

§ 2. Уравнение состояния. Равновесный квазистатический процесс

Сколько термодинамических величин (параметров) надо задать, чтобы однозначно определить состояние термодинамической системы? Сама термодинамика на этот естественный вопрос не отвечает. Ответ дает опыт. Число независимых термодинамических величин, характеризующих состояние **однокомпонентной** системы, содержащей данное количество вещества, равно двум. В качестве таких величин может выступать температура системы T и занимаемый ею объем V . Параметрами состояния системы могут быть температура T и давление p . Любая пара из перечисленных величин однозначно задает состояние системы. При этом все другие термодинамические величины, характеризующие систему, например, вводимые далее внутренняя энергия U и энтропия S , будут функциями двух выбранных параметров состояния. Как говорят, перечисленные величины будут **функциями состояния**. Соотношение, связывающее давление, объем и температуру термодинамической системы

$$f(p, V, T) = 0 \quad (2.1)$$

называется **уравнением состояния**.

Факт существования уравнения состояния в термодинамике, таким образом, постулируется. Для каждого вещества имеет место свое уравнение состояния. На практике явный вид этого уравнения может быть установлен лишь для ограниченной области изменения входящих в него параметров. Это делается либо путем обобщения опытных данных, либо теоретически - средствами статистической физики.

Будучи однозначными функциями состояния, величины, характеризующие его – внутренняя энергия, энтропия и другие, сами могут браться в качестве параметров состояния. При этом такие величины как, например, давление или объем, бывшие параметрами состояния, станут функциями состояния. Имея в виду сказанное, будем, тем не менее, использовать пока в качестве параметров состояния какую-либо пару величин из набора p, V, T .

Одно простое и очень полезное уравнение состояния хорошо известно – это уравнение состояния **идеального газа**. Для m молей газа данное уравнение имеет вид

$$pV = mRT, \quad (2.2)$$

где R – **универсальная газовая постоянная**. Напомним, что под молем понимается количество вещества, содержащее столько же молекул, сколько их содержится в 12 граммах углерода C_{12} , или – число молекул вещества, масса которого в граммах равна атомной массе вещества в единицах атомной массы. Число составляющих моль молекул N_A называется **постоянной Авогадро**. Опытным путем установлено численное значение универсальной газовой постоянной

$$R \cong 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град}). \quad (2.3)$$

На вопрос, что же такое идеальный газ? Термодинамика дает простой и ясный ответ. Идеальный газ – это вещество, подчиняющееся уравнению состояния (2.2). Другого ответа термодинамика и не может дать. Уравнение (2.2) есть результат обобщения многочисленных опытов, проводившихся с газами. Уравнение выполняется тем точнее, чем меньше давление газа и выше его температура. Вместе с тем опыт показывает, что при обычных температурах уравнение (2.2) выполняется с хорошей точностью вплоть до весьма высоких (десятки атмосфер) давлений.

Согласно статистической физике идеальный газ – это газ, взаимодействием молекул которого можно пренебречь. В соответствии с молекулярной картиной строения вещества статистическая физика явно выделяет в правой части уравнения состояния идеального газа число составляющих его молекул N :

$$pV = N k_B T, \quad (2.4)$$

где k_B – **постоянная Больцмана**. Постоянная Больцмана связана очевидным соотношением с универсальной газовой постоянной R и постоянной Авогадро N_A

$$k_B = R/N_A \quad (2.5)$$

Исторически, первоначально из опытов было определено значение постоянной Больцмана

$$k_B \cong 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град}, \quad (2.6)$$

а затем по также найденному из опытов значению (2.3) универсальной газовой постоянной получена постоянная Авогадро

$$N_A \cong 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \quad (2.7)$$

Опыты по определению постоянных k_B и N_A подробно описаны в книге С.Э. Фриша и А.В. Тиморевой «Курс общей физики. Т. 1». Важно отметить, что хотя взаимодействием молекул газа при статистическом выводе уравнения (2.4) пренебрегается (считается, что средняя энергия взаимодействия молекул много меньше средней кинетической энергии их теплового движения), тем не менее, именно это, пусть даже и слабое, взаимодействие приводит к установлению состояния газа, описываемого уравнением (2.4).

Задание состояния системы, например, парой переменных p, V позволяет изобразить его точкой в системе прямоугольных координат, по одной (горизонтальной) оси которой откладываем значение объема V , по другой (вертикальной) – значение давления p . Принято такие изображения называть диаграммами. Вхождение в состав термина «термодинамика» термина «динамика» связано с тем, что термодинамика рассматривает процессы перехода от одного состояния равновесия к другому в результате изменения внешних условий, определяющих термодинамическое состояние системы. Как правило, переход представляется происходящим достаточно медленно или, как говорят, **квазистатически**, так что в каждой точке перехода система находится **в равновесии сама с собой и со своим окружением**. Таким образом, динамика здесь не предполагает быстроту, а говорит лишь о том, что происходит изменение состояния. Это не означает, что изменение состояния протекает реально замедленно. На практике квазистатический процесс может проходить и весьма быстро.

Поскольку в каждый момент квазистатического перехода система обладает определенными значениями термодинамических параметров, то сам переход изображается некоторой линией, например, на диаграмме (p, V) . **Квазистатические процессы, при которых система находится в равновесии сама с собой и со**

своим окружением, являются обратимыми. Направление обратимого процесса может быть изменено при бесконечно малом изменении движущих сил. Только обратимые процессы могут изображаться линиями или путями на диаграммах состояний. При этом далеко не каждая линия или путь, соединяющие начальное и конечное состояния системы, могут быть физически реализованы, как обратимый процесс.

В качестве иллюстрации квазистатического обратимого процесса рассмотрим простой пример. Термодинамической системой в нем будет данное количество газа, который занимает в начальном состоянии равновесия некоторый объем V_1 в вертикально расположенном цилиндре с подвижным поршнем. Считаем, что передачей тепла от стенок цилиндра и поршня газу можно пренебречь. Давление газа на поршень в начальном состоянии уравновешено действующей на поршень внешней силой. Такой силой может быть сила тяжести груза, лежащего на поршне. Постепенно уменьшая внешнюю силу, предоставим газу возможность медленно расширяться. Настолько медленно, что в каждый момент времени во всех областях занимаемого газом объема будут одинаковые температура и давление. Газ в каждый момент времени находится, следовательно, в равновесии, и точки, изображающие его последовательные состояния на диаграмме (p, V) , образуют сплошную линию. Таким образом, система переводится в конечное состояние, в котором газ занимает объем V_2 .

Насколько медленным должно быть движение поршня? Без доказательства приведем ответ. Движение должно идти со скоростью, много меньшей скорости звука в газе. Это означает, что на практике скорость расширения может быть и весьма большой. Если же поршень поднимается действительно очень быстро, то в расширяющейся массе газа возникнут потоки и неоднородности. Газ не будет характеризоваться едиными значениями давления, температуры и даже значением занимаемого объема. Промежуточные состояния газа не могут быть представлены на диаграмме (p, V) и не могут быть воспроизведены при обратном движении поршня.

Достигнув квазистатическим образом конечного состояния с объемом V_2 , можно осуществить процесс в обратном направлении и квазистатически сжать газ до объема V_1 , проходя последовательно через те же промежуточные состояния, что и при движении в прямом направлении.

В обсуждаемом примере предполагается, что газ под поршнем выступает как изолированная система. Можно усложнить пример, приводя рассматриваемую систему на каких-то участках прямого и обратного процессов в контакты (в тепловое равновесие) с термостатами, имеющими различные температуры. Следует отметить, что необходимость поддержания теплового равновесия с термостатом является дополнительным ограничением на скорость изменения состояния системы для обеспечения квазистатичности этого изменения. При этом прямой и обратный квазистатические процессы, оставаясь обратимыми, могут изображаться различными кривыми на диаграмме состояний. Начальное состояние для одного процесса будет при этом конечным для другого. Если прямой и обратный процессы объединить в один, то результирующий процесс называется циклическим или просто циклом. Цикл начинается и заканчивается в одном и том же состоянии рассматриваемой системы. Обратимые циклические процессы будут играть большую роль в последующем изложении.

При давлении газа p и подъеме поршня, площадь которого равна S , на малую высоту dh (настолько малую, что изменением давления газа при этом можно пренебречь) газ совершает элементарную работу δA :

$$\delta A = pS dh. \quad (2.8)$$

Причина, по которой в обозначениях одних малых величин целесообразно использовать символ дифференциала d , а в обозначениях других малых величин символ δ , будет пояснена ниже. Поскольку произведение $S dh$ есть изменение dV занимаемого газом объема, то элементарная работа δA , совершаемая газом при этом изменении, представима в виде

$$\delta A = pdV, \quad (2.9)$$

Легко убедиться, что элементарная работа δA будет одна и та же при любом другом способе изменения занимаемого газом объема на величину dV . При обратном расширении газа от объема V_1 до объема V_2 точки, изображающие промежуточные состояния газа на диаграмме (p, V) , образуют кривую, как на рис.1. Совершенная газом работа A , выражаемая согласно (2.9) интегралом

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (2.10)$$

имеет своим геометрическим образом площадь заштрихованной фигуры под кривой на рис.1. При расширении газ совершает положительную работу. При сжатии от объема V_2 до объема V_1 , когда при вычислении работы в интеграле в (2.10) меняются местами пределы интегрирования, знак работы отрицательный, положи-

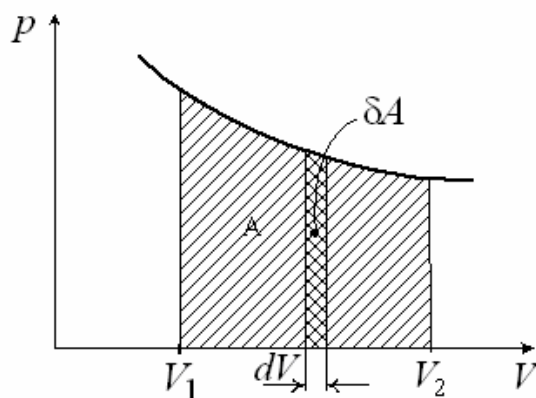


Рис. 1. Работа, совершаемая газом при расширении

тельную работу совершает сжимающая газ внешняя сила.

Соотношения (2.9), (2.10) имеют чисто механический смысл и справедливы, очевидно, для любой термодинамической системы, которая характеризуется единым по объему давлением. Форма поверхности, ограничивающей систему, при этом не имеет значения. Заметим, что формула (2.10) не так проста, как это может показаться. Для того чтобы вычислить интеграл в правой части (2.10), необходимо знать зависимость давления p от объема V .

За счет какого источника совершает работу газ при расширении и во что переходит работа, совершенная внешней силой, при сжатии газа? Ответ на эти важные

вопросы зависят от того, при каких условиях осуществлялись процессы расширения и сжатия газа. Если стенки цилиндра и поршень теплоизолирующие, газ представляет собой изолированную систему. Квазистатическое изменение состояния изолированной системы есть так называемый **адиабатический процесс**. Работа, совершаемая системой при ее адиабатическом расширении, целиком осуществляется за счет убыли внутренней энергии системы. Работа, совершаемая над системой при ее адиабатическом сжатии, целиком идет на увеличение внутренней энергии системы. Если в процессе изменения состояния системы ее температура поддерживается неизменной, то такой процесс называется **изотермическим**. Реализация изотермического процесса предполагает существование термостата и наличие теплового равновесия между ним и системой.