу тепло идет на увеличение его внутренней энергии. Молярная теплоемкость при изохорическом процессе равна

$$C_V = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T}. \quad (34.8)$$

Численные значения этой теплоемкости для одно-, двух- и многоатомных газов были приведены в предыдущем параграфе.

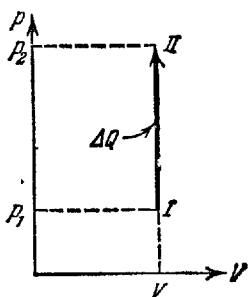


Рис. 2.49.

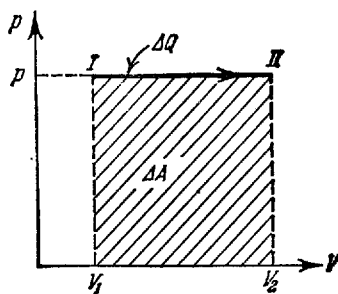


Рис. 2.50.

2. **Изобарический процесс.** Так называется процесс, проходящий при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ ). Он разбирался ранее в § 32. На  $pV$ -диаграмме этот процесс изображается горизонтальной прямой, параллельной оси  $V$  (рис. 2.50). Работа при изобарическом расширении изображается на этом графике площадью прямоугольника

$$\Delta A = p \Delta V = p (V_2 - V_1). \quad (34.9)$$

Применим к рассматриваемому процессу первое начало:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A. \quad (34.10)$$

Подводимое к газу тепло частично тратится на увеличение его внутренней энергии (на нагревание), а частично — на совершение работы. Молярная теплоемкость при изобарическом процессе равна

$$C_p = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{\Delta A}{\Delta T}. \quad (34.11)$$

Но величина  $\Delta U/\Delta T$  от вида процесса не зависит, поскольку внутренняя энергия идеального газа  $U$  не зависит ни от  $p$ , ни от  $V$ , а определяется только величиной  $T$ . Следовательно, изменение внутренней энергии идеального газа с изменением температуры

$\Delta U/\Delta T$  одинаково при любых процессах, и мы можем, в соответствии с (32.4), заменить в (34.11)  $\Delta U/\Delta T$  на  $C_V$ :

$$C_p = C_V + \frac{p \Delta V}{\Delta T}.$$

Как было доказано в § 32, для идеального газа

$$C_p = C_V + \frac{p \Delta V}{\Delta T} = C_V + R. \quad (34.12)$$

При изобарическом сжатии направление процесса меняется на обратное, и работа, совершенная газом, становится отрицательной ( $\Delta A < 0$ ). Это означает, что не газ совершает внешнюю работу, а, напротив, внешние силы совершают положительную работу  $\Delta A'$  по сжатию газа, т. е.

$$\Delta A' = -\Delta A. \quad (34.13)$$

Величины  $\Delta U$  и  $\Delta Q$  при этом также отрицательны, т. е. внутренняя энергия газа уменьшается за счет отдачи им тепла окружающим телам.

3. **Изотермический процесс.** Так называется процесс, проводимый при постоянной температуре газа ( $T = \text{const}$ ).

Из уравнения Менделеева — Клапейрона следует, что при этом

$$pV = \text{const}. \quad (34.14)$$

Значение постоянной можно определить, подставив значения  $p$  и  $V$  для любой, например начальной или конечной, точки процесса:

$$pV = p_1V_1. \quad (34.14a)$$

Это уравнение изображается на графике гиперболой (рис. 2.51). Поскольку внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры, то при изотермическом расширении  $U = \text{const}$  и  $\Delta U = 0$ . Следовательно, согласно первому началу

$$\Delta Q = \Delta A. \quad (34.15)$$

Подводимое к газу при изотермическом расширении тепло целиком превращается в работу расширения. Элементарная работа при бесконечно малом расширении может быть, на основании (34.14a) и (32.8), определена и приведена к виду

$$p dV = p_1V_1 \frac{dV}{V} = RT d(\ln V) = d[RT \ln V].$$

Переходя к конечным приращениям, получаем

$$\Delta A = \Delta [RT \ln V] = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (34.16)$$

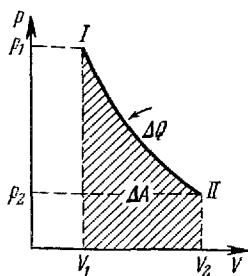


Рис. 2.51.

Теплоемкость при изотермическом расширении определяется формально по общему соотношению и равна

$$C_T = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta Q}{0} = \infty.$$

Бесконечная теплоемкость не является физическим абсурдом. Она означает, что подводимое к газу тепло не приводит к изменению его температуры в силу того, что все оно идет на совершение газом внешней работы. При расширении  $\Delta Q > 0$  и  $C_T = +\infty$ , при сжатии  $\Delta Q < 0$  и  $C_T = -\infty$ .

При изотермическом процессе увеличение внутренней энергии газа за счет притока тепла целиком компенсируется уменьшением внутренней энергии вследствие произведенной газом работы расширения. Таким образом, внутренняя энергия газа остается неизменной.

Осуществление изотермического процесса при температуре  $T$  предполагает существование — при той же температуре — внешней среды, обладающей неизмеримо большим запасом внутренней энергии, чем внутренняя энергия рабочего газа. Тогда малая потеря энергии внешней средой не приведет к заметному уменьшению ее температуры. Расширение рабочего газа должно происходить *бесконечно медленно*, чтобы его температура в каждый момент успевала выравниваться с температурой окружающей среды. Практически всегда можно указать предельную скорость реального процесса, при которой процесс будет достаточно близок к изотермическому.

**4. Адиабатический процесс.** Если сосуд с расширяющимся газом теплоизолировать от окружающей среды, то теплообмен будет отсутствовать, т. е.  $\Delta Q = 0$ . Процесс, происходящий при соблюдении этого условия, называется **адиабатическим**.

Уравнение первого начала при учете условия  $\Delta Q = 0$  принимает вид

$$0 = \Delta U + \Delta A \quad \text{или} \quad \Delta A = -\Delta U. \quad (34.17)$$

Следовательно, *при адиабатическом процессе работа совершается только за счет внутренней энергии газа*. При адиабатическом расширении газ совершает работу, а его внутренняя энергия и, следовательно, температура падают. При адиабатическом сжатии работа газа отрицательна (внешняя среда производит работу над газом), внутренняя энергия и температура газа возрастают.

Адиабатический процесс можно реализовать практически и при отсутствии хорошей теплоизоляции. Но тогда необходимо вести процесс столь *быстро*, чтобы за время его осуществления не произошел сколько-нибудь существенный теплообмен с внешней средой.

Теплоемкость при адиабатическом процессе

$$C_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{0}{\Delta T} = 0. \quad (34.18)$$

Выведем уравнение кривой, изображающей адиабатический процесс на  $pV$ -диаграмме. Уравнение состояния моля газа имеет вид

$$pV = RT. \quad (34.19)$$

При бесконечно малом изменении состояния совершаемая работа  $\Delta A \rightarrow p dV$ , а изменение внутренней энергии, согласно (33.1),  $\Delta U \rightarrow C_V dT$ . Подставляя эти значения  $\Delta A$  и  $\Delta U$  в уравнение первого начала (34.17), получим:

$$C_V dT + p dV = 0. \quad (34.20)$$

Это есть уравнение адиабаты в дифференциальной форме. Поскольку оно содержит все три параметра —  $p$ ,  $V$  и  $T$ , — то для исключения одного из них воспользуемся уравнением состояния (34.19), предварительно продифференцировав его:

$$p dV + V dp = R dT. \quad (34.21)$$

Умножая уравнение (34.20) на  $R$ , а (34.21) — на  $C_V$  и складывая их, получим:

$$(C_V + R) p dV + C_V V dp = 0. \quad (34.22)$$

Принимая во внимание, что для идеального газа  $C_V + R = C_p$ , разделим уравнение (34.22) на произведение  $C_V pV$  и введем обозначение

$$\gamma = \frac{C_V + R}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} > 1. \quad (34.23)$$

Тогда (34.22) примет вид

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0. \quad (34.24)$$

Учитывая, что постоянный множитель  $\gamma$  можно внести под знак дифференциала, преобразуем (34.24) к виду

$$d[\gamma \ln V + \ln p] = 0. \quad (34.25)$$

Отсюда следует, что величина, стоящая в скобках, должна быть постоянной. Для упрощения дальнейших выкладок обозначим эту константу через  $\ln \text{const}$ . Тогда

$$\gamma \ln V + \ln p = \ln \text{const}. \quad (34.26)$$

Учитывая, что  $\gamma \ln V = \ln V^\gamma$  и потенцируя выражение (34.26), получим:

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (34.27)$$

Это и есть уравнение адиабаты.

Поскольку  $\gamma > 1$ , то кривая, изображаемая этим уравнением (рис. 2.52), идет круче изотермы (34.14), которая для сравнения показана на том же чертеже штрих-пунктиром. Видно, что при адиабатическом *расширении* из точки I кривая (34.27) опускается ниже изотермы, т. е. газ *охлаждается*, а при адиабатическом *сжатии* кривая (34.27) поднимается выше изотермы, т. е. газ *нагревается*. Величина работы адиабатического процесса может быть особенно просто вычислена с помощью уравнения (34.17):

$$\begin{aligned} \Delta A &= -C_V \Delta T = -C_V(T_2 - T_1) = \\ &= C_V(T_1 - T_2). \end{aligned} \quad (34.28)$$

Для нахождения же конечной температуры  $T_2$  можно, комбинируя (34.19) и (34.27), получить соотношение

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (34.29)$$

Для одноатомного газа  $C_V = 12,5$  кДж/(кмоль·К),  $C_p = C_V + R = 20,8$  кДж/(кмоль·К), и показатель степени адиабаты равен  $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{20,8}{12,5} \approx$

$\approx 1,67$ . Для двухатомных газов при обычных температурах  $\gamma = \frac{29,1}{20,8} \approx 1,4$ . Для многоатомных газов при возбуждении их колебательных степеней свободы теплоемкости  $C_p$  и  $C_V$  имеют еще бóльшие значения и показатель адиабаты

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} \quad (34.30)$$

еще ближе к единице.

В быстроходных двигателях внутреннего сгорания и при истечении газов через сопла реактивных двигателей процесс расширения газа протекает настолько быстро, что его можно считать практически адиабатическим и рассчитывать по уравнению (34.27).

Разобранные нами изохорический, изобарический, изотермический и адиабатический процессы являются простейшими примерами бесчисленного многообразия процессов изменения состояния газа. Из этих примеров, в частности, видно, что теплоемкость газа существенно зависит от характера процесса изменения его состояния и может принимать любые значения от  $+\infty$  для изотермического

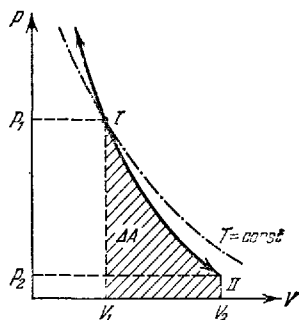


Рис. 2.52.



расширения ( $\Delta Q > 0$ ) до  $-\infty$  для изотермического сжатия ( $\Delta Q < 0$ , и при  $\Delta T = 0$   $C_T = -\infty$ ).

В теплоэнергетике широко применяются совокупности процессов, образующие замкнутые циклы, как это изображено на рис. 2.53. При этом на участке расширения 123 газ совершает положительную работу, изображаемую вертикально заштрихованной площадью, а на участке сжатия 341 — отрицательную работу, которой соответствует площадь, показанная горизонтальной штриховкой. Полная работа  $\Delta A$ , совершенная газом за один цикл, будет равна разности этих площадей, т. е. площади, ограничиваемой кривой 12341.

Поскольку газ в результате цикла возвращается в исходное состояние 1, его внутренняя энергия в начале и в конце процесса одинакова и полное изменение внутренней энергии газа за цикл  $\Delta U = 0$ . Из формулировки первого начала тогда следует, что

$$\Delta Q = \Delta A, \quad (34.31)$$

т. е. в результате каждого цикла происходит преобразование некоторого количества теплоты в работу или наоборот.

Более детальный анализ показывает, что на одних участках цикла газ получает от более горячих окружающих тел некоторое количество теплоты  $Q_1$ , а на других участках отдает часть этого тепла  $Q_2$  другим, более холодным окружающим телам. Лишь за счет части тепла

$$\Delta Q = Q_1 - Q_2, \quad (34.32)$$

отнятого от более горячих тел, совершается работа, так что

$$\Delta A = Q_1 - Q_2. \quad (34.33)$$

Отношение совершенной за цикл механической работы к теплу, отнятому от горячего тела,

$$\frac{\Delta A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \eta \quad (34.34)$$

носит название коэффициента полезного действия цикла. Вопрос о выборе цикла с большим к. п. д. и о максимальных возможных значениях к. п. д. подробно разбирается в курсах технической термодинамики (см. также § 37).

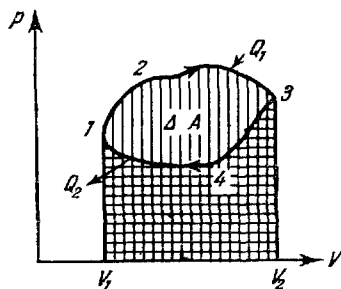


Рис. 2.53.