

6. Первое начало термодинамики

6.1. Внутренняя энергия

Внутренняя энергия какого-либо тела складывается из кинетической энергии поступательного и вращательного движения молекул, кинетической и потенциальной энергий колебательного движения атомов в молекулах, потенциальной энергии взаимодействия между молекулами и внутримолекулярной энергии (т.е. энергии электронных оболочек атомов и внутриядерной энергии).

Кинетическая энергия тела, как целого и его потенциальная энергия во внешнем силовом поле, во внутреннюю энергию тела не входят.

В термодинамические формулы входит не сама энергия, а ее изменение, либо производная по какому-нибудь параметру. Поэтому, внутреннюю энергию можно определять с точностью до произвольной аддитивной постоянной, выбирая ее так, чтобы выражение для энергии было предельно простым. В частности, обычно изучаются процессы, при которых внутримолекулярная энергия остается постоянной, в связи с чем, эту энергию можно просто отбрасывать.

Внутренняя энергия системы тел, складывается из внутренней энергии каждого из тел в отдельности и энергии взаимодействия между телами.

Последняя, представляет собой энергию взаимодействия в тонком слое на границе между телами, которая столь мала по сравнению с энергией макроскопических тел, что ею можно пренебречь и считать, что внутренняя энергия системы макроскопических тел равна сумме внутренних энергий этих тел. Следовательно, внутренняя энергия, есть величина аддитивная.

Внутренняя энергия, является функцией состояния системы.

Это означает, что независимо от предыстории системы ее энергия в данном состоянии имеет присущее этому состоянию значение. Поэтому, приращение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое, всегда равно разности значений внутренней энергии в конечном и начальном состояниях, независимо от пути, по которому совершался переход,

т.е. независимо от характера процесса, приведшего к переходу системы из одного состояния в другое.

В модели идеального газа взаимодействие молекул на расстоянии не учитывается. Поэтому, внутренняя энергия идеального газа, представляет собой сумму кинетических энергий теплового движения всех молекул и потенциальных энергий взаимодействий атомов в многоатомных молекулах.

6.2. Работа, совершаемая телом при изменениях его объема

Рассмотрим газ, находящийся в цилиндрическом сосуде, закрытом плотно пригнанным поршнем (рис. 6.2.1). Допустим, что газ начал очень медленно (обратимо) расширяться и переместил поршень на расстояние Δl , настолько малое, что давление газа p можно считать в течение процесса расширения неизменным. Газ действует на поршень с силой $F = pS$ и совершает при расширении над поршнем работу:

$$\Delta'A = F\Delta l = pS\Delta l = p\Delta V.$$

Чтобы подчеркнуть малость перемещения Δl , напомним полученную формулу для элементарной работы в виде:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad d'A = p dV, \quad (6.2.1)$$

Формула (6.2.1) справедлива при любом достаточно малом изменении объема тела произвольной формы.

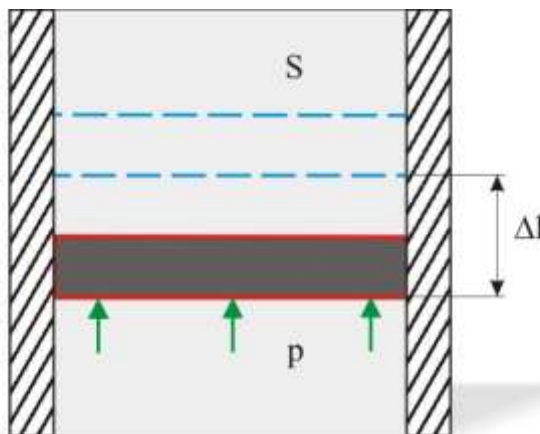


Рис. 6.2.1

Подчеркнем, что величина (6.2.1) является алгебраической. При расширении рассматриваемого тела, приращение объема ΔV положительно, соответственно положительна и $\Delta'A$. При сжатии ΔV отрицательно, соответственно отрицательна и $\Delta'A$.

Работа $\Delta'A$, совершаемая данным телом над внешними телами, и работа $\Delta'A'$, совершаемая в ходе того же процесса внешними телами над данным телом, отличается знаком:

$$\Delta'A = -\Delta'A'. \quad (6.2.2)$$

Формула (6.2.1) определяет элементарную работу, совершаемую при бесконечно малом приращении объема. Работа, совершаемая при конечных изменениях объема, вычисляется путем суммирования элементарных работ, т.е. путем интегрирования:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (6.2.3)$$

(A_{12} – работа, совершаемая телом при обратимом изменении объема тела от значения V_1 до значения V_2).

Обратимый процесс изменения объема тела, можно изобразить на диаграмме с зависимостью p, V (см. рис. 6.2.2. а, б).

Тогда **работа**, совершаемая телом при изменении его объема от значения V_1 до значения V_2 , будет **численно равна площади фигуры**, ограниченной осью V , кривой $p = f(V)$ и прямыми V_1 и V_2 .

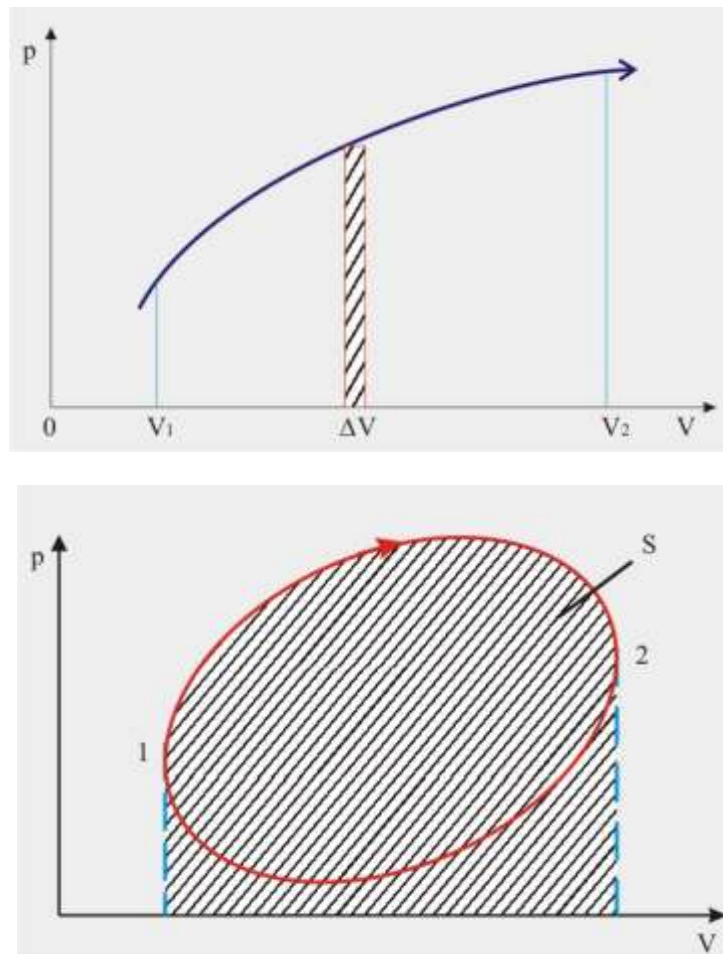
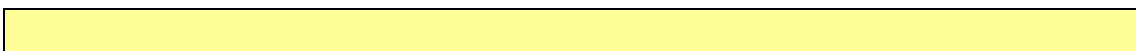


Рис. 6.2.2.



Работа, совершаемая при обратимом круговом процессе, численно равна площади, охватываемой кривой, изображающей цикл, взятой со знаком плюс, если обход по кривой совершается по часовой стрелке, и со знаком минус, если обход по кривой совершается против часовой стрелки.

6.3. Первое начало термодинамики

Изменение внутренней энергии может происходить за счет **двух различных процессов**: совершения над телом работы A' (A – работа, совершаемая данным телом над внешними телами) и передачи ему теплоты Q (Q' – количество теплоты, переданное данным телом внешним телам).

Физическая природа теплопередачи заключается в том, что отдельные молекулы более нагретого тела совершают положительную работу над отдельными молекулами менее нагретого тела. Кроме того, происходит обмен энергией между отдельными молекулами через излучение. Совокупность указанных микроскопических процессов и обуславливает передачу энергии от тела к телу в виде теплоты. Макроскопическая работа телами при этом не совершается.

Теплота Q определяет количество энергии, переданное от одного тела другому посредством теплопередачи. Отсюда следует, что количество теплоты должно измеряться в тех же единицах (джоулях), что и энергия или работа.

При совершении одним телом работы A над другим, равно как и при сообщении одним телом другому теплоты Q , эти тела обмениваются внутренней энергией – энергия одного тела увеличивается, а энергия другого на столько же уменьшается.

Это следует из закона сохранения энергии. В **термодинамике этот закон принято называть первым началом** и записывать следующим образом:

$$Q = U_2 - U_1 + A, \quad (6.3.1)$$

здесь U_1 и U_2 – начальное и конечное значения внутренней энергии тела (или системы тел), A – работа, совершенная телом (или системой), и Q – количество сообщенной телу (системе) теплоты.

Формулируется первое начало термодинамики следующим образом: ***количество теплоты, сообщенное системе, идет на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами.***

Не следует думать, что при сообщении системе теплоты ее внутренняя энергия обязательно возрастает. Если, например, совершенная системой работа больше, чем полученное количество теплоты ($A > Q$), то приращение внутренней энергии отрицательно и, следовательно, конечное значение внутренней энергии будет меньше начального ($U_2 < U_1$). Может также случиться, что система не получает теплоту, но отдает ($Q < 0$), а внутренняя энергия увеличивается. Это будет в том случае, когда совершаемая над системой работа больше, чем количество отдаваемой системой теплоты (A' и Q' положительны, причем $A' > Q'$; соответственно A и Q отрицательны, причем $|A| > |Q|$).

При вычислении работы и теплоты обычно приходится разбивать рассматриваемый процесс на ряд элементарных процессов, соответствующих очень малому (в пределе – бесконечно малому) изменению параметров системы. Уравнение первого начала для элементарного процесса имеет вид:

$$\Delta'Q = \Delta U + \Delta'A, \quad (6.3.2)$$

где $\Delta'Q$ – элементарное количество теплоты, $\Delta'A$ – элементарная работа и ΔU – приращение внутренней энергии системы в ходе данного элементарного процесса.

В то время как ΔU есть приращение внутренней энергии, $\Delta'Q$ и $\Delta'A$ не являются приращениями величин Q и A . Внутренняя энергия представляет собой функцию состояния системы. Поэтому ее приращение при переходе системы из одного состояния в другое, не зависит от пути, по которому совершался переход, и можно говорить о запасе внутренней энергии, которым обладает система в различных состояниях.

Из рис. 6.2.2 следует, что совершенная телом работа, зависит от пути, по которому совершался переход из одного состояния в другое (площадь, охватываемая различными кривыми, неодинакова). То же самое относится и к количеству теплоты. Следовательно, ни A , ни Q не являются функциями состояния – нельзя говорить о запасе работы или теплоты, которым обладает тело в различных состояниях.

Символ ΔU обозначает приращение внутренней энергии, символы же $\Delta'Q$ и $\Delta'A$ обозначают не приращение, а элементарное количество работы и теплоты.

Если перейти к дифференциалам, уравнение (6.3.2) примет вид:

$$d'Q = dU + d'A, \quad (6.3.3)$$

Согласно принятой в математике терминологии, dU есть полный дифференциал, в то время как $d'Q$ и $d'A$ не являются полными дифференциалами. Соответственно интеграл:

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1, \quad (6.3.4)$$

не зависит от пути, по которому осуществляется интегрирование, и равен разности значений функции U в состояниях 2 и 1. Интегралы же:

$$\int_1^2 d'A = A_{12} \text{ и } \int_1^2 d'Q = Q_{12}, \quad (6.3.5)$$

зависят от пути, по которому производится интегрирование (они являются функциями процесса), и не могут быть представлены в виде $A_2 - A_1$ и $Q_2 - Q_1$, поскольку о запасе работы и теплоты говорить нельзя – эти величины не являются функциями состояния. В выражениях (6.3.5) A_{12} – работа, совершаемая телом в ходе процесса 1-2, а Q_{12} – количество теплоты, полученной телом в ходе того же процесса.

6.4. Внутренняя энергия и теплоемкость идеального газа

Теплоемкостью какого-либо тела называется величина, равная количеству теплоты, которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на один кельвин.

Аналитически это записывается следующим образом:

$$C_{\text{тела}} = \frac{d'Q}{dT}, \quad (6.4.1)$$

где $d'Q$ – количество теплоты, сообщение которого повышает температуру тела на dT . Теплоемкость тела измеряется в Дж/К.

Теплоемкостью единицы массы вещества, называемую удельной теплоемкостью, является отношение теплоемкости тела к его массе.

Она измеряется в Дж/(кг·К). Молярная теплоемкость, которая представляет собой теплоемкость одного моля вещества, измеряется в Дж/(моль·К).

Удельная и молярная теплоемкости связаны соотношением:

$$c = C/M, \quad (6.4.2)$$

где M – молярная масса.

Теплоемкость зависит от условий, при которых происходит нагревание тела. Наибольший интерес представляют случаи, когда нагревание производится при постоянном объеме (теплоемкость обозначается C_V) или при постоянном давлении (теплоемкость обозначается C_P).

Если нагревание производится при постоянном объеме, то тело не совершает работы над внешними телами и, следовательно, вся теплота идет на приращение внутренней энергии тела: $d'Q_V = dU$, отсюда следует, что молярная теплоемкость любого вещества при постоянном объеме равна:

$$C_V = \frac{dU_M}{dT}, \text{ при } (V = \text{const}) . \quad (6.4.3)$$

Теплоемкость при постоянном давлении C_P бывает больше, чем C_V , потому что при постоянном давлении нагреваемое тело расширяется, и часть подводимой теплоты расходуется на совершение работы над внешними телами.

Опытным путем установлено, что у газов, близким по своим свойствам к идеальному газу, теплоемкость при постоянном объеме в широких температурных интервалах практически не зависит от температуры.

Согласно формуле (6.4.3):

$$dU_M = C_V dT.$$

Проинтегрировав это соотношение, получим выражение для внутренней энергии моля идеального газа:

$$U_M = \int C_V dT = C_V T + \text{const} .$$

Внутренняя энергия определяется с точностью до произвольной аддитивной постоянной, поэтому в выражении для U_M можно отбросить. В результате получается формула:

$$U_M = C_V T.$$

Внутренняя энергия – величина аддитивная. Следовательно, внутренняя энергия массы газа m будет равна:

$$U = \frac{m}{M} C_V T . \quad (6.4.4)$$

Напишем уравнение (6.3.3) для моля газа, заменив в нем $d'A$ через $p dV_M$ и предположив, что теплота сообщается газу при постоянном давлении:

$d'Q_p = dU_M + pdV$ (V_M – моля; Q_p – теплота, сообщаемая при постоянном давлении). Разделив, это выражение на приращение dT , которое получает температура газа при сообщении ему теплоты $d'Q_p$, придем к формуле для молярной теплоемкости газа при постоянном давлении:

Согласно формуле (6.4.3), слагаемое $\frac{dU_M}{dT}$ равно молярной теплоемкости при постоянном объеме. Учтя это, придем к соотношению:

$$C_p = C_v + p \left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_p. \quad (6.4.5)$$

Мы не делали никаких предположений о свойствах газа, поэтому формула (6.4.5) справедлива для любых газов. Теперь предположим, что газ идеальный. В соответствии с уравнением состояния, объем моля газа $V_M = RT/p$. Продифференцировав это выражение по T в предположении, что $p = \text{const}$, получим, что:

$$\left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}. \quad (6.4.6)$$

Подстановка этого значения производной в (6.4.5) приводит к соотношению:

$$C_p = C_v + R. \quad (6.4.7)$$

Это выражение называется **уравнением Майера** и показывает, что работа, совершаемая молем идеального газа при повышении его температуры на один кельвин при постоянном давлении, равна газовой постоянной R .

Отношение теплоемкостей:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}, \quad (6.4.8)$$

представляет собой характерную для каждого газа величину. Она называется показателем адиабаты и определяется числом и характером степеней свободы молекул.

Учитывая уравнения (6.4.4), (6.4.7) и уравнение Менделеева-Клапейрона получим выражение для внутренней энергии произвольной массы идеального газа:

$$U = \frac{1}{1 - \gamma} pV, \quad (6.4.9)$$

6.5. Уравнение адиабаты идеального газа

В ходе любого обратимого процесса газ подчиняется своему уравнению состояния. Для идеального газа это уравнение Менделеева-Клапейрона (5.4.3).

Бывают процессы, в ходе которых газ, кроме уравнения состояния, подчиняется некоторому дополнительному условию, определяющему характер процесса. Дополнительное условие может заключаться в том, что один из параметров состояния остается постоянным.

Если постоянно давление газа, процесс называют **изобарным**.

В этом случае дополнительное условие имеет вид $p = \text{const}$.

Если остается неизменным объем газа ($V = \text{const}$), процесс называется **изохорным**.

Наконец, если в ходе процесса остается неизменной температура ($T = \text{const}$), процесс называется **изотермическим**.

Из уравнения (5.4.3) следует, что в случае идеального газа при изотермическом процессе давление и объем связаны соотношением:

$$pV = \text{const}, \quad (6.5.1)$$

которое называется **уравнением изотермы идеального газа**, а кривая, определяемая этим уравнением, называется **изотермой**.

Процесс, протекающий без теплообмена с окружающей средой, называется **адиабатическим**.

Чтобы найти уравнение адиабаты идеального газа, воспользуемся уравнением первого начала термодинамики, подставив в него выражение (6.4.4) для U и написав элементарную работу $d'A$ в виде $p dV$:

$$d'Q = d\left(\frac{m}{M}C_v T\right) + p dV, \quad (6.5.2)$$

В отсутствии теплообмена с внешней средой $d'Q = 0$. Поэтому, для адиабатического процесса, уравнение (6.5.1) упрощается следующим образом:

$$p dV = -\frac{m}{M}C_v dT, \quad (6.5.3)$$

Взяв дифференциал от обеих частей (6.5.3), придем к равенству:

$$p dV + V dp = \frac{m}{M} R dT, \quad (6.5.4)$$

Умножим уравнение (6.5.2) на отношение R/C_v , сложим его с уравнением (6.5.4). В результате получим:

$$\gamma V dp + V dp = 0, \quad (6.5.5)$$

где $\gamma = 1 + R/C_v = C_p/C_v$. Разделим (6.5.5) на произведение pV :

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0, \quad (6.5.6)$$

Левую часть этого уравнения можно представить в виде $d \ln(pV^\gamma)$, откуда следует, что:

$$pV^\gamma = \text{const.}, \quad (6.5.7)$$

Мы получили уравнение адиабаты идеального газа в переменных p и V . Его называют **уравнением Пуассона**.

Вычислим производную $\frac{dp}{dV}$ для изотермы и адиабаты в одной и той же точке (p, V) . Продифференцировав уравнение изотермы (6.5.1), получим, что $p dV + V dp = 0$, откуда $\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}$ (для изотермы).

Дифференцирование уравнения адиабаты (6.5.7) дает, что $p \gamma V^{\gamma-1} dV + V^{\gamma} dp = 0$, откуда $\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}$ (для адиабаты).

Таким образом, тангенс угла наклона касательной у адиабаты в γ раз больше, чем у изотермы – адиабата идет круче, чем изотерма (рис. 6.5.1).

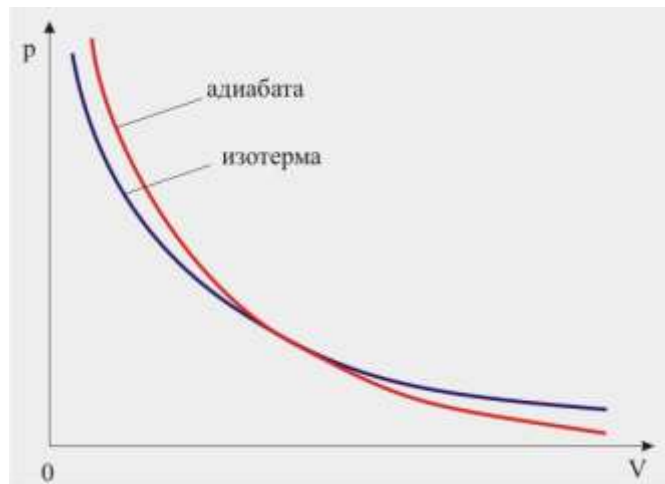


Рис. 6.5.1

При выводе формул подразумевалось, что рассматриваемые процессы являются обратимыми (иначе параметры состояния не имели бы определенных значений и формулы утрачивали бы смысл). Мы знаем, что обратимыми могут быть только процессы, протекающие бесконечно медленно. Однако осуществить не только бесконечно медленный, но даже просто очень медленный адиабатический процесс невозможно, поскольку совершенно не проводящих теплоту материалов для изготовления адиабатической оболочки не существует. Вместе с тем количество теплоты, которым обменивается тело с внешней средой, будет тем меньше, чем быстрее протекает процесс. Следовательно, близкими к адиабатическим могут быть только быстро протекающие процессы. Скорость процесса должна быть, с одной стороны, настолько большой, чтобы теплообменом с внешней средой можно было пренебречь, а с другой стороны, достаточно малой для того, чтобы процесс можно было считать практически обратимым. Такие условия выполняются, в частности, в пределах небольших объемов газа, в котором распространяется звуковая волна. Поэтому поведение газа при прохождении звуковой волны в пределах каждого достаточно малого объема хорошо описывается уравнением адиабаты.

6.6. Работа, совершаемая идеальным газом при различных процессах

Если известна для некоторого обратимого процесса зависимость давления газа от объема, т.е. функция $p = f(V)$, то работа, совершаемая в ходе этого процесса, вычисляется путем интегрирования:

$$A_{12} = \int_{V_2}^{V_1} p(V) dV, \quad (6.6.1)$$

здесь V_1 и V_2 - объем газа в начальном и конечном состояниях.

При изохорном процессе $dV = 0$, вследствие чего работа равна нулю. Это справедливо не только для идеального газа, но и вообще для всякого тела.

Для изобарного процесса в формуле (6.6.1) давление можно вынести за знак интеграла (т.к. оно постоянно). В результате получается:

$$A_{12} = p(V_2 - V_1), \quad (6.6.2)$$

Эта формула справедлива также для любого тела.

Из уравнения (5.4.3) вытекает, что для идеального газа $p = (mRT)/(MV)$. Подставив эту функцию в (6.6.1) и приняв во внимание, что при изотермическом процессе $T = \text{const}$, получим:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Таким образом, работа, совершаемая идеальным газом при изотермическом процессе, определяется формулой:

$$A_{12} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (6.6.3)$$

Работу, совершаемую при адиабатическом процессе, можно определить из первого начала термодинамики при условии, что $d'Q = 0$. Тогда:

$$d'A = -dU, \quad (6.6.4)$$

Интегрирование уравнения (6.6.4) дает, что:

$$A_{12} = -(U_2 - U_1) = U_1 - U_2.$$

Подставив выражение (6.4.9) для U , найдем для работы идеального газа при адиабатическом процессе формулу:

$$A_{12} = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 - p_2) = \frac{p_1 V_1}{(\gamma - 1) \left(1 - \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1}\right)}.$$

С учетом уравнения Пуассона $p_2 V_2^\gamma = p_1 V_1^\gamma$ получим окончательно:

$$A_{12} = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (6.6.5)$$

6.7. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Поведение таких газов, как гелий, водород, азот, кислород, хорошо описывается уравнением состояния идеального газа:

$$pV_M = RT, \quad (6.7.1)$$

лишь до тех пор, пока суммарный объем молекул пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда, в котором заключен газ. Это условие соблюдается при обычных условиях (т.е. атмосферном давлении и комнатной температуре). При повышении давления возрастает плотность газа, вследствие чего возникают заметные отклонения от уравнения (6.7.1). Во втором столбце табл. 6.7.1 даны относительные значения произведения pV для некоторой массы азота при 0°C (значение pV при давлении в одну атмосферу принято за единицу).

Таблица 6.7.1

$P, \text{атм.}$	pV	$\left(p + \frac{a'}{V^2}\right)(V - b')$
1	1,000	1,000
100	0,994	1,000
200	1,048	1,009
500	1,390	1,014
1000	2,069	0,893

Если бы азот строго подчинялся уравнению (6.7.1), произведение pV не зависело бы от давления (при постоянной температуре). Из таблицы же видно, что это произведение сначала немного уменьшается, а затем начинает расти, достигая при 1000 атм в два раза большего значения, чем при 1 атм.

Соударения молекул можно рассматривать как столкновения твердых шаров диаметра d . Положив эффективный радиус молекул равным $0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}$, получим для «объема» одной молекулы значение $\frac{4}{3}\pi r^3 \approx 4 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$. При 0°C и

давлении в одну атмосферу в кубическом метре газа содержится приблизительно $3 \cdot 10^{25}$ молекул. Их суммарный объем составляет $4 \cdot 10^{-30} \cdot 3 \cdot 10^{25} \approx 10^{-4} \text{ м}^3$. Таким образом, при указанных условиях на долю молекул приходится всего лишь одна десятитысячная часть всего объема газа. Если бы газ подчинялся уравнению (6.7.1) и при больших плотностях, то при $p = 5000$ атм его объем был бы равен $2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$. Следовательно, на долю молекул приходилась бы половина занимаемого газом объема. Очевидно, что в этом случае обратная пропорциональность объема давлению должна нарушаться.

При увеличении плотности газов начинают играть все возрастающую роль объем молекул и взаимодействие между ними на расстоянии. Поэтому модель идеального газа и уравнение (6.7.1) становятся неприменимыми.

Для описания поведения реальных газов было предложено много различных уравнений. Самым простым из них и вместе с тем дающим достаточно хорошие результаты оказалось уравнение, предложенное Ван-дер-Ваальсом в 1873 г. Это уравнение было получено путем внесения поправок в уравнение (6.7.1) и имеет вид:

$$\left(p + \frac{a}{V_M^2}\right)(V_M - b) = RT. \quad (6.7.2)$$

Здесь p – давление, оказываемое на газ извне (равное давлению газа на стенки сосуда), a и b — постоянные Ван-дер-Ваальса, имеющие для разных газов различные значения, определяемые экспериментально. Постоянная a измеряется в $\text{Па} \cdot \text{м}^6 / \text{моль}^2$, постоянная b – в $\text{м}^3 / \text{моль}$.

Поправка $\frac{a}{V_M^2}$ характеризует добавку к внешнему давлению, обусловленную взаимодействием между молекулами. Из-за притяжения молекул друг к другу газ как бы сжимает сам себя. Если бы взаимодействие между молекулами вдруг прекратилось, то для того, чтобы удержать газ в пределах того же объема, понадобилось бы увеличить внешнее давление на величину, равную $\frac{a}{V_M^2}$. Обратная пропорциональность поправки квадрату объема объясняется следующим образом.

Вследствие быстрого убывания сил притяжения между молекулами с увеличением расстояния r между ними заметное воздействие молекул друг на друга осуществляется в пределах небольшого расстояния $r_{\text{м.д.}}$, называемого **радиусом молекулярного действия**.

Сфера радиуса $r_{\text{м.д.}}$ называется **сферой**

молекулярного действия.

Представим себе в газе воображаемую плоскость. Молекулы, находящиеся по обе стороны от плоскости в слоях толщины $r_{м.д.}$, притягивают друг друга с силой, пропорциональной как числу молекул в одном слое, так и числу молекул в другом слое. Оба эти числа пропорциональны количеству молекул в единице объема n , которое в свою очередь обратно пропорционально объему газа. Таким образом, давление, самосжимающее газ, оказывается прямо пропорциональным n^2 или обратно пропорциональным V^2 .

Поправка к объему b характеризует ту часть объема сосуда, которая недоступна для движения молекул. Ее можно оценить, исходя из следующих соображений. Пусть в сосуде находятся только две молекулы. Центр любой из этих молекул не может приблизиться к центру другой молекулы на расстояние, меньшее диаметра молекулы d . Следовательно, для центров обеих молекул не доступен сферический объем радиуса d , т. е. объем, равный восьми объемам молекулы. В расчете на одну молекулу недоступным оказывается объем, равный учетверенному объему молекулы. Поскольку молекулы, как правило, сталкиваются попарно (столкновения трех и более молекул маловероятны), полученный нами результат справедлив для любой пары молекул. Отсюда следует, что в расчете на каждую из молекул газа недоступным будет объем, равный четырем объемам одной молекулы, а для всех молекул — объем b , равный учетверенному суммарному объему молекул газа. Полученный нами результат следует рассматривать не как абсолютно строгий, а лишь как оценочный.

От уравнения (6.7.2), написанного для одного моля газа, легко перейти к уравнению для произвольной массы газа m , т. е. для количества вещества ν ($\nu = m/M$, где M — молярная масса). Для этого нужно учесть, что ν молей газа занимают при тех же условиях объем V в ν раз больший, чем объем моля: $V = \nu V_M$. Заменяя в (3.6.2) V_M через V/ν , получим:

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right) \left(\frac{V}{\nu} - b\right) = RT.$$

Умножим обе части этого уравнения на ν и введем обозначения:

$$a' = \nu^2 a, \quad b' = \nu b \quad (6.7.3)$$

В результате приходим к уравнению Ван-дер-Ваальса для ν молей газа:

$$\left(p + \frac{a'}{V^2}\right) (V - b') = \nu RT \quad (6.7.4)$$

Постоянная a' измеряется в $\text{Па} \cdot \text{м}^6$, а b' — в м^3 .

Насколько уравнение Ван-дер-Ваальса лучше описывает поведение газов, чем уравнение (7.6.1), можно судить по данным, приведенным в табл. 6.7.1. В третьем столбце этой таблицы даны значения выражения $(p + a'/V^2)(V - b')$ для той же массы азота, для которой даны во втором столбце значения pV (значение этого выражения для $p = 1$ атм принято за единицу). Из таблицы видно, что уравнение Ван-дер-Ваальса гораздо лучше описывает экспериментальные данные, чем уравнение (6.7.1).

С увеличением V роль поправок в уравнении (6.7.2) становится все менее существенной и в пределе это уравнение переходит в уравнение (6.7.1). Это согласуется с тем фактом, что реальные газы при уменьшении плотности приближаются по своим свойствам к идеальному газу.

Реальные газы следуют уравнению Ван-дер-Ваальса лишь приближенно. Воображаемый газ, строго подчиняющийся уравнению (6.7.2), называется ван-дер-ваальсовским.

Найдем внутреннюю энергию ван-дер-ваальсовского газа. Она включает в себя, кроме кинетической энергии молекул E_k , потенциальную энергию взаимодействия между молекулами E_p . Представим себе, что моль газа заключен в упругую адиабатическую (т. е. не проводящую теплоты) оболочку, причем давление газа на оболочку изнутри уравнивается давлением извне. Немного ослабив внешнее давление, позволим газу растянуть оболочку, совершив при этом работу $p dV_M$. Поскольку притока теплоты нет, эта работа равна убыли внутренней энергии газа:

$$p dV_M = -d(E_k + E_p). \quad (6.7.5)$$

Теперь допустим, что такое же расширение газа осуществляется при условии, что взаимодействие между молекулами каким-то способом устранено. В этом случае давление на оболочку равно $p + a/V_M^2$, а E_p равна нулю. Следовательно,

$$\left(p + \frac{a}{V_M^2}\right) dV_M = -dE_k. \quad (6.7.6)$$

Взяв разность уравнений (6.7.6) и (6.7.5), получим, что

$$\frac{a}{V_M^2} dV_M = dE_p.$$

Интегрирование этого уравнения приводит к выражению:

$$E_p = -\frac{a}{V_M} + \text{const.}$$

Интегрирование осуществлялось по объему. Поэтому константа может зависеть от температуры. Таким образом,

$$E_p = f(T) - \frac{a}{v_M}.$$

Это выражение при стремлении объема к бесконечности должно переходить в выражение для внутренней энергии идеального газа. Отсюда заключаем, что $f(T) = C_v T$.

Итак, внутренняя энергия моля ван-дер-ваальсовского газа определяется выражением:

$$U_M = C_v T - \frac{a}{v_M}. \quad (6.7.7)$$

Внутренняя энергия ν молей будет в ν раз больше.

По формуле (6.7.7) можно приближенно вычислять внутреннюю энергию реальных газов.

Вопросы для самоконтроля

1. Из чего складывается внутренняя энергия тела?
2. Зависит ли изменение внутренней энергии от процесса перехода системы из одного состояния в другое?
3. Что определяет теплота Q , переданная телу?
4. Что гласит первое начало термодинамики?
5. Что показывает универсальная газовая постоянная?
6. Чем определяется показатель адиабаты идеального газа?
7. При каком условии протекает адиабатный процесс?
8. Каким условиям должен удовлетворять реальный процесс, чтобы его можно было считать близким к адиабатному?
9. Какие величины, которыми пренебрегают, рассматривая идеальные газы, учитывает уравнение Ван-дер-Ваальса?
10. От каких параметров состояния зависит внутренняя энергия ван-дер-ваальсовского газа?