

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”
ФІЗИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ

В.М. Жихарєв, Р.Є. Павлишин

***Молекулярна фізика
і термодинамічні властивості речовин***

Частина 2: ТЕРМОДИНАМІКА.

Навчальні матеріали до лекцій

для студентів 1-го курсу
фізичного факультету
Ужгородського національного університету

Ужгород – 2024

УДК 533.7 (075.8)

Ж 75

Жихарєв В.М., Павлишин Р.Є.

Ж 75 Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин.
Частина 2: Термодинаміка. Навчально-методичний посібник. – Ужгород :
ТОВ “РІК-У”, 2024. – 150 с.
ISBN 978-617-8390-38-9

Навчально-методичні матеріали до частини “Термодинаміка” лекційного курсу з дисципліни “Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин” написано для студентів 1-го курсу фізичного факультету УжНУ спеціальностей “Середня освіта (Фізика та астрономія)” і “Фізика та астрономія”, але може бути використаний студентами інших спеціальностей, наприклад, “Прикладна фізика та наноматеріали”. У цій 2-й частині у вигляді окремих шести тем викладено основні поняття термодинаміки та застосування термодинамічних законів і їх наслідків до моделей ідеального і реальних газів. (Частина 1: В.М. Жихарєв. Молекулярно-кінетична теорія ідеального газу. Ужгород, вид-во «ФОП Сабов А.М.», 2017. – 104 с.)

Викладений у розділі “Термодинаміка” матеріал висвітлено з детальним поясненням теоретичних питань, їх математичного супроводу (виводу відповідних формул) при розширенні збіркою тематичних (за відповідними темами) і підсумкових тестів та задач, що є корисним для студентів 1 курсу навчання.

Теоретичний і практичний матеріал посібника може бути використаний для формування лекційних і практичних занять.

Автори:

Жихарєв Володимир Миколайович, *старший викладач кафедри фізики напівпровідників УжНУ, кандидат фізико-математичних наук, доцент*;
Павлишин Роман Євстахійович, *завідуючий лабораторіями кафедри фізики напівпровідників УжНУ.*

Рецензенти:

Глухов Костянтин Євгенович, *доцент кафедри фізики напівпровідників УжНУ, кандидат фізико-математичних наук, доцент*;
Небола Іван Іванович, *завідувач кафедри прикладної фізики УжНУ, доктор фізико-математичних наук, професор.*

Рекомендовано до друку методичною комісією фізичного факультету ДВНЗ
“Ужгородський національний університет” (протокол №1 від 10.09.2024 року).

ISBN 978-617-8390-38-9

© Жихарєв В.М., Павлишин Р.Є., 2024

ЗМІСТ

РОЗДІЛ 1. Термодинаміка ідеального газу.....	4
Тема 1. Перший принцип термодинаміки. Теплоємність.....	5
§1. Основні поняття термодинаміки	
§2. Перший принцип термодинаміки	
§3. Ентропія. Теплоємність	
Тема 2. Процеси в ідеальних газах: робота, кількість теплоти, внутрішня енергія.....	15
§1. Ізопроееси і газові закони	
Тема 3. Фізичний зміст ентропії.....	26
§1. Ентропія, як функція стану та її фізичний зміст	
§2. Розрахунок зміни ентропії в ізопроеесах ідеального газу	
§3. Ентропія і ентальпія	
§4. Визначення роботи через ентропію	
§5. Теплота як специфічна форма енергії	
Тема 4. Другий принцип термодинаміки.....	42
§1. Оборотні і необоротні проееси	
§2. Теплова машина та її коефіцієнт корисної дії	
§3. Цикл Карно і його коефіцієнт корисної дії	
§4. ККД оборотних і необоротних машин	
§5. Абсолютна термодинамічна шкала температур	
§6. Температурні шкали і термометри	
§7. Нерівність Клаузіуса	
§8. Кількість теплоти і робота газу з врахуванням ентропії	
§9. Теорема Нернста (третій принцип термодинаміки)	
§10. Термодинамічні функції стану і стійкість термодинамічної системи	
РОЗДІЛ 2. Термодинаміка реального газу.....	74
Тема 5. Термодинаміка реального газу Ван-дер-Ваальса	75
§1. Сили Ван-дер-Ваальса	
§2. Рівняння Ван-дер-Ваальса	
§3. Внутрішня енергія і теплоємність реального газу	
§4. Процеси в реальних газах та зміна ентропії	
Тема 6. Ефект Джоуля-Томсона.....	94
§1. Фізична суть явища Джоуля-Томсона	
§2. Термодинамічна теорія явища Джоуля-Томсона	
Тести і задачі для практичних занять.....	106
Рекомендована навчальна література.....	149



РОЗДІЛ 1. Термодинаміка ідеального газу

Тема 1. Перший принцип термодинаміки

Основні поняття термодинаміки: рівноважний стан термодинамічної системи, рівноважні і нерівноважні процеси, оборотні і необоротні процеси. Внутрішня енергія, робота, кількість теплоти. Перший принцип (закон) термодинаміки. Теплоємність: формула Майєра, кількість ступенів вільності, поняття про квантову теорію теплоємності. Ентропія. Ентальпія.

§1. Основні поняття термодинаміки

У частині 1 даної дисципліни [1] властивості речовин вивчалися з розгляду їх, як системи величезної кількості матеріальних точкових тіл – атомів або молекул (доречи, поняття атомарної будови речовини почало виникати у другій половині XIX-го століття). В такій системі діють *статистичні закони і закономірності*. Зокрема, при розгляді газоподібної речовини (газу), використовуючи середні значення таких його *мікроскопічних параметрів*, як маси молекул, їх швидкості, імпульси та енергії руху, було дано пояснення таким явищам у природі як броунівський рух, тиск, в'язкість, дифузія, теплопровідність; отримано газові закони і пояснені розподіли молекул за їх швидкостями і енергіями (кінетичною і потенціальною) та зміна тиску газу з висотою у поля тяжіння Землі. На основі статистичного атомарного підходу нову інтерпретацію отримало поняття температури, як міри теплового руху атомів та молекул. {Відмітимо, що такий розділ, як статистична фізика, започаткували Джеймс Клерк Максвелл, Джозая Гібс, Людвіг Больцман [2]. Саме Больцману належить формула, яка зв'язує термодинамічну ентропію із кількістю можливих мікроскопічних станів у системі – див. Тема-3, §1 }

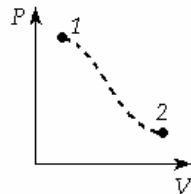
Але властивості системи багатьох частинок можна розглядати і не цікавлячись внутрішньою структурою цієї системи. Відповідно необхідно і використовувати поняття та фізичні величини, що відносяться до системи в цілому, її *макроскопічними параметрами*. Наприклад, той же самий (ідеальний) газ при такому підході характеризується *об'ємом* (V), *тиском* (p) і *температурою* (T). Ці фізичні величини повинні визначити деякий стан системи – вони називаються параметрами стану. Теорія, яка описує зв'язок між параметрами стану, повинна ґрунтуватися на певних загальних законах (подібних до законів збереження). Така теорія за своїм характером є *феноменологічною* (описовою), оскільки не цікавиться

внутрішніми (причинними) механізмами розглядуваних процесів. А такий метод вивчення систем багатьох частинок називається *термодинамічним*. І якщо термодинаміка використовує в основному експериментально-описовий підхід до явища, що вивчається, то поняття атома і статистичний підхід дозволяє зрозуміти термодинамічні закони на молекулярному рівні. Тобто, статистичний і термодинамічний методи вивчення поведінки (властивостей) системи багатьох частинок (газів – у даному тематичному розгляді) доповнюють один одного.

Термодинамічний метод базується на 3-х принципах (законах): 1-й принцип – закон збереження енергії, 2-й принцип – визначає (характеризує) напрям процесів, що протікають у системі, 3-й принцип дає обмеження на можливий хід (напрямок) руху таких процесів.

Термодинамічний метод у застосуванні до молекулярної фізики ми будемо розглядати на прикладі газу. Тому для газу параметрами стану системи є (V, p, T) . Коли (V, p, T) мають однакові і незмінні значення для всієї системи, то вона знаходиться у рівноважному (і стаціонарному) стані. Рівноважним станом називається такий стан, при якому всі значення параметрів системи не змінюються як завгодно довго за незмінних зовнішніх умов.

У координатах, наприклад, (p, V) рівноважний стан зображується точкою. Перехід із точки 1 у точку 2 супроводжується порушенням рівноважного стану (наприклад, при швидкому розширенні p і T стають різними в різних точках системи (газу)), але коли ця зміна $\propto$ повільна, то параметри по всій системі однакові, тобто стани лишаються рівноважними. Перехід “1→2” (із одного стану в інший) називається *процесом*. Отже, поділяють *рівноважні і нерівноважні процеси*.



Звісно, неможливі нескінченно повільні зміни параметрів стану газу. Однак у реальному масштабі часу і повільні зміни не сильно впливають на розподіл значення параметру (наприклад, p і T) по системі (у газі) – такі процеси називаються *квазістаціонарними* (або *квазірівноважними*).

Оборотні і необоротні процеси. Якщо після здійснення переходу “1→2” можна здійснити перехід “2→1” по тому ж шляху (тобто

проходячи ті ж значення параметрів станів, але в зворотній послідовності), то процес “1→2” називається *оборотним*, або – *необоротним*, якщо це не так. Нерівноважний процес є необоротним, рівноважний процес – завжди оборотний.

Внутрішня енергія. Важливим поняттям у термодинаміці є *внутрішня енергія* системи – це енергія тіла за виключенням його кінетичної енергії, як цілого, і потенціальної енергії у зовнішніх силових полях: $U(\text{внутр.}) = E(\text{кін. молекул}) + E(\text{між мол. взаємодії}) + E(\text{внутр. молек. взаєм.}) + \text{т.п.}$ Нескінченно мала зміна U позначається dU . Прийнято: $dU > 0$, якщо U збільшується і $dU < 0$, коли U зменшується.

Внутрішня енергія є функцією стану системи. Це значить, що для стану (p_1, V_1, T_1) внутрішня енергія U_1 має одне і те ж значення незалежно від того як одержаний цей стан і який був попередній. Зміна dU завжди є різницею $U_2 - U_1$ незалежно від шляху процесу “1→2”. Тому dU називають *повним диференціалом* (функції U).

Знайдемо формулу для обчислення внутрішньої енергії ідеального газу, який вважається системою матеріальних кульок з масами m_0 кожна і *трьома ступенями вільності* у просторі та відсутністю потенціальної енергії їх взаємодії між собою. Тоді залишилось врахувати лише кінетичну енергію кожної частинки, а саме, її середню кінетичну енергію $\bar{E}_k = \frac{m_0 \bar{v}^2}{2}$.

Підставивши цю формулу в основне рівняння МКТ [1] $p = \frac{2}{3} n_0 \bar{E}_k$, де $n_0 = \frac{N}{V}$ – концентрація молекул, отримаємо, що

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} \cdot \frac{V}{N} p. \quad (1)$$

Якщо кількість частинок газу N і об’єм V не змінюються, то в результаті нагрівання або охолодження газу його тиск – змінюється (це – результат експерименту), отже пропорційно повинна змінюватись і енергія молекулярного руху $\bar{E}_k$. Тоді, ввівши деяку температуру T , її температурну шкалу (подібно температурної шкали Цельсія) і відповідний коефіцієнт пропорційності k , можна записати рівність: $\bar{E}_{\text{кін}} = \frac{3}{2} kT$ – у випадку *одноатомного* газу, який має 3 *поступальні* ступеня вільності. k – стала Больцмана, є коефіцієнтом пропорційності між “енергетичною температурою” у формулі (1) і

температурою T (кельвіна): $\frac{V}{N}p = \theta = kT$. Коефіцієнт k введений так, щоб температурний інтервал $\Delta t = 1^\circ\text{C}$ дорівнював такому ж температурному інтервалу $\Delta T = 1\text{ K}$, тобто $\Delta t^\circ\text{C} = \Delta T\text{ K}$ (саме тому значення $k = 1,38 \cdot 10^{-23}\text{ Дж/К}$). Якщо б тоді за стандартну шкалу була взята не шкала Цельсія із 100 градусами між температурами танення льоду і кипіння води, а якась інша, наприклад, Фаренгейта, то значення k було б іншим.

Внутрішня енергія газу є сумою енергій окремих частинок або добутком їх кількості на середню енергію: $U = N \cdot \bar{E}_{\text{кін}}$. Якщо газ складається з *багатоатомних* молекул, то вони, крім 3-х поступальних ступенів вільності, можуть мати ще й по декілька *обертальних* і *коливних*, на кожен ступень яких також припадає енергія $\frac{1}{2}kT$ [1]. Отже, у загальному випадку для внутрішньої енергії ідеального газу напишемо вираз:

$$U = N \frac{i}{2} kT = \frac{m}{\mu} N_A \frac{i}{2} kT = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT; \quad U_\mu = \frac{i}{2} RT; \quad dU = \nu \frac{i}{2} R dT, \quad (2)$$

де i – кількість ступенів вільності молекули: $i = n_{\text{пост}} + n_{\text{оберт}} + 2n_{\text{кол}}$.

Робота. Газ, розширюючись, може виконати певну роботу. Знайдемо вираз для її обчислення. Розглянемо циліндр з поршнем, який пересувається під дією сили тиску газу у циліндрі, при цьому вважатимемо, що тиск не змінюється в процесі переміщення поршня на відстань dx (рис.1). Як відомо, сила тиску, що діє на поршень площею S , дорівнює $F = pS$ і розширюючись, газ виконує елементарну роботу δA :

$$\delta A = F \cdot dx = p \cdot S \cdot dx = p dV; \quad \underline{\delta A = p \cdot dV}. \quad (3a)$$

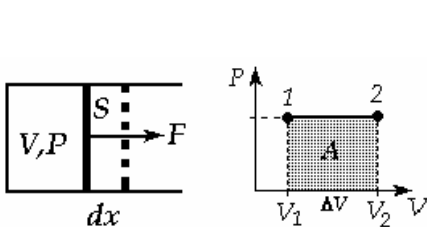


Рис. 1.

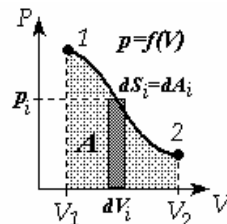


Рис. 2.

У випадку змінного тиску, повна робота A на всьому інтервалі зміни ΔV дорівнює сумі всіх елементарних робіт δA_i (сумі площ стовпчиків $\delta S_i = p dV_i$), тобто інтегралу:

$$A = \int_1^2 p dV \quad (36)$$

що графічно визначається площею під лінією залежності $p(V)$ у межах зміни стану газу $1 \rightarrow 2$ (рис.2).

Формула (3) справедлива для будь-якої зміни об'єму, наприклад, для гумової оболонки (рис.3). Тиск на стінку оболонки, що обмежує об'єм, всюди однаковий ($p = \text{const}$ – закон Паскаля), тому

$$\begin{aligned} \delta A_i &= F_i dx_i = p \cdot dS_i \cdot dx_i \quad \text{і тоді} \\ \delta A &= \sum_i p dS_i dx_i = p \sum_i dS_i dx_i = p \sum_i dV_i = \underline{p dV}. \end{aligned} \quad (3в)$$

Робота газу при збільшенні його об'єму вважається додатною ($\delta A > 0$), робота зовнішніх сил над газом приймається від'ємною ($\delta A < 0$). Позначення $\underline{\delta A}$ називають *неповним* диференціалом, оскільки величина роботи залежить від способу і порядку зміни параметрів системи, що ілюструють графіки на рисунку 3 ($A_1 \neq A_2$, $A_1 > A_2$).

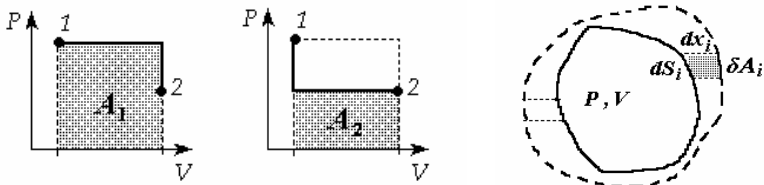


Рис. 3. Ілюстрація залежності роботи газу від параметрів функції $p(V)$ і довільної форми зміни об'єму.

Теплота. Кількість теплоти. З дослідів відомо, що при дотику двох по різному нагрітих тіл їх температури вирівнюються: до більш холодного тіла перейшла певна *кількість теплоти*. {Першою теорією, яка намагалася пояснити теплові явища була теорія теплецю, запропонована Лавуазьє (фран. *Antoine-Laurent de Lavoisier*; 1743-1794 рр, французький науковець, один із засновників сучасної хімії). Він припустив існування певної невагомої речовини, яка перетікає від гарячих тіл до холодних при встановленні теплової рівноваги між ними [2].} Але тепер ми знаємо [1], що температура тіла зумовлена енергією руху його частинок (атомів та молекул) і вони передають її через зіткнення одна одній (явище теплопровідності), а також і іншим тілам при зіткненні з ними, тобто температура і середня кінетична енергія молекул газу безпосередньо

зв'язані, то теплота – це енергія у специфічній формі – у формі молекулярного руху. Позначивши цю енергію через δQ , будемо вважати, що $\delta Q > 0$ коли кількість тепло надається тілу (газу) і $\delta Q < 0$ – коли забирається від нього.

§2. Перший принцип термодинаміки

I-й принцип термодинаміки зв'язує величини δQ , dU , δA і являє собою закон збереження енергії: кількість теплоти надана системі витрачається на зміну її внутрішньої енергії і на виконання системою роботи

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (4)$$

а коли робота зв'язана зі зміною тиску та об'єму (формула 3), то

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (4a)$$

Тому I-й принцип термодинаміки можна сформулювати ще й так: внутрішня енергія системи змінюється за рахунок передачі тепла і виконання над системою роботи

$$dU = \delta Q - \delta A.$$

Принциповою відмінністю закону збереження енергії (4) від закону збереження енергії в механіці є наявність енергетичної фізичної величини δQ – приросту теплоти. Механічна робота зв'язана з передачею енергії через зміну макроскопічних параметрів системи тіл, а передача (рух) теплоти – це перехід (передача між тілами або частинами тіла) енергії молекулярного руху (“гаряча” молекула виконує роботу над “холодною” молекулою). Вивчення закону руху і перетворення цієї енергії складає предмет термодинаміки.

{ Перший закон термодинаміки, як закон збереження в перетвореннях теплоти і роботи, було встановлено завдяки роботам Джеймса Джоуля та Германа Гельмгольца. Джоуль провів дослідження, які допомогли встановити пропорційність між кількістю теплоти та механічною роботою. Гельмгольц, в одній з перших робіт “Про збереження сили” (1847), дотримуючись ідеї єдності природи, математично обґрунтував закон збереження енергії. Завдяки їх дослідженням з'явилося поняття енергії, яке тоді називали “силами” [3,4]. }

На основі закону збереження енергії (4) можливо вяснити, побачити, які будуть зміни параметрів системи, якщо відбувається деякий термодинамічний процес. Але цей закон не може передбачити напрямок розвитку (руху) цього процесу. Наприклад, механічний рух тіл описується за допомогою рівнянь руху і рух цих тіл можна визначити і за напрямком і за розвитком у часі. В термодинаміці напрямок розвитку процесів визначається (обумовлюється) другим принципом (законом) термодинаміки.

§3. Ентропія. Теплоємність

Ентропія. Напишемо рівняння I-го принципу термодинаміки і поділимо його на T :

$$\delta Q = dU + \delta A = C_V dT + p dV \rightarrow \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV = \left\{ \frac{p}{T} = \frac{\nu R}{V} \right\} =$$
$$C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} = C_V d(\ln T) + \nu R d(\ln V) = \underline{d(C_V \ln T + \nu R \ln V) = dS}. \quad (5)$$

Отже, сама величина δQ не є повним диференціалом, а величина $\frac{\delta Q}{T}$ вже є повним диференціалом деякої функції і визначається тільки станом системи у початковій і кінцевій точках, позначимо цю функцію S – її називають ентропією, тобто: *функція стану системи*, диференціалом якої є $\frac{\delta Q}{T}$, називається *ентропією* S :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (6)$$

Формула (6), і відповідно (5), справедлива для оборотних процесів ідеального газу, тобто для рівноважних систем. Крім того, у цьому випадку $TdS = dQ$, тобто і кількість теплоти набуває статусу повного диференціалу і є функцією стану. У випадку нерівноважних, необоротних процесів представлення dS як $\frac{\delta Q}{T}$ невірне. Крім того, формула (6) дає визначення різниці значень ентропії, а не значення ентропії у даному стані, тобто дає можливість обчислити зміну ентропії при переході з одного стану газу в інший.

Теплоємність. Надання системі кількості теплоти $+\delta Q$ (або її відбирання $-\delta Q$) призводить до зміни температури dT . Відношення $C = \frac{dQ}{dT}$ називається *теплоємність* (розмірність – Дж/К), фізичний зміст якої – це така кількість теплоти надана системі (газу, рідині, твердому тілу), що змінює її температуру на один градус (кельвіна). Оскільки δQ не є функцією стану, тому що як і робота залежить від умов і шляху передачі тепла ($\delta Q = dU + \delta A$), то і C не є функцією стану і, взагалі кажучи, може набувати довільних значень. Тому необхідно вказувати умови, за яких відбувається передача тепла при нагрівання тіла.

Розрізняють: *питому* теплоємність: $c = \frac{C}{m}$ (m – маса речовини) і *молярну* теплоємність $C_\mu = \frac{C}{\nu}$ (ν – кількість молів). Зв'язок між ними:

$$c = \frac{C_\mu}{\mu} \quad \text{або} \quad C_\mu = c\mu, \quad \mu - \text{молярна маса.} \quad (7)$$

Чисельне значення теплоємності газу залежить від процесу (умов) надання теплоти, тому розглянемо процеси, що протікають при одному сталому макропараметрі (T , V , p) – так звані *ізопроеци*.

$T = \text{const}$ (ізотермічний процес). Температура газу не змінюється,

$$dT = 0, \quad \text{отже} \quad C = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_T = \infty; \quad C_T = \infty. \quad (8)$$

$V = \text{const}$ (ізохоричний процес), $dV = 0$. Використаємо I-й принцип термодинаміки:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{dU + p dV}{dT} = \frac{dU}{dT} - \quad (9)$$

внутрішня енергія є повним диференціалом, тому така теплоємність також визначається тільки зміною стану газу ($U_2 - U_1$ і $T_2 - T_1$) і не залежить від шляху переходу у ці стани (з 2-го у 1-ий і навпаки), тому може виступати як параметр тіла (газу), отже зміну внутрішньої енергії можна визначити за зміною температури: $dU = C_V dT$.

$p = \text{const}$ (ізобаричний процес), $dp = 0$ – тиск газу не змінюється:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \frac{dU + p dV}{dT} = \frac{dU + d(pV)}{dT} = \frac{d(U + pV)}{dT} = \frac{dH}{dT}. \quad (10)$$

Фізична величина H є функцією стану, що називається *ентальпія*: $H = U + pV$. У цьому випадку $(\delta Q)_p = dH$ є повним диференціалом, отже є функцією стану, а C_p – параметром газу. Використовуючи (9) і основне рівняння стану ідеального газу $pV = \nu RT$, напишемо ($p = \text{const}$):

$$C_p = C_V + p \frac{dV}{dT} = C_V + \frac{d(pV)}{dT} = C_V + \frac{\nu R dT}{dT} = C_V + \nu R; \quad C_p - C_V = \nu R. \quad (11)$$

Формула зв'язку двох теплоємностей газу C_p і C_V має назву *формула Майєра* і для одного моля газу ($\nu = 1$) має вигляд $C_{p\mu} = C_{V\mu} + R$.

У формулі (5) доданок $p \frac{dV}{dT} = \frac{\delta A}{dT}$ – роботі, що виконує газ при зміні його температури на 1 градус ($dT = 1$ К) за сталого тиску ($p = \text{const}$) і, як бачимо, для одного моля газу ця робота дорівнює R

(тобто 8,31 Дж). Отже, *фізичний зміст* універсальної газової сталої R наступний: *чисельне значення R дорівнює роботі, яку виконує газ при його нагріванні на 1 К за сталого тиску.*

Знайдемо формули для визначення теплоємностей C_V і C_P ідеального газу, який має відомий молекулярний склад, тобто відому структуру і молярну масу молекул. Згідно (1) нагрівання газу на dT змінює його внутрішню енергію на $dU = \nu \frac{i}{2} R dT$, тоді за формулою (6)

теплоємність

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \nu \frac{i}{2} R, \text{ а його молярна теплоємність } C_{V\mu} = \frac{i}{2} R. \quad (12)$$

Використавши формулу Майєра, отримуємо:

$$C_{P\mu} = C_{V\mu} + R = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R \quad \text{або} \quad C_P = \nu \frac{i+2}{2} R. \quad (13)$$

З останніх двох формул впливає вираз для їх відношення:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{P\mu}}{C_{V\mu}} = \frac{i+2}{i}, \quad (14)$$

де i – кількість ступенів вільності молекули або сумарна кількість енергій $kT/2$, що має молекула: $i = n_{\text{пост}} + n_{\text{оберт}} + 2n_{\text{коливн}}$.

З цієї *класичної теорії теплоємності* впливає висновок про незалежність теплоємності від температури для *всієї* області температур (у формули 11-13 температура не входить), але її *залежність* від значення (числа) i , яке, у свою чергу, залежить від кількості атомів в молекулі і типу (сили, енергетики) зв'язку їх в цій молекулі. Розглянемо більш детально ці питання.

Для жорстко з'єднаних атомів двоатомної молекули число $i = 3_{\text{пост}} + 2_{\text{оберт}} = 5$, але якщо зв'язок не жорсткий, то відбувається коливання атомів відносно їх центра мас і необхідно враховувати ще й коливний ступінь вільності (вздовж *одного* напрямку, що їх зв'язує), тоді $i = 5 + 2 = 7$. Виникає питання: скільки ступенів вільності враховувати для обчислення теплоємності: 5 чи 7? Експеримент проведений з “ідеальним” двоатомним газом (трохи розріджений водень H_2) показав чітку стрибкоподібну зміну C_V від T (рис.4): за дуже низьких температур $C_V = (3/2)R$ – $i=3$ поступальні ступені вільності (тільки поступальний рух молекули), тобто двоатомний газ веде себе, як одноатомний газ; за вищих і “кімнатних” температур $C_V = (5/2)R$ – це вже 2-х атомний газ ($i=5$), із жорстко зв'язаними

атомами в молекулі H_2 , яка вже і обертається; а при дуже високих – $C_V = (7/2)R$, що свідчить про прояв (включення) коливних ступенів вільності.

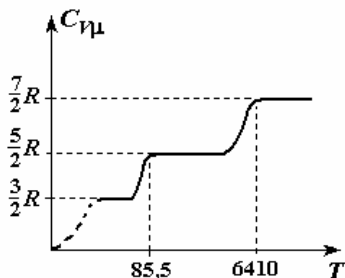


Рис. 4.

формулою $E_{n(\text{оберт})} = q_1 n(n+1)$, де $n = 0, 2, 4, \dots$ – для параводню і $n = 1, 3, 5, \dots$ – для ортоводню, а $q_1 = \frac{\hbar^2}{2I_0}$ – перший рівень обертового руху

(тут I_0 – момент інерції молекули водню відносно осі обертання, $I_0 = mr^2$, m – маса, а r – радіус молекули). Енергія і температура (у градусах кельвіна), коли молекула починає обертання, визначається співвідношенням Больцмана: $E = kT$. Отже, з рис.4 видно, що температура появи обертання (обертових ступенів вільності) для молекули водню H_2 становить $T_{\text{оберт}} = q_1/k \approx 85,5$ К. Аналогічно, квантова механіка визначає формулу для мінімальної енергії E_0 коливного руху і наступних їх енергетичних рівнів E_n : $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{h\nu}{2}$;

$E_{n(\text{колиб})} = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, ω – циклічна частота, ν – частота коливань атомів у молекулі. Відповідно, коливні рухи в молекулі H_2 починаються з температури $T_{\text{колиб}} = E_0/k \approx 6410$ К (правда, тоді вже водень стає майже цілком атомарним). Як бачимо, енергетичний проміжок ($\sim kT$) між обертовим і першим коливним рівнем для молекули водню становить приблизно 100 рівнів обертових, $E_{\text{кол}} \approx 100 E_{\text{оберт}}$. Подібні температури визначені і для більш важких 2-атомних молекул, три з яких наведені у таблиці [5]. Для них температури початку їх внутрішньо-атомних коливань у порівнянні з обертовими вже більш як у 1000 разів більші.

Температури активації обертових і коливних ступенів вільності молекул		
Молекула	$T_{\text{оберт}}, \text{ K}$	$T_{\text{колив}}, \text{ K}$
N_2	2,85	3340
O_2	2,07	2320
HCl	15,1	4140

[1] – Жихарев В.М. Молекулярно-кінетична теорія ідеального газу. Навчально-методичні матеріали до курсу лекцій із загальної фізики. – Ужгород, вид-во «ФОРМ Сабов А.М.», 2017. – 104 с.

[2] – Федорченко А.М. Теоретична фізика. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика. Т.2. (1993), Київ: Вища школа, 415 с.

[3] – https://uk.wikipedia.org/wiki/Джеймс_Прескотт_Джоуль

[4] – https://uk.wikipedia.org/wiki/Герман_фон_Гельмгольц

[5] – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
<https://rbecs.karazin.ua/files/termodynamika>,
<https://rbecs.karazin.ua/theor/sites/default/files/publications/fragment%20of%20lectures/termodynamika.pdf>

Тема 2. Процеси в ідеальних газах: робота, кількість теплоти, внутрішня енергія

Ізопроцеси і газові закони: Шарля, Гей-Люсака, Бойля-Маріота, Пуассона та їх графіки. Політропічний процес. Поняття ентальпії та її зміна в ізопроцесах.

Ізопроцесом називається зміна макроскопічних параметрів стану газу p, V, T, Q у результаті переходу газу в інший стан за умови сталого одного з цих параметрів. Розглянемо ізопроцеси, що можуть відбуватися в ідеальному газі, та знайдемо формули для обчислення при цьому виконаної роботи A , затраченої кількості теплоти ΔQ та зміни внутрішньої енергії ΔU . У всіх ізопроцесах виконується (об'єднаний) закон Клапейрона-Менделєєва ($pV = \nu RT$) і I-й принцип термодинаміки, також згадаємо формулу Майєра, які будемо використовувати для виведення (отримання) зазначених у Темі формул.

1. Ізохоричний процес (закон Шарля), $V = \text{const}$, $p = \frac{\nu R}{V} T \sim T$.

Оскільки $dV = 0$ – об'єм не змінюється, то (механічна) робота газом не виконується: $\delta A = p dV = 0$, а за I-м принципом $\delta Q = \delta A + dU$, тому

$$dU = \delta Q \quad \text{або} \quad \Delta U = U_2 - U_1 = \Delta Q \quad (1)$$

вся надана газу теплота йде на зміну внутрішньої енергії газу, але $\Delta U = C_V \Delta T$, отже, на зміну температури газу (теплоємність ідеального газу від температури не залежить): $\Delta Q = C_V (T_2 - T_1)$. (1a)

2. Ізобаричний процес (закон Гей-Люсака), $p = \text{const}$, $V = \frac{\nu R}{p} T \sim T$.

Збільшення об'єму газу відбувається за сталого тиску, а для цього необхідно збільшувати його температуру, підводячи тепло ΔQ , або зменшувати її, якщо необхідно зменшити об'єм (мається на увазі, що при цьому маса газу і кількість молекул є незмінною):

$$\underline{A} = \int_1^2 p dV = p \Delta V = p V_2 - p V_1 = \nu R (T_2 - T_1); \quad \underline{A} = \nu R \Delta T; \quad (2)$$

$$\underline{\Delta Q} = A + \Delta U = \nu R \Delta T + C_V \Delta T = (\nu R + C_V) \Delta T = \underline{C_p \Delta T}. \quad (3)$$

$$\underline{\Delta Q} = C_p \Delta T = \nu C_{p\mu} \frac{p \Delta V}{\nu R} = \frac{i+2}{2} R \frac{p \Delta V}{R} = \underline{\frac{i+2}{2} p (V_2 - V_1)}. \quad (3a)$$

$$(dU)_{p=\text{const}} = \delta Q_p - \delta A_p = C_p dT - p dV = (C_v + \nu R) dT - p dV = C_v dT,$$

$$\text{отже: } \underline{\Delta U} = \nu C_{V\mu} \Delta T = \nu C_{V\mu} \frac{p \Delta V}{\nu R} = \frac{i}{2} R \frac{p \Delta V}{R} = \underline{\frac{i}{2} p (V_2 - V_1)}. \quad (4)$$

3. Ізотермічний процес (закон Бойля-Маріюта), $T = \text{const}$, $T = \frac{pV}{\nu R}$,
 $p = \nu RT \frac{1}{V} \sim \frac{1}{V}$. Оскільки $dT=0$, то теплоємність $C_{T=\text{const}} = \frac{\delta Q}{dT} = \infty$ (адже надання теплоти (енергії) не змінює температуру газу); по тій же причині внутрішня енергія ідеального газу не змінюється $dU=0$, отже, $\delta Q = \delta A$ – вся кількість теплоти, що підводиться до системи (газу), йде на виконання роботи, яка визначається наступним чином:

$$A = \int_1^2 p dV = \nu RT \int_1^2 \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (\nu RT = p_{1,2} V_{1,2}). \quad (5)$$

Відраховуючи температуру в градусах Цельсія (t °C), а параметри (p, V, T) від їх значень за початкових умов (p_0, V_0 і $t=0$ °C), представимо ці закони у вигляді таких залежностей і їх графіків:

$$p=\text{const, закон Гей-Люсака: } V(t) = V_0(1+\alpha t);$$

$$V=\text{const, закон Шарля: } p(t) = p_0(1+\beta t), \quad \alpha=\beta = 1/273, (\text{°C})^{-1};$$

$$T=\text{const, закон Бойля-Маріюта: } p(V) = (\nu RT_0) \cdot \frac{1}{V}.$$

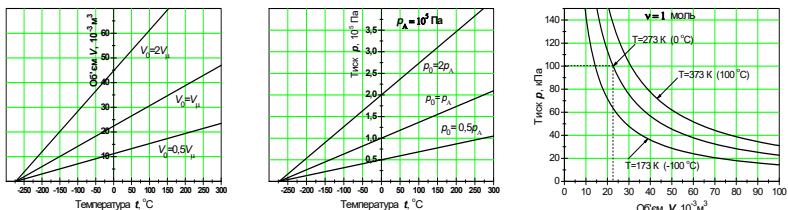


Рис. 1. Графіки газових законів з одним із фіксованих параметрів: V, p або T

4. Адіабатичний процес (закон Пуассона), $Q = \text{const}$, $\delta Q = 0$, $pV^{\gamma} = \text{const}$ – процес, який проходить без обміну теплом з навколишнім середовищем (без зміни кількості теплоти, що має газ), називається адіабатичним, він відбувається у теплоізолюваному середовищі. Виведемо цей закон – *рівняння адіабати*.

Напишемо I-й принцип термодинаміки, врахувавши, що $\delta Q=0$:
 $\delta Q = \delta A + dU = p dV + C_v dT = 0 \rightarrow \underline{p dV = -C_v dT}$, тобто збільшення

об'єму ($dV > 0$) веде до зменшення температури газу ($dT < 0$) і навпаки. Виконання над газом роботи (зовнішні сили зменшують об'єм) викликає збільшення його температури, а коли теплоізолюваний газ, розширюючись, сам виконує механічну роботу, його температура зменшується, (а температура – це енергія), отже *робота газу виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії* ($\delta A = -dU$).

$$pdV + C_V dT = \left\{ p = \frac{\nu RT}{V} \right\} = \nu RT \frac{dV}{V} + C_V dT = 0 \rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{\nu R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0.$$

Візьмемо з останнього виразу інтеграл: $\ln T + \frac{\nu R}{C_V} \ln V = \ln TV^{\frac{\nu R}{C_V}} = \text{const.}$

Якщо незмінним є значення логарифму деякого виразу, то незмінним

є і сам вираз, тому
$$TV^{\frac{\nu R}{C_V}} = \text{const.} \quad (6)$$

Це і є рівняння адіабати у координатах (T, V) . Перетворимо (6) у більш стандартний вигляд. Перепишемо показник, використовуючи формулу Майєра і ввівши *коефіцієнт Пуассона* γ

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\nu C_{P\mu}}{\nu C_{V\mu}} = \frac{C_{P\mu}}{C_{V\mu}} \quad \text{або так} \quad \gamma = \frac{C_V + \nu R}{C_V} = 1 + \frac{\nu R}{C_V}, \quad (7)$$

тоді
$$\frac{\nu R}{C_V} = \gamma - 1 \rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (T \sim \frac{1}{V^{\gamma-1}}). \quad (6a)$$

У формулі (6a) з рівняння $pV = \nu RT$ (де $\nu R = \text{const}$) зробимо заміну

Т на p :
$$\frac{pV}{\nu R} V^{\gamma-1} = \frac{pV^{\gamma} V^{-1}}{\nu R} = \frac{pV^{\gamma}}{\nu R} = \text{const} \rightarrow \boxed{pV^{\gamma} = \text{const}}. \quad (6b)$$

Цей останній вигляд рівняння власне і має назву *рівняння адіабати* (*рівняння Пуассона*). Константа може дорівнювати деяким відомим початковим значенням: $\text{const} = p_0 V_0^{\gamma}$, а для будь-яких двох (або

більше) станів газу маємо: $p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}$ або $\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma}$. Величина γ ще

має назву *показник адіабати*, який, можна записати через ступені вільності молекули і обчислити його значення для того чи іншого газу:

одноатомний газ: $i = 3, \gamma = 1,67$;

2-х атомний газ: $i = 3+2=5, \gamma = 1,4$;

багатоатомний газ: $i = 3+3=6, \gamma = 1,33$

(без коливних ступенів вільності)

$$\gamma = \frac{C_{P\mu}}{C_{V\mu}} = \frac{\frac{i+2}{2} R}{\frac{i}{2} R} = \frac{i+2}{i} \quad (7a)$$

Напишемо рівняння адиабатичного процесу в координатах (p, T) :

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{const} \quad \text{або} \quad \underline{T^\gamma / p^{\gamma-1} = \text{const}} \quad (\underline{T^\gamma = \text{const} \cdot p^{\gamma-1}})$$

$$\text{або} \quad \frac{p^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \frac{p_1^{\gamma-1}}{T_1^\gamma} = \text{const1} \quad \text{або} \quad p = \text{const2} \cdot T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}. \quad (6\text{в})$$

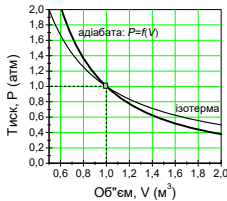
Інші зв'язки між параметрами стану в адиабатичному процесі:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma; \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}; \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

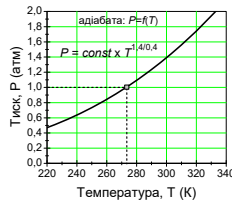
За відомих значення “нульових” параметрів (p_0, V_0, T_0) процесу (закон Клапейрона-Менделєєва справджується у всіх ізопроцесах), можна завчасно обчислити константи у формулах (6). Наприклад:

$$\text{const1} = \frac{p_0^{\gamma-1}}{T_0^\gamma} = \frac{p_0^\gamma}{p_0 T_0^\gamma} = \frac{1}{p_0} \left(\frac{p_0}{T_0} \right)^\gamma = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\nu R}{V_0} \right)^\gamma; \quad \text{const2} = p_0 T_0^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}.$$

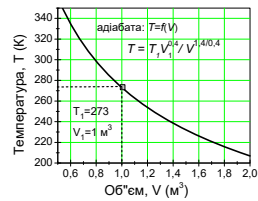
Нижче наведені графіки адиабатичного процесу для двохатомних газів (O_2 , N_2 , повітря; $\gamma=1,4$) у різних координатах, розрахованих за таких початкових значень: $p_0=1 \text{ атм}$ ($\approx 10^5 \text{ Па}$), $V_0=1 \text{ м}^3$, $T_0=273 \text{ К}$.



(а)



(б)



(в)

Рис. 2. Графіки адиабатичного процесу двохатомних газів.

Значення $\gamma > 1$, тому графік залежності $p=f(V)$ буде мати більш крутий вигляд, ніж у ізотерми (p_0, V_0 – відомі “початкові” значення):

$$p = \frac{p_0 V_0^\gamma}{V^\gamma} = \frac{\text{const}}{V^\gamma} \sim \frac{1}{V^\gamma}. \quad (8)$$

Робота в адиабатичному процесі. Знайдемо вираз для роботи газу по розширенню об'єму, використавши формулу 6б:

$$\begin{aligned} A &= \int_1^2 p dV = p_1 V_1^\gamma \int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma} = p_1 V_1^\gamma \int_1^2 V^{-\gamma} dV = \frac{p_1 V_1^\gamma}{-\gamma+1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) = \\ &= \frac{p_1 V_1^\gamma}{-(\gamma-1)} \cdot \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \left(\frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} - 1 \right) = \frac{p_1 V_1}{(\gamma-1)} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] = \frac{\nu R T_1}{(\gamma-1)} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Розпишемо $\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$, як добуток $\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ і врахуємо, що $\frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} = \frac{p_2}{p_1}$, а

$$\frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \frac{\nu R T_2}{\nu R T_1} \text{ і тоді одержимо } A = \frac{\nu R T_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{\nu R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2). \quad (9a)$$

Врахувавши, що $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ і формулу Майєра $C_p - C_v = \nu R$, матимемо ще один вираз для роботи газу при адіабатичному розширенні:

$$\frac{\nu R}{\gamma - 1} = \frac{C_p - C_v}{\frac{C_p}{C_v} - 1} = C_v; \quad A = C_v (T_1 - T_2) = U_1 - U_2 = -\Delta U, \quad (9б)$$

тобто робота виконана газом у цьому процесі здійснюється за рахунок зменшення його внутрішньої енергії (температури).

Знайдемо вираз для роботи, коли відомі температура T_1 газу і зміна тиску. З рівняння адіабати $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ випливає, що $\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$,

яке і підставимо у формулу (9):

$$A = \frac{\nu R T_1}{(\gamma - 1)} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right]. \quad (9в)$$

Внутрішня енергія. Як впливає з 1-го закону термодинаміки при $\delta Q = 0$, то $dU = -\delta A$. Отже, зміну внутрішньої енергії газу можна розрахувати за формулами роботи (9), наприклад (9б).

Ентропія адіабатичного процесу. За визначенням, адіабатичний процес відбувається у теплоізолюваному середовищі, до газу тепло ззовні не надходить, $\delta Q = 0$, і тоді виходить, що

$$dS_{12} = \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = 0 \text{ або } S_2 = S_1 = \text{const}$$

– *ентропія адіабатичного процесу залишається сталою* як і б зміни інших макропараметрів (P, V, T) газу у цьому процесі не відбувались. Тому його ще називають *ізоентропійним*.

Ентальпія адіабатичного процесу. Напишемо 1-й закон термодинаміки, коли зміна об'єму відбувається за рахунок роботи деяких зовнішніх сил або внутрішніх сил у результаті зміни температури газу, але за умови сталого тиску:

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + p dV = dU + dpV = d(U + pV) = dH. \quad (10)$$

Фізична величина $H=U+pV$, яка є сумою внутрішньої енергії і добутку тиску на об'єм, називається *ентальпія*. Цей термін, від грецького *euthalpo* – нагріваю, був введений Камерлінг-Онессом у 1909 р. H – енергетична величина, розмірність якої джоуль [Дж].

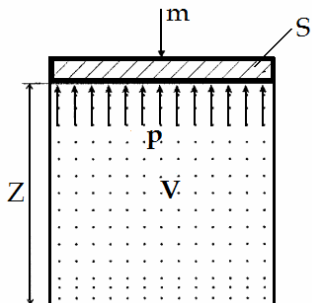


Рис. 3.

До визначення повної енергії розширеної системи (ентальпії).

Щоб краще зрозуміти зміст ентальпії, розглянемо повну енергію газу, що знаходиться у щільно закритій ємності з вільно рухомим поршнем під тиском p , створеного вагою поршня з масою m (рис.3) [1,2]. Тоді повна енергія E такої системи складається з потенціальної енергії поршня $E_{\text{пот}} = mgz = F_T z$ і внутрішньої енергії газу U . Якщо вся система перебуває у спокою, то нерухомість тіла m обумовлена протидією сили, яку створює тиск газу на площу S поршня: $F_p = pS$. Тоді сила

тяжіння $F_T = F_p$, отже, $E_{\text{пот}} = pS z = pV$, а повна енергія такої системи (робоче тіла + оточуюче середовище) дорівнює $E = U + pV$. У цьому випадку величина pV залежить від сил, що діють на поршень, тому її можна назвати потенціальною енергією зовнішнього тиску. Оскільки сила тиску газу під поршнем прирівнювалася до дії зовнішніх сил ($F_p = F_T$), узагальнюючи можна сказати, що ентальпія будь-якої термодинамічної системи являє собою суму внутрішньої енергії системи (U) і потенційної енергії (pV), що створює джерело зовнішнього тиску.

Отже, якщо газ знаходиться у середовищі з тиском p , то з будь-яким його станом пов'язана енергія $U + pV = H$ – ентальпія газу в даному середовищі. Вона залежить від параметрів газу U , p , V і сама є параметром стану. Тому зміна ΔH , як і зміна ΔU , не залежить від характеру процесу і визначається тільки початковим і кінцевим станом його: $\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$ або може бути представлена у вигляді функції будь-яких двох параметрів стану:

$$H = f_1(p, V); \quad H = f_2(p, T); \quad H = f_3(V, T).$$

Для ідеального газу ентальпія одержує ще й наступний вираз:

$$H = U + pV = U(T) + \nu RT = H(T), \quad (11)$$

тобто вона є функцією тільки абсолютної температури:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (12)$$

Напишемо 1-й закон термодинаміки $\delta Q = dU + pdV$. Якщо тиск системи зберігається незмінним, $dp=0$, $p=\text{const}$, то

$$\delta Q_p = dU + d(pV) = dH_p \quad dQ_p = dH_p \quad (13)$$

теплота, яка підведена до системи, витрачається тільки на зміну ентальпії даної системи. Крім того, з (13) випливає, що в ізобарному процесі фізична величина Q також є функцією стану. Оскільки функція стану H , подібно до функції стану Q , залежить тільки від температури, то і для неї можна написати:

$$dH = C_p dT, \quad \Delta H = C_p(T_2 - T_1) \quad (14)$$

Отримаємо вираз для зміни ентальпії аналітично. Знайдемо диференціал від добутку pV :

$$d(pV) = pdV + Vdp \quad \text{тоді} \quad pdV = d(pV) - Vdp. \quad (15)$$

Диференціюючи вираз $H = U + pV$, одержимо

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp = dU + [d(pV) - Vdp] + Vdp = dU + d(pV) = \\ &C_v dT + \nu R dT = \underline{C_p dT}. \end{aligned} \quad (16)$$

Результат (16), такий же як (14), показує, що отримана із загальних співвідношень формула для визначення зміни ентальпії справедлива для будь-якого термодинамічного процесу, а не тільки ізобаричного.

Отже, зміна ентальпії адіабатичного процесу:

$$\Delta H_{\text{адіаб}} = \int_1^2 C_p dT = C_p(T_2 - T_1) = \gamma \cdot C_v(T_2 - T_1) = \gamma \cdot \Delta U = -\gamma \cdot A \quad (17)$$

5. Політропічний процес, $C = \text{const}$ – це процес, в якому теплоємність є сталою величиною. Кожен з розглянутих вище процесів також відбувається при незмінній теплоємності і є частинними випадками політропічного процесу:

- ізохоричний: $V = \text{const} \quad C = C_v = \text{const}$;
- ізобаричний: $p = \text{const} \quad C = C_p = \text{const}$;
- ізотермічний: $T = \text{const} \quad C = \infty = \text{const}; \quad (dT=0, \quad C = \delta Q/dT)$
- адіабатичний: $S = \text{const} \quad C = 0 = \text{const}; \quad (\delta Q = 0).$

Виведемо рівняння політропічного процесу на ґрунті I-го принципу

термодинаміки і рівняннях: $\delta Q = C dT$, $pV = \nu RT$, Майєра $\nu R = C_p - C_v$:

$$\delta Q = dU + \delta A \rightarrow C dT = C_v dT + p dV \rightarrow C dT = C_v dT + \frac{\nu RT}{V} dV;$$

групуємо і ділимо на T

$$(C - C_v) \frac{dT}{T} - (C_p - C_v) \frac{dV}{V} = 0 \rightarrow \frac{dT}{T} - \frac{(C_p - C_v)}{(C - C_v)} \frac{dV}{V} = 0;$$

$$\text{інтегруємо: } \ln T - \frac{(C_p - C_v)}{(C - C_v)} \ln V = \text{const} \rightarrow \frac{T V^{\frac{C_p - C_v}{C - C_v}}}{1} = \text{const} \quad (18)$$

це один із можливих варіантів запису рівняння політропи (у (V, T) -координатах). Напишемо його у (p, V) -координатах, виключивши з (18) параметр $T = pV/(\nu R)$, а сталу тут величину νR перенесемо вже до існуючої константи: $PV^n = \text{const}$

$$pV^1 V^{\frac{C_p - C_v}{C - C_v}} = pV^{1 + \frac{C_p - C_v}{C - C_v}} = pV^{\frac{C_p - C}{C - C_v}} = [pV^n = \text{const}] \cdot \{p_1 V_1^n = p_2 V_2^n\} \quad (19)$$

Формула (19) виражає рівняння політропічного процесу з показником політропи

$$n = \frac{C_p - C}{C_v - C} \quad \text{або} \quad n = \frac{C - C_p}{C - C_v}, \quad (20)$$

який залежить від значення теплоємності даного процесу і, взагалі кажучи, може набувати будь-яких значень у межах $(-\infty, +\infty)$. Легко бачити, що запис (18) тепер набуває вигляду

$$TV^{n-1} = \text{const}.$$

Залежність n від C (20) відображена на схематичному графіку (рис. 4), де можна знайти всі ізопроееси, що були раніше розглянуті.

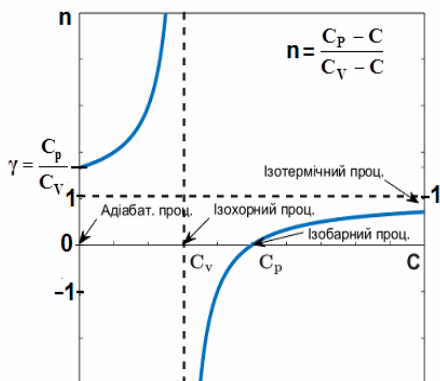


Рис. 4. Залежність показника політропи n від теплоємності.

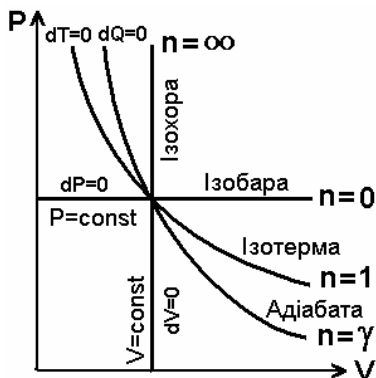


Рис. 5. Зіставлення ізопроеесів з показником політропи.

В адіабатичному процесі $C=0$, це відповідає значенню показника $n=C_p/C_v=\gamma$ і в цій точці, як і має бути, рівняння політропи переходить у рівняння адіабати $pV^\gamma = \text{const}$.

Збільшення C в інтервалі $(0, C_v)$ веде до зростання n за рахунок зменшення знаменника у (20), він ще залишається додатним, оскільки $C < C_v < C_p$, а у точці $C=C_v$ він зростає до $+\infty$ зліва та наближається до $-\infty$ справа від точки $C=C_v$, яка відповідає ізохоричному процесу.

Подальше збільшення C призводить до зростання n (зменшення від'ємних значень), причому при $C=C_p$ чисельник, а отже і n , перетворюється на нуль. Ця точка відповідає ізобаричному процесу, а відповідне рівняння $pV^n = \text{const}$ набуває відомого вигляду $p = \text{const}$.

Поведінка залежності $n(C)$, коли C більше C_p , характеризується монотонним зростанням і обмежена зверху значенням $\lim_{C \rightarrow \infty} n(C) = 1$. Ця межа відповідає ізотермічному процесу з рівнянням $pV = \text{const}$.

Отже, у розглянутих вище ізопроцесах показник політропи n має такі значення:

ізобаричний:	$p=\text{const}$	$C=C_p$	$n=0$;
ізотермічний:	$T=\text{const}$	$C=\infty$	$n=1$; ($n=\infty/\infty$)
адіабатичний:	$S=\text{const}$	$C=0$	$n=\gamma$;
ізохоричний:	$V=\text{const}$	$C=C_v$	$n=\pm\infty$.

Останнє значення $n=\pm\infty$ можна зрозуміти, якщо процес записати так:

$$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n \quad \{\sqrt[n]{}\} \quad p_1^n V_1 = p_2^n V_2 \quad (n \rightarrow \infty) \quad V_1 = V_2 \quad (\sqrt[n]{p} = \{n \rightarrow \infty\} = 1).$$

Експериментально значення n знаходять, якщо відомі значення p і V у двох точках процесу. Тоді з (19) маємо:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^n \quad \text{або} \quad n \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} = \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad \text{а звідси} \quad n = \frac{\ln p_2 - \ln p_1}{\ln V_1 - \ln V_2}.$$

Аналогічно використовується і (18а) при відомих значення (T, V) :

$$(n-1) \ln \frac{V_1}{V_2} = \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \rightarrow \quad n = 1 + \frac{\ln T_2 - \ln T_1}{\ln V_1 - \ln V_2}.$$

Робота у політропічному процесі. Формула для обчислення роботи виводиться аналогічно до адіабатичного процесу, де замість показника адіабати γ записується показник політропи n :

$$A = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{(n-1)} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right], \quad A = \frac{\nu R}{n-1} (T_1 - T_2) \quad (21)$$

Зміна кількості теплоти та теплоємність політропічного процесу. Кількість ΔQ , яка підводиться до системи (або відводиться від неї) $\Delta Q = \Delta U + A$ визначимо, використавши формулу $\Delta U = C_V \Delta T$ і (21):

$$A = \frac{\nu R}{1-n} (T_2 - T_1); \quad \Delta Q = C_V (T_2 - T_1) + \frac{\nu R}{1-n} (T_2 - T_1) = \left(C_V + \frac{\nu R}{1-n} \right) (T_2 - T_1); \quad (22)$$

за визначенням теплоємності для будь-якого процесу $C = \frac{\delta Q}{dT}$, у тому числі і для політропічного, можемо написати $\Delta Q = C_{\Pi} (T_2 - T_1)$ і тоді з (22) маємо, що

$$C_{\Pi} = C_V + \frac{\nu R}{1-n}. \quad (23)$$

Напишемо теплоємність (23) в іншому вигляді:

$$C_{\Pi} = \frac{C_V - C_V n + \nu R}{1-n} = \frac{C_P - C_V n}{1-n} = C_V \left(\frac{C_P/C_V - n}{1-n} \right) = C_V \frac{n-\gamma}{n-1}. \quad (24)$$

$$\text{Отже: } \Delta Q = C_{\Pi} (T_2 - T_1), \text{ де } C_{\Pi} = C_V \frac{n-\gamma}{n-1} \quad (25)$$

є теплоємність ідеального газу в політропічному процесі. У формулі теплоємності (25) всі величини є постійними, тому політропічний процес ще отримав назву *процес з постійною теплоємністю*.

Зміна внутрішньої енергії в політропічному процесі. Використаємо 1-й закон термодинаміки і формули (25, 21).

$$\begin{aligned} dU = \delta Q - \delta A; \quad \Delta U &= C_{\Pi} \Delta T - \frac{\nu R}{n-1} \Delta T = C_V \frac{n-\gamma}{n-1} \Delta T + \frac{C_P - C_V}{n-1} \Delta T = \\ &= \frac{(C_V n - C_P) + (C_P - C_V)}{n-1} \Delta T = \frac{C_V (n-1)}{n-1} = C_V \Delta T. \end{aligned}$$

Отже, $\Delta U = C_V \Delta T$; $U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1)$ – як і в інших ізопроцесах.

Зміна ентальпії в політропічному процесі:

$$\begin{aligned} H = U + pV = U + \nu RT; \quad \frac{dH}{dT} &= \frac{dU}{dT} + \frac{d}{dT} (\nu RT) = C_V + \nu R = C_P; \\ \Delta H = H_2 - H_1 &= \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = C_P (T_2 - T_1). \end{aligned} \quad (26)$$

Формула (26) виведена, опираючись на загальне для всіх газових законів рівняння Клапейрона-Менделєєва і 1-й закон термодинаміки,

тому вона придатна не тільки для політропічного процесу, але й для інших газових процесів (до того ж, сам політропічний процес, як було сказано вище, є узагальненим для газових процесів, що протікають зі сталою теплоємністю).

Розглянуті закони і ізопроееси ідеального газу та використані при цьому співвідношення і отримані результати, справедливі для рівноважних (квазірівноважних) процесів, тобто таких, макроскопічні параметри стану (p, V, T , концентрація молекул) яких у *даний момент часу* є однаковими у кожній точці термодинамічної системи.

- [1] https://pdf.lib.vntu.edu.ua/books/2019/Vasilenko_2019_258.pdf

(С.М. Василенко. Теплохолодотехніка: навч. посіб. / С.М. Василенко, В.І. Павелко, А.В. Форсюк, М.М. Масліков, Н.В. Іващенко, С.В. Барановська. – К.: Вид-во Ліра-К, 2019. – 258 с. ISBN 978-617-7605-70-5)

- [2] О.Ф. Буляндра. Технічна термодинаміка: Підруч. для студ. енерг. спец. вищ. навч. закл. – 2-е вид., випр. – К.: Техніка, 2006. – 320 с.

Тема 3. Фізичний зміст ентропії

Ентропія, як функція стану. Фізичний зміст ентропії, формула Больцмана. Розрахунок зміни ентропії в ізопроцесах ідеального газу. Визначення роботи через ентропію. Теплота – специфічна форма енергії та її зв'язок з ентропією. Зміна ентропії при фазових переходах.

§1. Ентропія, як функція стану та її фізичний зміст

У Темі 1 було показано, що хоча кількість теплоти δQ не є повним диференціалом, оскільки залежить від процесів (функцій) переходу із стану 1 у стан 2, то фізична величина $\delta Q/T$ вже є повним диференціалом dS деякої функції S – ентропії, тобто

$$\frac{\delta Q}{T} = dS = C_V d(\ln T) + \nu R d(\ln V) = d(C_V \ln T + \nu R \ln V), \quad (1)$$

зміна якої $\Delta S_{12} = S_2 - S_1$ визначається тільки параметрами газу у цих двох станах (1 і 2). Важливо, що дана формула справедлива тільки для оборотних процесів ідеального газу, тобто для рівноважних газових процесів. Крім того, формула (1) дає можливість обчислити різницю значень ентропії у двох станах, а не значення ентропії у деякому даному стані з параметрами P, V, T (наприклад, $S_1 = C_V \ln T_1 + \nu R \ln V_1$).

Фізичний зміст ентропії.

Використаємо формулу (1) для обчислення зміни ентропії при $T = \text{const}$. За цієї умови зміна параметрів газу обумовлена зміною його об'єму, а не енергетичних характеристик:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV = \nu R \frac{dV}{V} = \nu R d(\ln V) \Rightarrow \\ \int_1^2 dS &= \nu R \int_1^2 d(\ln V) \Rightarrow \Delta S_{1,2} = S_2 - S_1 = \nu R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}. \end{aligned} \quad (2)$$

Розділимо об'єми V_2 і V_1 на комірки об'ємом $V_{\text{ком}} \sim d^3$, де d – діаметр молекули (подібний прийом розбиття газу на комірки застосовується при обчисленні числа мікростанів системи [1]). Кількість таких комірок $N_1 = V_1/d^3$ і $N_2 = V_2/d^3$, тоді для одного моля ідеального газу ($n = N_A$) число можливих варіантів їх заповнення молекулами, (число мікростанів), дорівнюватиме (див. формули перестановки [1, с.19])

$$\Gamma_{01} = \frac{N_1!}{(N_1 - N_A)!}; \quad \Gamma_{02} = \frac{N_2!}{(N_2 - N_A)!}.$$

Γ_{01} – термодинамічна ймовірність реалізації макростану в об’ємі V_1 , Γ_{02} – теж саме в об’ємі V_2 . Знайдемо відношення Γ_{02}/Γ_{01} . Для цього використаємо формулу Стірлінга ($N! \approx (N/e)^N$) за умови $N_A \ll (N_1, N_2)$, одержимо:

$$\left\{ \left(1 - \frac{N_A}{N_{1,2}}\right)^{N_{1,2}} = e^{-N_A} \text{ і } V_{1,2} = N_{1,2} \cdot V_{\text{ком}} \right\} \quad \underline{\frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} = \left(\frac{N_2}{N_1}\right)^{N_A} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_A}} \quad (3)$$

Відношення (4) можна одержати і з таких міркувань: нехай є великий об’єм $V_0 \gg V_{1,2}$, в якому число мікростанів Γ_0 , а кількість частинок N_A . Тоді ймовірність P того, що всі частинки зберуться в об’ємі V_1 буде дорівнювати (ймовірність появи там тільки одної з вибраних частинок $P^{(1)} = \frac{V_{1,2}}{V_0}$): $P_1 = \frac{\Gamma_{01}}{\Gamma_0} = \left(\frac{V_1}{V_0}\right)^{N_A}$, аналогічно $P_2 = \frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_0} = \left(\frac{V_2}{V_0}\right)^{N_A}$.

Відношення
$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_0}}{\frac{\Gamma_{01}}{\Gamma_0}} = \frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} = \frac{\left(\frac{V_2}{V_0}\right)^{N_A}}{\left(\frac{V_1}{V_0}\right)^{N_A}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_A}. \quad (4)$$

На що вказують формули (3 і 4)? Наприклад, для одної молекули ймовірність опинитися (побачити її) при спостереженні у вибраній половині об’єму дорівнює 1/2. Якщо їх 10, то $P = (1/2)^{10} \approx 0,001$ (!), не говорячи про кількість N_A молекул або інших частинок, що хаотично рухаються (ідеальний газ). Отже, якщо ця подія настільки мало ймовірна, тоді яка є достатньо великою (?) – вочевидь та, де молекули розподілені по всьому об’єму рівномірно, отже, система прагне до рівноважного стану (за тиском, за температурою, за концентрацією).

Логарифмуємо відношення (3), $\ln \frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} = \nu N_A \ln \frac{V_2}{V_1}$, і підставляємо $\ln \frac{V_2}{V_1}$ у формулу (2): $\underline{S_2 - S_1} = \nu R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{\nu R}{\nu N_A} \ln \frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} = \underline{\frac{k \cdot \ln \Gamma_{02} - k \cdot \ln \Gamma_{01}}{\nu N_A}}$.

Виникає думка, що
$$\boxed{S = k \cdot \ln \Gamma}, \quad (5)$$

тобто ентропія у стані термодинамічної рівноваги визначається мікростанами системи частинок і дорівнює логарифму числа мікростанів, через які реалізується даний макростан. Формула (5) дістала назву формула Больцмана (для ентропії). Вона виведена нами, використовуючи формулу (1) або (2) для оборотних процесів, однак *формула (4) справедлива і у загальному випадку, оскільки число мікростанів є найважливішою характеристикою (функцією) стану і це поняття (це число) застосовне не тільки для ідеального газу і*

рівноважних систем, але й до довільних статистичних систем. Виходить, що знаючи кількість мікростанів системи (газу) у поточному стані, ми знаємо абсолютне значення ентропії у цьому стані, а не зміну її при переході в інший стан. Але формули (3,4) показують, що обчислити можна тільки відношення термодинамічних ймовірностей двох станів, а не само число Γ .

Ентропія змінюється під дією зовнішніх умов. Як це відбувається: зовнішні умови змінюють число мікростанів (вони – ці умови – визначають це число, доступне системі), а тоді система в межах цих мікростанів прямує до рівноважного стану (згадаємо біноміальний розподіл і висновок: рівноважний стан має максимальну ймовірність [1]), а ентропія – до свого (максимального) значення.

Формула Больцмана дає ентропії простий фізичний зміст: чим більш впорядкована система (частинок), тим менше число вона має доступних мікростанів, якими реалізується даний макростан, і навпаки, ентропія зростає із збільшенням числа мікростанів. {Наведемо такий приклад. Є полиця з книгами, які виставлені у рядок по томам і звітдам випала одна з книг якогось тому. Запитання: якщо ви не прагнете змінити порядок розташування книг, то куди ви її знову поставите? Мабуть найбільш ймовірно ($\approx 100\%$) – на попереднє місце, іншими словами – число варіантів ≈ 1 , а книга поставлена не у той перелік томів зразу кинеться в очі – система перейде в інший свій стан. Якщо ті ж книги на полицях розташовані у будь-якому порядку (хаотично), то і поставити книгу на полиці можна на довільне місце (можливих варіантів багато), але стан системи цим не буде порушений.}. Тому ***ентропія є мірою неупорядкованості системи: чим більша неупорядкованість (хаотичність), тим більша ентропія.*** У рівноважному стані число мікростанів максимальне і ентропія досягає максимуму. Крім того, рівноважний стан – найбільш ймовірний стан. Отже, оскільки будь-яка система, що залишена сама на себе (без зовнішніх впливів), прямує до стану рівноваги – а він описується максимальним числом мікростанів, – то ентропія повинна зростати (поки система не досягне своєї рівноваги, а ентропія – максимуму).

Система, що надана сама собі рухається в напрямку зростання ентропії (тобто в ній відбуваються такі перетворення макро- і мікро-параметрів, які приводять до зростання ентропії) – це одне з формулювань II-го принципу термодинаміки.

§2. Розрахунок зміни ентропії в ізопроцесах ідеального газу

Нижче наведені розрахунки зміни ентропії зроблені у випадку оборотних (рівноважних) ізопроцесів розглянутих у Темі 2.

1. Ізотермічний процес: $T=\text{const}$, $dT=0$, $p_1 V_1 = p_2 V_2$.

$$(dS)_T = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta A}{T} = \frac{C_V dT + p dV}{T} = \frac{p}{T} dV = \nu R \frac{dV}{V} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S_T = S_2 - S_1 = \int_1^2 \nu R \frac{dV}{V} = \nu R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} - \quad (6)$$

при збільшенні об'єму V зростає число уявних комірок $N_{\text{ком}}$, отже і число мікростанів – ентропія збільшується.

При обчисленні ентропії ідеального газу за формулою (6), але через макропараметри тиску, для розуміння одержаного результату зміни ентропії, необхідно мати на увазі, що згідно (1) тиск не є ні просторовим (як V), ні енергетичним (як T) параметром газу (це усереднений імпульс переданий деякій площі при зіткненні з нею молекул газу), тому у формулах застосовується заміна p на V або T (див. нижче вивід формул 7 і 8).

2. Ізохоричний процес: $V=\text{const}$, $V_1=V_2=V$, $dV=0$, $A=0$.

$p_1 V = \nu R T_1$, $p_2 V = \nu R T_2$; $V \Delta p = \nu R \Delta T$ – зміна p веде до T і навпаки.

$$dS_V = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta A}{T} = \frac{C_V dT + p dV}{T} = C_V \frac{dT}{T}; \Rightarrow$$

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \rightarrow dQ = C_V dT = T dS_V; \Rightarrow \Delta S_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = C_V \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (7)$$

при зростанні температури T збільшується енергія – число “комірок” енергетичних станів – ентропія збільшується.

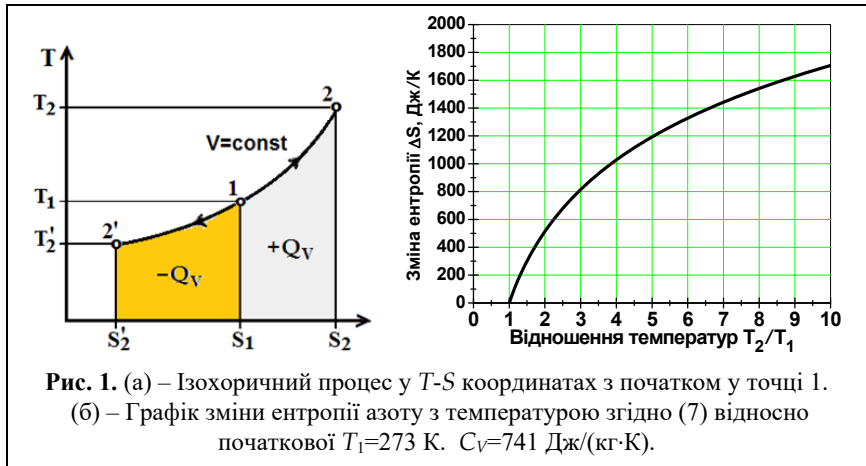
3. Ізобаричний процес: $p=\text{const}$, $p_1=p_2=p$, $dp=0$; $p \Delta V = \nu R \Delta T$.

$$dS_p = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V dT + p dV}{T} = \frac{C_V dT + \nu R dT}{T} = \frac{(C_V + \nu R) dT}{T} = C_p \frac{dT}{T} \Rightarrow$$

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \rightarrow dQ = C_p dT = T dS_p; \Rightarrow \Delta S_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = C_p \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (8)$$

за сталого тиску при зростанні температури T і збільшенні об'єму V ентропія збільшується. Ентальпія: $dH = C_p dT = T dS_p \rightarrow dH = T dS_p$.

З означення ентропії (1) і формул (6-8) визначення її зміни в оборотних ізопроцесах впливає, що між S і T (або S і p, V) існує логарифмічна залежність, яка в T - S координатах для залежності (7) ізохоричного процесу схематично зображується кривою $2' \leftarrow 1 \rightarrow 2$ (рис.1а) (подібний графік і для (8) ізобаричного процесу).



Також, як видно з формул (7,8), кількість теплоти (енергії) зміненої у системі (наданої або забраної) в результаті теплового обміну визначається також через ентропію шляхом обчислення інтегралу

$$\Delta Q = \int_1^2 T(S) dS, \text{ що є одним із методів визначення кількості теплоти для}$$

оборотного теплового процесу. У загальному випадку температура не є сталою величиною і для обчислення інтегралу у кожному процесі має бути відома залежність $S(T)$ або $\Delta S(\Delta T)$, тобто необхідно знати рівняння процесу або залежність процесу в координатах T - S . Відповідно, теплота термодинамічного процесу на T - S діаграмі визначається виділеними на рис.1б площами: $+\Delta Q = \sum \bar{T} \Delta S$ – надана теплота нагріванням (збільшенням ентропії), $-\Delta Q$ – забрана або віддана кількість теплоти.

4. Адіабатичний процес: $dQ = 0$, $pV^\gamma = \text{const}$.

$$\boxed{dS = \frac{dQ}{T} = 0}, \quad S_1 = S_2 = \underline{S = \text{const}}. \quad (\text{не змінюється!}) \quad (9)$$

Так як тепло в систему ззовні не поступає, то робота нею (газом) по збільшенню об'єму ($dV>0$), виконується за рахунок внутрішньої енергії газу ($\delta A=-dU=C_VdT$), тому температура зменшується ($dT<0$), отже після інтегрування (1) отримаємо:

$$\Delta S_Q = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \Delta S_T + \Delta S_V = 0, \text{ тобто } \Delta S_V = -\Delta S_T -$$

– зміни “гасять” одна одну (число просторових “комірок” зростає, але у той же час число енергетичних – зменшується). Оскільки протікання адіабатичного процесу відбувається без зміни ентропії, то його ще називають *ізоентропійним процесом*.

Порівнюючи ізопроееси (1) і (2) (у межах одних і тих же тисків)

$$\begin{aligned} \text{напишемо: } \frac{\Delta S_T}{\nu R} &= \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad \frac{\Delta S_V}{C_V} = \ln \frac{p_2}{p_1} = -\ln \frac{p_1}{p_2}; \quad \frac{\Delta S_T}{\nu R} = -\frac{\Delta S_V}{C_V} \Rightarrow \\ \Rightarrow dS_T &= -\frac{\nu R}{C_V} dS_V = -\frac{C_p - C_V}{C_V} dS_V = (1 - \gamma) dS_V. \end{aligned}$$

Порівнюючи процеси (1) і (3) (у межах однакового розширення

$$\begin{aligned} V_2 - V_1) \text{ напишемо: } \frac{\Delta S_T}{\nu R} &= \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \frac{\Delta S_P}{C_p} = \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad \frac{\Delta S_T}{\nu R} = \frac{\Delta S_P}{C_p} \Rightarrow \\ \Rightarrow \Delta S_T &= \frac{\nu R}{C_p} \Delta S_P = \frac{C_p - C_V}{C_p} \Delta S_P = (1 - \frac{1}{\gamma}) \Delta S_P = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \Delta S_P. \end{aligned}$$

Порівнюючи ізопроееси (2) і (3) можна записати (при нагріванні в межах одних і тих же температур):

$$\frac{dS_P}{C_p} = \frac{dS_V}{C_V} \Rightarrow dS_P = \frac{C_p}{C_V} dS_V \Rightarrow (dS)_P = \gamma \cdot (dS)_V.$$

Для ідеального газу

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p\mu}}{C_{V\mu}} = \frac{C_{V\mu} + R}{C_{V\mu}} = \frac{\frac{i}{2}R + R}{\frac{i}{2}R} = \frac{\frac{i}{2} + 1}{\frac{i}{2}} = \frac{i+2}{\frac{i}{2}} = \frac{i+2}{2} \cdot \frac{2}{i} = \frac{i+2}{i}. \quad (10)$$

5. Політропічний процес: $C_{\Pi} = \text{const}; \quad n = \frac{C_p - C}{C_V - C}.$

Зміна ентропії в оборотних політропічних процесах визначається через загальні формули $dS = \frac{\delta Q}{T}$ та $C = \frac{\delta Q}{dT}$:

$$\underline{\Delta S} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{C_{\Pi} dT}{T} = C_{\Pi} \ln \frac{T_2}{T_1} = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (11)$$

При розгляді ізопроцесів в ідеальних газах відмічалось, що всі вони проходять за сталої теплоємності, а політропічний процес при

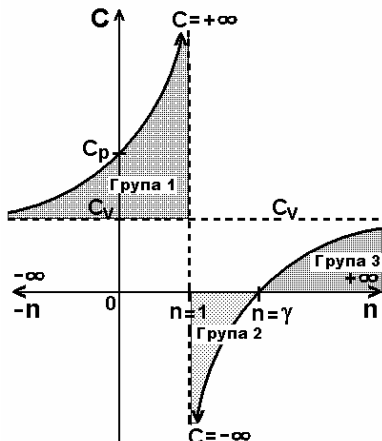


Рис. 2. Залежність теплоємності політропічного процесу від показника

політропи n :
$$C = C_V + \frac{\nu R}{1 - n}.$$

енергії становить частину теплоти процесу, тому, наприклад, при розширенні підведене тепло йде на збільшення внутрішньої енергії і здійснення роботи: $dQ = dU + dA = dU + p \cdot (+dV)$. У таких процесах ентропія системи зростає $\Delta S = \Delta Q/T > 0$ в результаті збільшення об'єму робочого тіла (газу) і внутрішньої енергії (температури).

Друга група процесів характеризується тим, що знаки ΔU і ΔQ різні, тому виконання роботи при розширенні газу ($+dA = +dQ - (-dU)$) здійснюється за рахунок підведення теплоти ($\Delta Q > 0$) і зменшення внутрішньої енергії газу ($\Delta U = C_V \Delta T < 0$, $\Delta T < 0$). Це обумовлює від'ємне значення теплоємності $C_n = \frac{+\delta Q}{-dT} < 0$. При цьому ентропія системи зростає за рахунок підведеної кількості теплоти і збільшення об'єму (газ виконує позитивну роботу).

Третя група процесів характеризується різними знаками теплоти ($\Delta Q < 0$) і роботи ($dA > 0$). В цих процесах внутрішня енергія і теплота робочого тіла (газу) зменшуються ($\Delta U < 0$, $\Delta Q < 0$). Виконувана при

певних значеннях показника n або теплоємності $C_n = C$, стає одним з процесів, розглянутих у пунктах (1-4). У зальному, політропічні процеси в залежності від меж зміни n можна поділити на три групи (рис.2), що мають різні характеристики [2,3]:

група 1 при $-\infty < n < 1$:

$$\Delta T > 0, \Delta S > 0, \Delta U > 0, \Delta Q > 0;$$

група 2 при $1 < n < \gamma$:

$$\Delta T < 0, \Delta S > 0, \Delta U = C_V \Delta T < 0,$$

$$\Delta Q = T \Delta S > 0, C_n < 0;$$

група 3 при $\gamma < n < +\infty$:

$$\Delta T < 0, \Delta S < 0, \Delta U < 0, \Delta Q < 0,$$

$$C_n > 0.$$

Процеси 1-ї групи об'єднані тим, що знаки при $\Delta U > 0$ і $\Delta Q > 0$ однакові, а зміна внутрішньої

розширенні газу робота вважається додатною, отже абсолютна величина зменшення внутрішньої енергії повинна перевищувати абсолютну величину зменшення теплоти, тому робота здійснюється за рахунок зменшення внутрішньої енергії ($+dA = -dQ - (-dU)$), частина якої у вигляді теплоти відводиться від газу і йде на здійснення роботи. Оскільки всі термодинамічні величини, зв'язані із сутністю ентропії, зменшуються, то зменшується і ентропія системи.

§3. Ентропія і ентальпія

Зв'язок ентальпії ($H=U+pV$) і ентропії $dS=dQ/T$ визначається через загальні визначення

$$dQ=dU+\delta A; \quad dQ=TdS; \quad dQ=CdT; \quad dU=C_vdT$$

і ряду співвідношень, що з них випливають

$$TdS=dQ=dU+pdV; \quad dQ_p=dU+d(pV)=dH; \quad dH=C_pdT=\gamma C_vdT=\gamma dU;$$

$$dH=C_vdT+vRdT; \quad TdS=dU+pdV+Vdp = C_vdT+pdV+Vdp,$$

які застосовуються для визначення залежності між ентальпією і ентропією у конкретному газовому ізопроцесі. Отже, для загального випадку можна записати:

$$dH=TdS \quad \text{і} \quad dS = \frac{dH}{T}; \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dH}{T}. \quad (12)$$

§4. Визначення роботи через ентропію

Розглянемо зв'язок роботи і ентропії при протіканні ізопроцесів в ідеальному газі.

Ізотермічний процес: $T=\text{const}$ ($dT=0$).

З 1-го принципу термодинаміки $\delta Q=dU+\delta A$ випливає, що

$\delta Q = C_vdT + \delta A = \delta A$ – отримана робочим тілом (газом) кількість теплоти не змінює внутрішню енергію, а повністю витрачається на виконання роботи. Напишемо вираз для її обчислення:

$$A = \int_{V_0}^V p dV = \left(pV = \frac{m}{\mu} RT; \quad p = \frac{vRT_0}{V} \right) = vRT_0 \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = vRT_0 \ln \frac{V}{V_0},$$

а враховуючи (6), маємо: $\underline{A = T_0 \Delta S = T_0(S_2 - S_1)}$. (13)

Графічне представлення формули (13) відображено на рис.3. Бачимо,

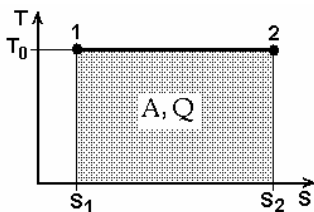


Рис. 3

що у координатах (T - S) виконана газом робота, може бути вирахована площею під лінією залежності $T(S)$, у даному випадку площею прямокутника. Також, в ізотермічному процесі $\delta Q = \delta A$, тому ця ж площа визначає кількість теплоти, що надана газу, як робочому тілу.

Ізобаричний процес: $p = \text{const.}$

Напишемо наступні диференціальні співвідношення для роботи, кількості теплоти і ентропії, ґрунтуючись на відомих визначеннях цих фізичних величин $C = \frac{dQ}{dT}$ і $dS = \frac{\delta Q}{T}$:

$$dA = pdV = d(pV) = d(vRT) = vRdT; \quad dQ_p = C_p dT; \quad TdS_p = dQ_p = C_p dT,$$

з яких одержуються рівності $dT = \frac{dQ_p}{C_p} = \frac{TdS_p}{C_p}$ і $\frac{dT}{T} = \frac{dS_p}{C_p}$.

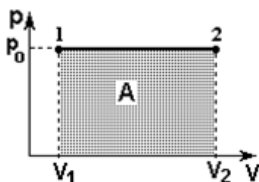


Рис. 4. $p = \text{const.}$

Поділивши вираз для елементарної роботи на T , матимемо:

$$\frac{dA}{T} = \frac{vR \cdot dT}{T} = \frac{vR}{C_p} dS_p, \quad \text{звідси}$$

$$dA = \frac{vRT}{C_p} dS_p = \frac{p}{C_p} V \cdot dS_p. \quad (14)$$

За формулами (14) можна обчислити роботу газу, якщо відомі залежності $V(S)$, $T(S)$ або $S(T)$ (подібних до відображених на рис.1).

Робота газу, що розширюється за постійного тиску, визначається формулою $A = p_0 \Delta V = p_0(V_2 - V_1)$ і є однаковою на різних, але рівних, ділянках ΔV розширення, а у p - V координатах відображається площею під лінією графіка (рис.4). Якщо ж тиск газу у процесі розширення змінюється (подібно ізотермічному процесу), то елементарна робота dA вже буде залежити від розташування

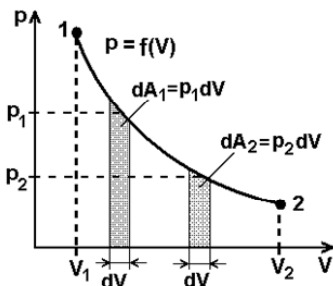


Рис. 5.

Графічна ілюстрація зміни елементарної роботи газу у випадку залежності $p(V)$ (у p - V координатах).

елементарної ділянки розширення dV і стане різною для одного і того ж значення розширення ΔV (рис.5).

У двох інших ізопроцесах робота і ентропія є окремими параметрами, які не мають зв'язку між собою:

– ізохоричний процес: $V=\text{const}$, $dV=0 \rightarrow A=0$ – робоче тіло – газ – не переміщує нічого, які б зміни ентропії не відбувалися під впливом інших параметрів.

– адіабатичний процес: $S=\text{const}$, $dS=0$ – ентропія не залежить від інших параметрів газу.

Вираз для роботи ідеального газу, подібний (14), можна вивести для більш загального випадку залежності $p(V)$, використавши ті ж співвідношення фізичних величин, але без індексу Р. Для цього необхідно використати загальну формулу для роботи $dA=p(V)dV$ і тоді для елементарної роботи отримується вираз

$$dA = \frac{p(V)dV}{C} dS; \quad A = \iint_{VS} \frac{p(V)dV}{C} dS. \quad (15)$$

§5. Теплота як специфічна форма енергії

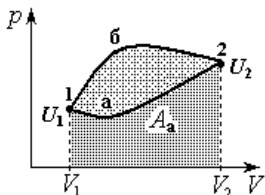


Рис. 6.

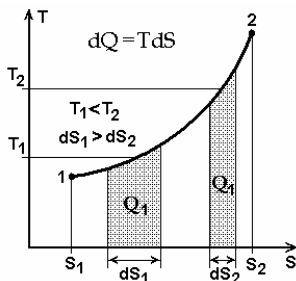


Рис. 7.

δQ – ми пишемо символ δ так підкреслюючи, що ця фізична величина не являється повним диференціалом, тобто кількість теплоти надана системі не є функцією стану системи, а залежить від способу (шляху, функції) переходу від початкового стану до кінцевого (на відміну, наприклад, від внутрішньої енергії та її зміни dU : якщо ми перевели систему із стану 1 у стан 2, то зміна внутрішньої енергії визначається лише різницею енергій в станах 2 і 1). Тому кількість теплоти, яку потрібно буде надати, йдучи по шляху (а) або (б) на p - V діаграмі (рис.6), буде різною, оскільки при однаковій кінцевій зміні внутрішньої енергії dU виконана робота буде різною (площі під графіком (а) і

графіком (б) різні). Це пов'язано з тим, що *кількість теплоти характеризується не тільки енергією, але й ентропією*:

$$\delta Q = T \cdot dS. \quad (16)$$

Зв'язок Q з ентропією (16), подібний (13) або зв'язку $\delta A = p dV$, дає можливість у термодинамічних розрахунках ввести T - S діаграму, на якій (як і на p - V діаграмі), відображається стан системи: крапкою – параметри у певний момент їх зміни, лінією – рівноважний термодинамічний (ТД) процес (рис.7). За співвідношеннями подібними (14-16), знаючи рівняння процесу $f(p, V) = 0$ і залежність ентропії $S = f(p, V)$ від параметрів стану p і V , будь-який оборотний процес, представлений у p - V діаграмі, може бути перенесений у T - S діаграму. За такими діаграмами, рівняннями стану і відомими значеннями p і V визначають температуру T газу та зміну ентропії.

T - S діаграма дає представлення про кількість теплоти підведеної (відведеної) до (від) газу в даному процесі у вигляді площі під всім графіком процесу або його частини, що впливає з рівняння $dQ = T dS$. Також за нею можна судити про напрямок теплообміну між джерелом теплоти і робочим тілом. Абсолютна температура T – завжди позитивна величина і, як видно з (16), напрямок теплового потоку повинний збігатися з алгебраїчним знаком dS , отже, оборотний процес зі збільшенням ентропії йде з підведення теплоти, а оборотний процес зі зменшенням ентропії йде з відводом теплоти від робочого тіла.

Відмітимо ще одну характеристику енергетичної специфічності теплоти. З T - S діаграми видно (рис.7), що при рівності наданих тілу кількостей теплоти $\delta Q_1 = \delta Q_2 = T dS$, які є еквівалентні з енергетичної точки зору, кількість ентропії, отриманої цим тілом і величина її зміни dS , буде різна в залежності від T : те δQ , що надане при більшій температурі, несе в собі меншу зміну ентропії в тілі, і навпаки. Оскільки ентропія є функцією стану системи, то виявляється, що одна і та ж кількість теплоти може викликати зовсім різні зміни у стані системи, коли вона (ця теплота) надана за різних температур.

Прикладом цього можуть бути фазові переходи у різні агрегатні стани: надання δQ_1 далеко від T_c (температури фазового переходу) мало змінює “видимий” стан системи та його ентропію, але те ж $\delta Q_2 = \delta Q_1$, отримане системою в околі T_c , змінює стан системи дуже

суттєво (наприклад, цілком впорядкований кристалічний стан стає неупорядкованим рідким із значно більшою ентропією).

Напишемо вираз для обчислення зміни ентропії в результаті переходу тіла (системи частинок або певної кількості речовини) з одного агрегатного стану в інший. Позначимо через λ питому кількість теплоти або пароутворення (конденсації), або кристалізації (плавлення), тобто ту кількість теплоти, яку потрібно за температури фазового переходу T_0 надати (забрати) одиниці маси (1 кг) тіла, щоб змінився його агрегатний стан. Тоді для всієї маси m тіла $\delta Q = \lambda \cdot m$.

У разі ізотермічного фазового переходу (наприклад, плавлення або кристалізації) витрачена на перехід теплота $\delta Q = \lambda dm$, де dm – маса речовини, що перейшла з однієї фази в іншу. Тоді зміна ентропії в ході фазового переходу може бути обчислена як

$$dS = \frac{\delta Q}{T}; \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{\lambda dm}{T_0} = \frac{\lambda}{T_0} \int_1^2 dm \rightarrow \Delta S = \frac{\lambda m}{T_0} \quad (17)$$

Зміна ентропії під час переходу системи з довільного стану 1 у стан 2 визначається інтегралом від зведеної теплоти $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$, δQ – елементарне тепло, підведене до системи. Якщо в інтервалі $T_1 < T < T_2$ немає фазових перетворень, то $\delta Q = c m dT$ і тоді

$$\Delta S = c \cdot m \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (18)$$

де m – маса, c – питома теплоємність речовини.

$$\{ \delta Q = C dT = c m dT; \quad c = \frac{C}{m} = \frac{C_\mu}{\mu}; \quad C = \nu \cdot C_\mu; \quad C_\mu = c \cdot \mu \}$$

Якщо тіло переходить з твердого стану в рідкий, то $\delta Q > 0$ і ентропія зростає. При кристалізації $\delta Q < 0$ – ентропія зменшується. У загальному випадку при нагріванні системи від температури T_1 до T_2 , між якими наявний фазовий перехід за температури T_0 , зміна ентропії системи становитиме

$$\Delta S = c_K m \cdot \ln \frac{T_0}{T_1} + \frac{\lambda m}{T_0} + c_P m \cdot \ln \frac{T_2}{T_0}, \quad (19)$$

де c_K та c_P – питомі теплоємності речовини відповідно у кристалічному твердому та рідкому станах.

На рис.8. наведена схематична залежність ентропії від температури при нагріванні і плавленні твердого тіла. Видно, що при температурі плавлення ентропія змінюється стрибком. Також тут показано, що при наближенні до 0 К ентропія прямує до 0, відповідно з третім принципом термодинаміки (теоремою Нернста).

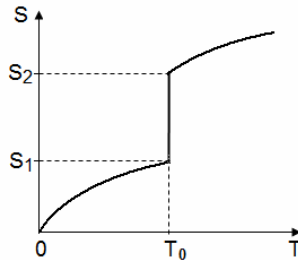


Рис. 8. Залежність ентропії від температури при нагріванні і плавленні твердого тіла.

Таблиця 1. Формули для обчислення роботи, кількості теплоти і зміни ентропії в ізопроцесах ідеального газу.

Формула $\Rightarrow$	$\delta A = p dV$	$\delta Q = dU + \delta A$ $= C_V dT + p dV$	$dS = \frac{\delta Q}{T};$ $d(C_V \ln T + \nu R \ln V)$
Ізопроцес	A_{12}	Q_{12}	$\Delta S_{12} = S_2 - S_1$
$p = \text{const};$ <i>ізобарний</i>	$A_{12} = p(V_2 - V_1)$ $= \nu R(T_2 - T_1)$	$Q_{12} = C_V(T_2 - T_1)$ $+ \nu R(T_2 - T_1) =$ $= C_p(T_2 - T_1)$	$\Delta S_{12} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ $= C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$
$V = \text{const};$ <i>ізохорний</i>	$A_{12} = 0$	$Q_{12} = C_V(T_2 - T_1)$	$\Delta S_{12} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$ $= C_V \ln \frac{p_2}{p_1}$
$T = \text{const};$ <i>ізотермічний</i>	$A_{12} = \nu R T \ln \frac{V_2}{V_1}$ $= \nu R T \ln \frac{p_1}{p_2}$	$Q_{12} = A_{12}$ $A_{12} = T_1 \Delta S$	$\Delta S_{12} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$ $= \nu R \ln \frac{p_1}{p_2}$
$S = \text{const};$ <i>адіабатний</i>	$A_{12} = \frac{\nu R T_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$ $= \frac{\nu R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2)$ $= \frac{\nu R T_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right]$	$Q_{12} = 0$	$\Delta S = S_2 - S_1 = 0$ $S_2 = S_1$
$C = \text{const};$ $C = \frac{C - C_p}{C - C_V}$ <i>політропний</i>	$A_{12} = \frac{\nu R T_1}{n - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n - 1} \right]$ $= \frac{\nu R}{n - 1} (T_1 - T_2)$ $= \frac{\nu R T_1}{n - 1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n - 1}{n}} \right]$	$\Delta Q = C(T_2 - T_1)$	

- [1] Жихарев В.М. Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин. Частина 1: Молекулярно-кінетична теорія ідеального газу. Навчально-методичний посібник. Ужгород, 2017. – 102 с.
- [2] https://pdf.lib.vntu.edu.ua/books/2019/Vasilenko_2019_258.pdf
(С.М. Василенко. Теплохолодотехніка: навч. посіб. / С.М. Василенко, В.І. Павелко, А.В. Форсюк, М.М. Масліков, Н.В. Іващенко, С.В. Барановська. – К.: Вид-во Ліра-К, 2019. – 258 с. ISBN 978-617-7605-70-5)
- [3]. О.Ф. Буляндра. Технічна термодинаміка: Підруч. для студ. енерг. спец. вищ. навч. закл. – 2-е вид., випр. – К.: Техніка, 2006. – 320 с.

Тема 4. Другий принцип термодинаміки

Оборотні і необоротні процеси та цикли. Теплова машина та її коефіцієнт корисної дії. Цикл Карно і його коефіцієнт корисної дії. ККД оборотних і необоротних машин. Абсолютна термодинамічна шкала температур. Зведена кількість теплоти і нерівність Клаузіуса. Теплота і робота газу з врахуванням ентропії. Термодинамічні потенціали. Критерії стійкості ТД-системи.

§1. Оборотні і необоротні процеси

Перехід термодинамічної системи, наприклад газу (рідини, твердого тіла), із одного стану з параметрами P_1, V_1, T_1 в інший стан P_2, V_2, T_2 (наприклад, нагрівання, випаровування чи конденсація, замерзання чи плавлення) називається *процесом*. *Оборотним* називається такий процес, який може бути проведений в зворотному напрямку таким чином, що система буде послідовно проходити через ті ж стани, що і при прямому ході, але в оберненій послідовності. Оборотним може бути тільки *рівноважний* стан – це такий, в якому всі макроскопічні параметри системи (для газу – це P, V, T) мають у даний момент часу однакові значення в будь-якій точці системи (об'єму газу).

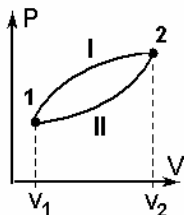


Рис. 1.

Очевидно, яке тепло отримує система (газ) Q^+ і яку роботу вона виконує при *прямому* ході $1 \rightarrow 2$ (A^+) процесу по лінії I (рис.1) (ці величини вважаються позитивними), таке тепло буде нею виділятися при *зворотному* ході $2 \rightarrow 1$ по лінії I, але робота тоді буде виконуватися *зовнішніми силами* (і тоді ці величини Q^- і A^- вважаються негативними):

$$\delta Q_{12}^+(I) = -\delta Q_{21}^-(I) \quad \text{і} \quad \delta A_{12}^+(I) = -\delta A_{21}^-(I)$$

Тобто, хід $1-2$ і повернення назад $2-1$ у точку 1 по тій же лінії процесу I не повинен призвести до змін в оточуючих систему тілах. Якщо процес $2-1$ не може відбутися по лінії I, а тільки по якійсь іншій лінії II, то процес $1-2$ називається *необоротним*. Оскільки елементарна робота $\delta A = p dV$, то в координатах P - V ця робота відповідає площі під кривою (або I, або II).

Коловим процесом або циклом називається такий процес, при якому система після ряду перетворень вертається у початковий стан.

На графіку це замкнута крива і робота, виконана за цикл, дорівнює (геометрично) площі фігури: $A = A_{12}(I) - A_{21}(II) = A_{12}(I) + (-A_{21}(II))$. Так як після циклу система повертається у початковий стан, то будь-яка функція стану (наприклад, внутрішня енергія, ентропія) не змінюється.

§2. Теплова машина та її коефіцієнт корисної дії

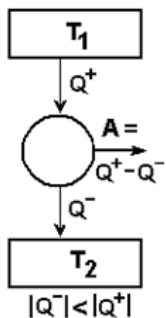


Рис. 2. Схема теплової машини.

розширення були більші за P_2 і T_2 під час зворотного стиснення. Тому робочій речовині потрібно в ході розширення надавати тепло Q_1 , а при стиснення — забирати Q_2 (рис.3). Тоді за I-м принципом термодинаміки

$$Q_1^+ \equiv +Q_1 = (U_2 - U_1) + A_1;$$

$$Q_2^- \equiv -Q_2 = (U_1 - U_2) + A_2.$$

(індекс "+" — теплота надається робочому тілу; індекс "-" теплота відбирається від нього). Додавши ці рівності, одержимо: $Q_1^+ + Q_2^- = Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2 = A$, що є роботою за один цикл теплової машини. Отже, робота виконується за рахунок одержання тепла із зовні.

Не вся теплота Q_1 йде на виконання *корисної* роботи. Її частина визначається *коефіцієнтом корисної дії* (ккд) теплової машини (η)

$$\eta = \frac{A_{\text{кор}}}{Q_1^+} = \frac{|Q_1^+| - |Q_2^-|}{|Q_1^+|} = \frac{Q_1^+ - Q_2^-}{Q_1^+} = 1 - \frac{Q_2^-}{Q_1^+} < 1, \quad (1)$$

Двигун — це технічна система, яка багаторазово виконує певний циклічний процес. Якщо цей процес виконується за рахунок обміном теплом з так званими *тепловими резервуарами* — нагрівником з температурою T_1 і холодильником з температурою T_2 , або навіть з навколишнім середовищем, такий двигун називається *тепловою машиною* (рис.2).

Якщо робочим тілом (речовиною) такої машини є газ, а її робота була б позитивною $A = A_1 - A_2 > 0$, необхідно

щоб значення параметрів газу (P_1 і T_1) у процесі розширення були більші за P_2 і T_2 під час зворотного стиснення. Тому робочій речовині потрібно в ході розширення надавати тепло Q_1 , а при стиснення — забирати Q_2 (рис.3).

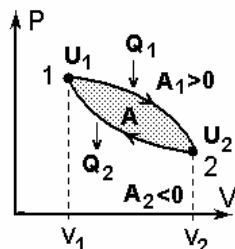


Рис. 3.

Виробництво циклічної роботи.

бачимо, що ккд є меншим за одиницю (від'ємність значення Q_2^- у кінцевій формулі записана явно; Q_1 – вся енергія надана для роботи).

Робота машини у зворотному напрямку проходження циклу (зворотний цикл) – це холодильна машина: забирає тепло Q_2^- від тіла T_2 (холодильника) і віддає Q_1^+ тілу T_1 (нагрівнику, $T_2 < T_1$), при цьому над тепловою машиною виконується зовнішня робота $A_{\text{зов}}$. Для такої машини вводиться поняття *холодильний коефіцієнт*:

$$\xi = \frac{Q_2^-}{A_{\text{зов}}} = \frac{Q_2^-}{Q_1^+ - Q_2^-} = 1 - \frac{Q_2^-}{Q_1^+} \cdot \frac{1}{\eta} = \frac{1 - \eta}{\eta}. \quad (2)$$

ККД = 1, коли все тепло від нагрівника з температурою T_1 йде на виконання роботи, $Q_1^+ = A$. Заборону на такий процес накладає II принцип термодинаміки: *неможливі такі процеси, єдиним кінцевим результатом яких було би відбирання від деякого тіла певної кількості теплоти і перетворення цього тепла повністю у роботу* (це формулювання дав Вільям Томсон, лорд Кельвін).

Інше визначення запропонував Рудольф Клаузіус: *неможливі такі процеси, єдиним кінцевим результатом яких був би перехід тепла від тіла, менш нагрітого, до тіла, більш нагрітого*.

Але ці формулювання еквівалентні, тому що за неможливості одної з них впливає неможливість іншої. Наприклад, твердження за Кельвіном логічно впливає з визначення за Клаузіусом: робота може бути повністю перетворена у тепло через тертя. Тоді нехай є процес, де взяте від тіла тепло повністю перейшло у роботу, а в результаті цієї роботи, шляхом тертя, ще більше підігріли більш гаряче тіло – і вийшло, що холодне нагріло гаряче без якихось інших змін у навколишніх тілах (тобто можливість першого визначення веде до можливості другого, отже, і навпаки).

Коли були б відомі процеси заборонені II принципом термодинаміки, то можливо було б створити вічний двигун, тому II принцип ще формулюється і так: *неможливий вічний двигун II-го роду – такий періодично працюючий двигун, який одержував би тепло від одного теплового резервуара і повністю перетворював би його у роботу*.

Подібним є формулювання і I-го принципу термодинаміки: *неможливий вічний двигун I-го роду – такий періодично працюючий двигун, який виконував би роботу в більшій кількості, ніж одержувана ним ззовні енергія*.

§3. Цикл Карно і його коефіцієнт корисної дії

Можлива нескінченна кількість циклів, під час яких система обмінюється теплом з тепловими резервуарами, що можуть знаходитись при різних температурах, багаторазово приймати і віддавати тепло і змінювати свою температуру під час проходження циклу. А якщо у нас є лише два теплові резервуари – нагрівник з T_1 і охолоджувач з T_2 , теплоємності яких $C=\infty$ (щоб забирання чи одержання певної кількості теплоти не змінювало їх температуру), то який цикл можливий? Причому оборотний цикл!

По-перше, процеси можливі як з обміном тепла з навколишнім середовищем, так і без обміну з ним – адіабатичний. Оборотний

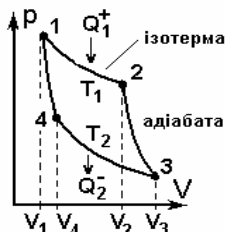


Рис.4.
Цикл Карно.

процес з обміном тепла може бути тільки ізотермічний, тому що для оборотності температури тіла (робочого) і резервуара (з яким йде обмін) мають бути однаковими (або на ∞ малу величину відмінними). Адіабатичний процес є оборотним за природою, адже немає ніякого обміну теплом. Отже, цикл повинен складатися з двох ізотерм (T_1 і T_2) і двох адіабат (рис.4) – такий цикл вперше ввів Карно у 1824 році (Нікола Леонар Саді Карно (*Nicolas Léonard Sadi Carnot*, 1796-1832 рр – французький фізик і математик).

Як цей цикл можна здійснити з газом? Візьмемо об'єм V_1 з газом, наприклад, поршень (рис.5).

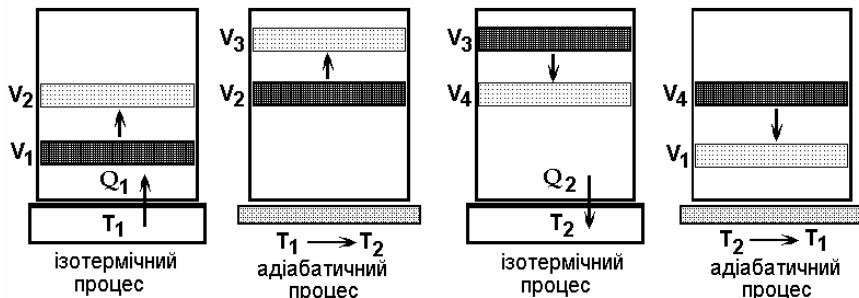


Рис. 5. Схематичне відображення здійснення циклу Карно.

1. Поставимо поршень на нагрівник з T_1 : газ почне отримувати ззовні кількість теплоти Q_1^+ за температури $T_1 = \text{const}$, в результаті чого розшириться до об'єму V_2 , виконавши додатну роботу $A_{12(\text{ізот})}(+)$.

2. Перенесемо його в теплоізольоване середовище (ізолюємо його від нагрівника), де буде відбуватися його подальше розширення (піднімання поршня) до об'єму V_3 (при цьому газ виконує роботу $A_{23(\text{ад})}(+)$), а оскільки це адіабатичне розширення, то газ охолodиться до T_2 . (адже на виконання цієї роботи необхідна енергія – тепер вже власна, внутрішня).

3. А далі поставимо поршень на охолоджувач з цією ж T_2 і почнемо стискувати його до об'єму V_4 , виконуючи, таким чином, над газом роботу. Оскільки $T_2 = \text{const}$, кількість теплоти (енергії), яка цією зовнішньою роботою $A_{34(\text{ізот})}(-)$ передається газу (закон збереження енергії діє) не нагріває газ, а поглинається охолоджувачем (Q_2^-).

4. Знову перенесимо поршень у теплоізольовану посудину і продовжуємо стискати, доводячи об'єм до V_1 , – це вже адіабатичний процес, який виконується над газом зовнішніми силами, тому робота газу $A_{41(\text{ад})}$ теж від'ємна. При цьому температура піднімається до T_1 (за адіабатичного стиснення газ нагрівається).

Чому дорівнює ккд циклу, якщо робочим тілом є ідеальний газ? Відповідно до (1) визначимо кількість теплоти, якою обмінюються тіла у процесах циклу Карно (двох ізотермічних і двох адіабатичних).

За ізотермічного процесу розширення від V_1 до V_2 ($V_2 > V_1$) тепло газу надається Q_1^+ , а при стисненні від V_3 до V_4 ($V_4 < V_3$) тепло від газу забирається Q_2^- ($Q_2^- < 0$) і за визначеними раніше формулами

$$Q_1^+ = A_{12} = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad Q_2^- = A_{34} = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -\frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (3)$$

{ Зауважимо: вираз (3) для Q_2^- має знак “мінус”, тобто математично обчислене значення є від'ємне (< 0), що і відмічено було попередньо }

Адіабатичний процес: $PV^\gamma = \text{const}$ або $TV^{\gamma-1} = B = \text{const}$ (змiна T і V не змінює B). З рис.4 видно, що у точках 1 і 2 верхньої ізотерми температура дорівнює T_1 , а у точках 3 і 4 нижньої ізотерми вона дорівнює T_2 . Тоді для кінцевих точок двох адіабатичних віток циклу справедливі відповідні рівності $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ і $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$,

з яких з рівності двох відношень $\frac{T_1}{T_2}$ виходить рівність відношень

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \text{ або } \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \text{ Підставимо вирази (3) для } Q \text{ у формулу ккд (1)}$$

$$\text{і матимемо } \eta = \frac{\frac{m}{\mu} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{\mu} R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{\mu} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \boxed{\frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}} : \quad (4)$$

ККД циклу Карно (оборотний цикл) залежить тільки від температур нагрівника T_1 і холодильника T_2 .

З порівняння формул (4) і (1) випливає, що $\frac{Q_2^-}{Q_1^+} = \frac{T_2}{T_1}$ або $\frac{Q_2^-}{T_2} = \frac{Q_1^+}{T_1}$. Ці відношення мають важливе значення, що детально буде висвітлено далі (див. §5).

§4. ККД оборотних і необоротних машин

Теореми Карно.

Перша теорема Карно: всі оборотні машини, що працюють за циклом Карно з однаковими нагрівниками (T_1) і однаковими холодильниками (T_2) мають однаковий коефіцієнт корисної дії (або: ккд циклу Карно не залежить від робочої речовини і конструктивних деталей здійснення циклу).

Друга теорема Карно: ккд необоротної машини, що працює за циклом Карно, завжди менший ккд оборотної машини, що працює за тим же циклом і з тими же нагрівником і холодильником (T_1 і T_2).

Третя теорема Карно: ккд оборотної машини, що працює за циклом Карно більший за ккд будь-якої іншої оборотної машини, в якій максимальна і мінімальна температури дорівнюють, відповідно, T_1 і T_2 циклу Карно (найбільший коефіцієнт корисної дії має цикл Карно).

Доведення 1-ї теорема Карно ґрунтується на II принципі термодинаміки і йде від протилежного. Нехай є дві теплові машини Карно, 1 і 2 (рис.6), з ккд $\eta_1 = \frac{Q_1^+ - Q_1^-}{Q_1^+}$ і $\eta_2 = \frac{Q_2^+ - Q_2^-}{Q_2^+}$, причому $\eta_1 > \eta_2$, а $Q_1^+ = Q_2^+$. Тоді повинно бути, щоб $|Q_1^-| < |Q_2^-|$ і, отже, $A_1 > A_2$, причому $A_1 - A_2 = Q_2^- - Q_1^-$. З'єднаємо ці машини так, щоб машина 2 працювала у зворотному циклі (як холодильна): тоді від неї буде

забиратися теплота Q_2^- та передаватися нагрівнику Q_2^+ , а цю роботу A_1 над нею нехай виконує машина 1 (у прямому циклі). З'єднані так машини є оборотна машина, яка загалом виконує роботу $A = A_1 - A_2$. Тоді виходить, що скільки забирає від нагрівника частина 1 (Q_1^+), стільки ж віддає її частина 2 (адже $Q_1^+ = Q_2^+$ за умовою), а від холодильників забирається теплота $Q^- = Q_2^- - Q_1^-$ і все воно йде на роботу. Це суперечить II принципу термодинаміки, тому різними ккд оборотних машин Карно не можуть бути, отже, $\eta_1 = \eta_2$ – всі оборотні машини, у яких (T_1, T_2) однакові, мають однакові ккд. Оскільки не було ніяких припущень щодо конструкції і робочого тіла, то η від них не залежать. Тоді ккд повинен залежати тільки (за логікою) від T_1 і T_2 .

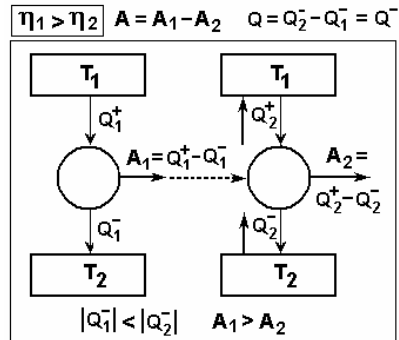


Рис. 6. Об'єднані машини Карно: до доведення 1-ї теореми Карно.

Доведемо твердження 2-ї теореми Карно: яке співвідношення $\eta_{\text{обор}}$ і $\eta_{\text{необор}}$ теплових машин, якщо вони мають однакові температури нагрівників T_1 і однакові температури холодильників T_2 (рис.7) ?

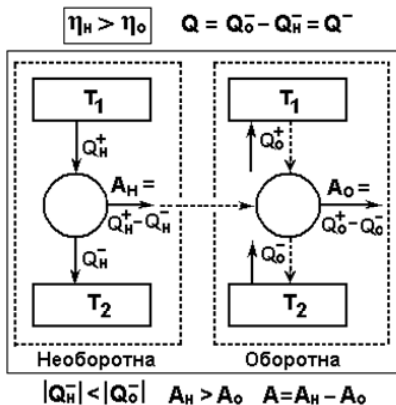


Рис. 7. Об'єднані машини Карно: до доведення 2-ї теореми Карно.

Також від протилежного, доведемо, що $\eta_{\text{необор}}$ не може бути більшим за $\eta_{\text{обор}}$. Нехай $\eta_n > \eta_o$ і $Q_n^+ = Q_o^+$. Машина Карно може працювати як холодильна (вона ж оборотна). Роботу над нею може виконувати необоротна машина, тому що виробляє її в більшій кількості $A_n > A_o$ ($|Q_n^-| < |Q_o^-|$, отже, $A_n - A_o = Q_o^- - Q_n^-$). Тоді виходить, що так об'єднана тепла машина виконує роботу $A = A_n - A_o$ за рахунок *повного* перетворення тепла $Q^- = Q_o^- - Q_n^-$, взятого від холодильника. Таке

повне використання, взятого від якогось тіла тепла (енергії), заперечує II принцип термодинаміки. Отже, $\eta_n \leq \eta_o$, але і рівність $\eta_n = \eta_o$ також неможлива за рядом фізичних і технічних причин: необоротні втрати тепла на тертя і розсіювання тепла в оточуюче середовище (в оборотних машинах тертя відсутнє) – реально $\eta_n < \eta_o$.

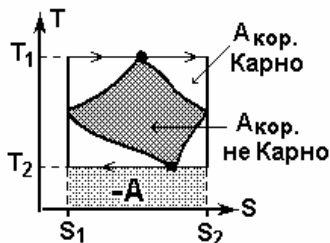


Рис. 8. Схема до третьої теореми Карно.

Доведення 3-ї теореми Карно. За I законом термодинаміки $\delta Q = dU + \delta A = TdS$ (S – ентропія). Після повернення системи у початкову точку циклічного процесу її внутрішня енергія U не змінюється, будучи функцією стану системи, тому $dU=0$, а $\delta Q = \delta A = TdS$. Інтегруванням за сталої температури нагрівника (T_1) отримуємо, що $A_1 = +T_1(S_2 - S_1)$ – тепло надається і газ, розширюючись, виконує позитивну роботу, а ентропія зростає; при зворотному стисненні газу за сталої температури холодильника T_2 : $A_2 = -T_2(S_1 - S_2)$ – робота газу є від’ємна, оскільки її виконують зовнішні сили, газ стискується, ентропія зменшується. Виконана за весь цикл робота є корисною роботою: $A_{\text{корис}} = A_1 - A_2 = (T_1 - T_2) \cdot (S_2 - S_1) = \Delta T \cdot \Delta S$, а на графіку у T - S координатах дорівнює площі прямокутника (рис.8).

Отже, у координатах T - S цикл Карно має вигляд прямокутника. Цикл не Карно, але виконаний у тих же межах T_1 і T_2 і тому зміна функції стану ΔS та сама, має форму косокутника, вписаного в цей прямокутник. Тому описана ним площа ($A_{\text{кор. не Карно}}$) є менша.

§5. Абсолютна термодинамічна шкала температур

Було доведено, що $\eta_{\text{обор}}$ не залежить від робочого тіла, а тільки від температур теплових резервуарів T_1 і T_2 (1), тобто є функцією тільки цих температур, яку можна записати у вигляді

$$f(T_2, T_1) = \frac{Q_2^-}{Q_1^+}. \quad (5)$$

Це дає змогу встановити шкалу температур, яка не буде залежати від властивостей термометричних тіл (які застосовуються для визначення температури).

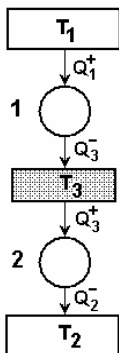


Рис. 9.

Розглянемо теплову машину (рис.9), що має ще один проміжний резервуар з температурою T_3 і передачею тепла Q_3 холодильнику, та напишемо відповідно до (5) рівняння

$$\frac{Q_3^-}{Q_1^+} = f(T_3, T_1), \quad \frac{Q_2^-}{Q_3^+} = f(T_2, T_3), \quad \text{причому } |Q_3^-| = |Q_3^+|.$$

Перемноживши їх, отримуємо таку рівність:

$$f(T_3, T_1) \cdot f(T_2, T_3) = \frac{Q_3^-}{Q_1^+} \cdot \frac{Q_2^-}{Q_3^+} = \frac{Q_2^-}{Q_1^+}. \quad (6)$$

Останнє відношення кількостей теплоти вже не має змінної T_3 . Це можливо у випадку скорочення T_3 в результуючому добутку і тоді нові функції можна представити так:

$$f(T_3, T_1) = \frac{\varphi(T_3)}{\varphi(T_1)}, \quad f(T_2, T_3) = \frac{\varphi(T_2)}{\varphi(T_3)}, \quad \text{а отже} \quad \frac{Q_2^-}{Q_1^+} = \frac{\varphi(T_2)}{\varphi(T_1)}.$$

Як видно, кожна із цих φ -функцій вже залежить тільки від *стану нагрятості* тіла (прийнятого числового значення – температури тіла), з яким відбувається обмін теплотою, і тому це значення (число) можна прийняти за температуру цього тіла. Ми не накладали ніякі умови на ці φ -функції, тому вони можуть бути довільні у тому числі і найпростіша лінійна залежність, як це зробив Кельвін, тобто

$$\varphi(T) = kT \quad \text{і тоді} \quad \frac{Q_2^-}{Q_1^+} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (7)$$

Вибравши початок відліку і визначивши з достатньою точністю кількість теплоти, що забирається від нагрівника (Q_1^+) і віддається холодильнику (Q_2^-) у циклі Карно, можна визначити їх температури і температуру об'єкта (“приписати” числове значення, яке отримало назву “абсолютна температура”). Побудована так шкала називається термодинамічною шкалою або шкала Кельвіна (К), а температура – термодинамічною температурою. Можливо, термін “абсолютна температура” впливає з II принципу термодинаміки, який доводить неможливість від’ємних термодинамічних температур.

Нехай T_2 від’ємне. Тоді кдд циклу Карно (4) стане більше одиниці: $\eta = 1 + \frac{T_2}{T_1} > 1$, а оскільки $\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2^-}{Q_1^+}$, то виходить, що тепло від холодильника також повинно забиратися: і від нагрівника, і від

холодильника – і все перетворюватись у роботу, що заперечує II-му принципу термодинаміки. (Температура введена для ідеального газу також є термодинамічною (абсолютною) температурою – це та сама температура).

Формально (математично) від’ємна температура може вводитися для нерівноважних процесів: інверсна заселеність електронних рівнів атомів (лазери), не бальцманівська зміна концентрації з висотою або для розрахунку атмосферного тиску на деякій глибині у шахті (барометрична формула) – вводиться $T = -T$ та інше.

§6. Температурні шкали і термометри

Одиниця температури – кельвін.



Рис. 10.
Термометр
Галілея [1]

Кількісне вимірювання температури з моменту винаходу термометра Галілеєм (рис.10) у 1598 р. (Галілео ді Вінченцо Бонайоті де Галілей, італ. Galileo di Vincenzo Bonaiuti de 'Galilei, 1564-1642 pp.) ґрунтувалося на використанні властивостей термометричної речовини (газу, рідини) і пов’язано, у першу чергу, з іменами таких вчених, як Фаренгейт, Ранкін (Ренкін), Реомюр, Цельсій, Томсон (Кельвін). Відповідно їх іменам існували і різні шкали для кількісного визначення значення температури, що зумовлено відсутністю еталону її вимірювання.

У шкалі Фаренгейта (Daniel Gabriel Fahrenheit, 1686-1736 pp., німецький вчений, інженер і склодув), який використовував ртутний термометр (1724 р.), реперами були три точки: стабільна температура суміші (1:1:1) лід-вода-нашати (хлорид амонію NH_4Cl) прийнята за 0, танення льоду, якому вже пізніше поклали 32°F , і температура людського тіла 96°F , (після чого температура кипіння води виявилася рівною 212°F – це значення теж було приписано пізніше). З нею корелює шкала (градус) Ранкіна (*William John Macquorn Rankine*, 1820–1872 pp, інженер, фізик, механік, один з творців технічної термодинаміки). Розмір градуса Ранкіна дорівнює розміру градуса Фаренгейта ($1^\circ\text{Ra} = 1^\circ\text{F} = 5/9 \approx 0,556^\circ\text{C}$), але відлік температурної шкали Ранкіна починається з абсолютного нуля температури, тобто шкала Ранкіна це версія шкали Кельвіна, виражена у градусах шкали Фаренгейта, за якою 0 K дорівнює $t_{\text{F}} = -273,15(t_{\text{C}}) \cdot 9/5 + 32 = -491,67 + 32 = -459,67^\circ\text{F}$; відповідно, $0^\circ\text{C} = +491,67^\circ\text{Ra}$. Температурні шкали Фаренгейта та Ранкіна досі застосовуються в англомовних країнах, зокрема у

Великобританії та США. У шкалі Реомюра (René-Antoine Ferchault de Réaumur, 1683-1757 рр., французький вчений, відомий дослідженнями з біології і металургії), запропонований ним у 1730 р., один градус ($^{\circ}\text{R}$) дорівнює $1/80$ частині температурного інтервалу між двома реперними точками – температурою танення льоду (0°R) і кипіння води (80°R), тому $1^{\circ}\text{R} = 1,25^{\circ}\text{C}$ (така шкала була пов'язана з тим, що об'єм спирту, у винайденому ним спиртовому термометрі, при нагріванні від 0°R до температури кипіння води розширюється на 8 %, а тому нагрівання на 1°R приведе до збільшення об'єму спирту на 0,001 частину). У 1742 р. Цельсій (Anders Celsius, 1701-1744 рр., шведський астроном, геолог та метеоролог) на підставі ідеї температурного інтервалу Реомюра (танення льоду – кипіння води) представив нову 100-градусну температурну шкалу, в якій точці танення льоду присвоєно значення 100 (пізніше змінено на 0), а точці кипіння води – 0 (пізніше змінено на 100). У шкалі Кельвіна (William Thomson, Baron Kelvin, lord Kelvin, 1824-1907 рр, шотландско-ірландський фізик і механік, відомий своїми роботами в області термодинаміки, механіки, електродинаміки) реперними точками є точка, що відповідає абсолютному нулю (коли поступальний рух молекул припиняється), і потрійна точка води, коли вона одночасно перебуває в рідкому, твердому й газоподібному станах. [2]

Загальний принцип побудови термометрів може бути таким: беремо *термометричне тіло* (тіло, яке може змінювати свої властивості при нагріванні) і визначаємо *термометричну величину* (ту властивість тіла, що найкраще відчуває зміну стану його нагрятості і її зручно вимірювати та встановити відповідну залежність), визначаємо і фіксуємо *реперні точки* (зручні для практичного використання фізичні явища, які завжди проявляються при досягненні певного ступеня нагрівання і на появу та хід протікання яких дуже слабо впливають зовнішні фактори).

За одних і тих же температур (ступеня нагрятості) тіла, зміна властивостей різних термометричних тіл різна, тому температурний градус також буде різним, отже кількісне визначення температури залежить від термометричного тіла, тому для кожного тіла, за яким визначатиметься температура, повинно бути проведене відповідне дослідження і зроблене своє градуювання.

Оптимальні характеристики термометричного тіла: зручність у використанні і висока точність, тривала збереженість властивостей і висока чутливість термометричної величини до зміни температури, відтворюваність термометричного тіла і результатів вимірювань, великий інтервал “нагрятості” і зручний закон зміни термометричної величини (найкраще – лінійний).

Історичний досвід і зроблений такий аналіз для багатьох тіл приводить до розуміння, що таким тілом найкраще може бути ідеальний газ. Його в природі не існує, але розріджені гази дуже близькі за властивостями до ідеального газу (а при необхідності можна ввести певні поправки). *Термометрична величина* тут – тиск p або об'єм V , оскільки вони суттєво змінюються при нагріванні. За *реперні точки* зручно взяти точки (стан, температуру) замерзання води і температуру її кипіння, як достатньо стабільні для практичного використання фізичні явища (процеси) цієї широко розповсюдженої речовини, на появу та хід протікання яких дуже слабо впливають зовнішні фактори, наприклад, атмосферний тиск або незначна кількість домішок (для більшості практичних випадків такими впливами можна нехтувати).

Практично, за міжнародною угодою, за термометричне тіло, близьке до ідеального газу, береться водень. Встановлена так за воднем і рівнянням ідеального газу шкала називається емпіричною шкалою температур.

Градування такого термометра робиться наступним способом. Позначаються температурами T_1 і T_2 (поки що невідомими) нагрітості ідеального газу, що відповідають стану замерзання води і стану її кипіння, відповідно. Приймається певний (у загальному довільний) температурний інтервал між цими станами, наприклад, $T_2 - T_1 = 100$ (градусів). Вимірюється тиск деякої маси газу (наприклад, 1 моль) у цих станах (p_2 і p_1), не змінюючи об'єм ($V = \text{const}$), та визначається відношення отриманих значень, використовуючи газові закони, наприклад, $p = nkT$ ($V = \text{const}$, то і $n = \text{const}$). За таким експериментом відношення $p_2/p_1 = 1,3661$ і тоді записується система рівнянь:

$$\left. \begin{aligned} \frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} = 1,3661 \\ T_2 - T_1 = 100 \end{aligned} \right\} \Rightarrow 1,3661 \cdot T_1 - T_1 = 100 \Rightarrow \begin{cases} T_1 = \frac{100}{0,3661} = 273,15; \\ T_2 = 100 + T_1 = 373,15. \end{cases}$$

Отже, була зроблена газова (ідеальна) шкала температур. Ця шкала лінійна, інтервал 1-го градусу такий, як у шкали Цельсія (між точкою замерзання води, $t = 0^\circ\text{C}$, і точкою її кипіння також 100°), але між чисельними значеннями цих шкал нагрітості (шкалою Цельсія і шкалою Кельвіна) є зв'язок: $T = t + 273,15^\circ$.

У.Томсон (лорд Кельвін) і незалежно від нього Д. І. Менделєєв довели доцільність побудови шкали кельвіна фактично за однією реперною точкою – потрійною точкою води $T_{\text{п.т.в.}} = 273,16 \text{ K}$ ($0,01^\circ\text{C}$,

це температура, за якої у термодинамічній рівновазі знаходяться одночасно три фази води (H₂O), оскільки це дозволяє визначити абсолютну температуру точніше, ніж шкала з двома реперними точками. Так, похибка відтворення точки кипіння води становить 0,002-0,01 °С, точки танення льоду – 0,0002-0,001 °С, потрійної точки води – 0,0001 °С.

У 1954 р. Х ГКМВ ухвалила рішення про термодинамічну шкалу температур за потрійною точкою води (взагалі то є і друга точка – точка абсолютного нуля, 0 К), і прийняла таке визначення одиниці температури: Кельвін – дорівнює 1/273,16 частини термодинамічної температури потрійної точки води.

Температура за цією шкалою при $V=\text{const}$ розраховується за формулою:

$$T = \frac{273,16}{p_0} p, \quad (8)$$

де p_0 – тиск газу за температури потрійної точки води (611,657 Па), p – тиск газу за даної температури T (К).

Взявши за основу співвідношення $pV=NkT$ і наведені вище експериментальні дані, обчислимо коефіцієнт пропорційності k (сталу Больцмана, Тема-1) між енергетичними одиницями температури θ і градусами кельвіна:

$$\left. \begin{aligned} p_1 V &= N k T_1 \\ p_2 V &= N k T_2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow k = \frac{(p_2 - p_1) V}{(T_2 - T_1) N} = \frac{(1,3661 p_1 - p_1) V}{100 N} = \frac{0,3661 p_a V_\mu}{100 N_A} =$$

$$= \frac{0,3661 \cdot 101325 \text{ Па} \cdot 22,4 \cdot 10^3 \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}}{100 \text{ К} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{К}}.$$

Отже, визначене чисельне значення широко відомої сталої Больцмана обумовлене тільки вибором шкали температури, яка на той час дістала найбільше розповсюдження у Європі, – це шкала Цельсія. Для іншого термометричного тіла (не води) або шкали відліку нагрітості (наприклад, у шкалі Фаренгейта $T_2 - T_1 = 212$, а не 100) значення k було б іншим.

До визначення поняття температури можна прийти на ґрунті наступних міркувань. Якщо декілька тіл, що дотикаються, знаходяться в стані теплової рівноваги, тобто вже не обмінюються енергією шляхом теплопередачі, то цим тілам приписується однакова температура. Якщо при встановленні теплового контакту між тілами одно з них передає енергію другому за допомогою теплопередачі, то

першому тілу приписується більша температура, ніж другому. Ряд властивостей тіл – об'єм, електричний опір і т.п. – залежить від температури. Будь-яке з цих властивостей може бути використане для кількісного визначення температури.

Приведемо тіло, вибране нами для вимірювання температури (*термометричне тіло*), у теплову рівновагу з льодом, що тане, припишемо тілу температуру 0° і кількісно відзначимо ту властивість тіла (*термометричну величину*), яку ми маємо намір використовувати для вимірювання температури. Нехай в якості такої властивості вибрана довжина тіла – стовпчика рідини (спирту, ртуті) в скляній трубці – і значення її при цій температурі $t_0=0^\circ$ дорівнює h_0 . Потім приведемо це ж тіло у теплову рівновагу з водою, що кипить за атмосферного тиску, припишемо йому в цьому стані значення температури $t_{100}=100^\circ$, і відзначимо відповідну довжину – h_{100} . Приймаючи, що вибрана нами термометрична величина (довжина стовпчика) змінюється з температурою лінійно, визначимо інтервал одного градуса температури

$$\Delta t = 1^\circ = \frac{h_{100} - h_0}{t_{100} - t_0} = \frac{h_{100} - h_0}{100}, \quad (9)$$

тоді стану, в якому термометричне тіло (стовпчик рідини) має довжину h , необхідно приписати температуру

$$t - t_0 = t = \frac{h_t - h_0}{1^\circ} = \frac{h_t - h_0}{h_{100} - h_0} 100^\circ. \quad (10)$$

Встановлена таким шляхом температурна шкала (рівняння температурної шкали) називається, як відомо, шкалою Цельсія. У загальному випадку, позначаючи початковий і кінцевий температурні стани, як t_1 і t_2 , а значення термометричної величини в них h_1 і h_2 , рівняння температурної шкали (10) набуде вигляду:

$$t = t_1 + \frac{t_2 - t_1}{h_2 - h_1} (h_t - h_1). \quad (11)$$

Як з нього випливає, кількісне значення температура t має тільки при фіксованих термометричному тілі і термометричній величині (оскільки від них залежить значення h_1 і h_2) і залежить від вибору *реперних точок* t_1 і t_2 .

В якості прикладу шкал температур можна вказати шкали Цельсія, Реомюра, Фаренгейта і Ранкіна які відрізняються значеннями температур, приписаних реперним точкам води. У шкалі

Цельсія $t_2=100$, $t_1=0$; у шкалі Реомюра $t_2=80$, $t_1=0$; у шкалі Фаренгейта $t_2=212$, $t_1=32$; у шкалі Ранкіна $t_2=671,67$ і $t_1=491,67$. Відповідно, одній і тій же “нагрітості” приписується в цих шкалах *різне кількісне значення температури (різні числа)*:

$$t_C = \frac{100}{h_2 - h_1}(h_t - h_1), \quad t_R = \frac{80}{h_2 - h_1}(h_t - h_1), \quad t_F = 32 + \frac{180}{h_2 - h_1}(h_t - h_1),$$

$$t_{Ra} = 491,67 + \frac{180}{h_2 - h_1}(h_t - h_1) \quad \text{тоді} \quad \frac{h_t - h_1}{h_2 - h_1} = \frac{t_C}{100} = \frac{t_R}{80} = \frac{t_F - 32}{180} = \frac{t_{Ra} - 491,67}{180}.$$

У формулах мається на увазі, що береться одне і те ж термометричне тіло і одна і та ж термометрична величина. Із наведених формул легко знайти формули перерахунку температур від однієї шкали до іншої:

$$t_R = 0,8t_C, \quad t_F = 1,8t_C + 32, \quad t_{Ra} = 1,8t_C + 491,67,$$

$$t_C = 1,25t_R = \frac{5}{9}(t_F - 32) = \frac{5}{9}(t_{Ra} - 491,67). \quad (12)$$

Величина інтервалу одного й того ж стану нагрітості Δt в умовний 1° у цих шкалах також різна:

$$\Delta t: 1^\circ R = 1,25^\circ C, \quad 1^\circ F = 1^\circ Ra = 5/9^\circ C; \quad 1^\circ C = 0,8^\circ R = (9/5)^\circ F (=^\circ Ra).$$

Для більшої наочності формул перерахунку (12) у таблиці 1 наведено ряд значень температури у одиницях її вимірювання за цими п'яти емпіричними шкалами.

Таблиця 1. Значення температури у шкалах.

шкала Цельсія	шкала Фаренгейта	шкала Кельвіна	шкала Ранкіна	шкала Реомюра
300,00	572,00	573,15	1031,67	240,00
250,00	482,00	523,15	941,67	200,00
200,00	392,00	473,15	851,67	160,00
100,00	212,00	373,15	671,67	80,00
50,00	122,00	323,15	581,67	40,00
0,00	32,00	273,15	491,67	0,00
-50,00	-58,00	223,15	401,67	-40,00
-273,15	-459,67	0,00	0,00	-218,52

Міжнародна практична шкала температур.

Вимірювання температури за термодинамічною шкалою реалізується за допомогою газових термометрів, а це пов'язано із серйозними труднощами. Тому було запропоновано побудувати та прийняти до використання Міжнародну практичну температурну шкалу (МПТШ). Вона утворена таким чином, щоб за її допомогою можна було порівняно просто калібрувати наукові і технічні прилади і в той же час відтворювати з технічно максимальною точністю термодинамічну шкалу температур. Одиницями температури є кельвін і градус Цельсія в залежності від початку відліку. Шкала температур постійно уточняється у відповідності з результатами наукових досліджень і досягненнями вимірювальної техніки. В якості первинних реперних точок вибрані добре відтворювані точки, яким приписана відповідна температура. За цими точками градуують стандартні термометри, які за своїми фізичними характеристиками найбільше підходять для вимірювання температури у відповідних інтервалах. Між реперними точками температура встановлюється за допомогою інтерполяційних формул, за якими вона обчислюється за показами термометрів, прийнятих за стандартні.

Отже, визначальна ознака МПТШ – сукупність реперних точок якнайширшого діапазону температури, що відповідають рівноважним станам деяких чистих речовин, за яких температура є завжди стабільною. МПТШ кілька разів вдосконалювалася. Уперше її було прийнято у 1928 р. на основі тільки 6 реперних точок, що визначали процеси випаровування, плавлення і затвердіння речовин у діапазоні від $-182,19\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кипіння кисню) до $+1063\text{ }^{\circ}\text{C}$ (затвердіння золота). Наступними були міжнародна шкала прийнята у 1948 р. (IX ГКМВ), а потім у 1968 р. МПТШ-68, яка мала вже 11 основних реперних точок, що відтворювали рівноважні стани чистих речовин водню, неону, кисню, води, цинку, срібла, золота та ряд вторинних (постійних) реперних точок (ртуть, індій, олово, свинець, інші) [3].

Нині чинна МПТШ-90, яку ККТ ухвалив у 1990 р. (Державним стандартом України введена з 30.03.2001), нараховує 17 основних реперних точок (табл.1) [4]. Зокрема встановлювалося пріоритетне використання одиниці кельвін за температур нижче $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ і градус Цельсія при вищих температурах.

МПТШ-90 базується на ряді відтворюваних рівноважних станів речовин – основних реперних точках, яким положенням про МПТШ-

90 приписані певні значення температури, та на еталонних термометрах, градуйованих за цих температур. Основні реперні точки реалізуються як певні стани фазових рівноваг (дво- або трифазних) деяких чистих речовин, які характеризуються високою відтворюваністю і стабільністю температури. До двофазних рівноважних станів належать точки кипіння, плавлення і тверднення, до трифазних – потрійна точка речовини. Основні реперні точки МПТШ-90 і вторинні (постійні) наведено у таблицях 2 і 3 [4,5].

Таблиця 2. Реперні точки Міжнародної температурної шкали МПТШ-90

№ точки	Речовина	Тип точки (стан речовини)	T_{90} , К	t_{90} , °С
1	He	$P_{н.с.}$	від 3 до 5	від -270,15 до -268,15
2	p-H ₂	ПТ	13,8033	-259,3467
3	p-H ₂ (або He)	$P_{н.с.}$ (або ГТВ)	≈17	≈ -256,15
4	p-H ₂ (або He)	$P_{н.с.}$ (або ГТВ)	≈20,3	≈ -252,85
5	Ne	ПТ	24,5561	-248,5939
6	O ₂	ПТ	54,3584	-218,7916
7	Ar	ПТ	83,8058	-189,3442
8	Hg	ПТ	234,3156	-38,8344
9	H ₂ O	ПТ	273,16	0,01
10	Ga	ТП	302,9146	29,7646
11	In	ТТ	429,7485	156,5985
12	Sn	ТТ	505,078	231,928
13	Zn	ТТ	692,677	419,527
14	Al	ТТ	933,473	660,323
15	Ag	ТТ	1234,93	961,78
16	Au	ТТ	1337,33	1064,18
17	Cu	ТТ	1357,77	1084,62

символ **p-H₂** означає рівноважний склад молекулярних модифікацій орто- і параводню; **ТП** – точка плавлення і **ТТ** – точка тверднення (температура рівноваги рідкої і твердої фаз за тиску 101325 Па); **$P_{н.с.}$** – тиск насиченої пари; **ПТ** – потрійна точка (температура рівноваги між трьома фазами речовини); **ГТВ** – газовий термометр постійного об'єму.

Таблиця 3. Вторинні (постійні) реперні точки МПТШ-90 [3]

№ п/п	Реперная точка	Температура, °С	Відтворюваність, °С
1	Точка кипіння азоту	-195,798	0,002
2	Точка сублімації двоокису вуглецю	-78.464	0,003

3	Точка плавлення евтектики Ga/20.5%In	15,650	0,001
4	Точка плавлення евтектики Ga/8%Sn	20,476	0,002
5	Точка затвердіння натрію	97,794	0,005
6	Точка кипіння води	99,974	0,001
7	Точка затвердіння бензойної кислоти	122,352	0,007
8	Точка затвердіння вісмуті	271,402	0,001
9	Точка затвердіння кадмію	321,069	0,001
10	Точка затвердіння свинцю	327,462	0,001
11	Точка кипіння сірки	444,614	0,002
12	Точка затвердіння сурми	630,628	0,001
13	Точка плавлення евтектики Cu/71.9%Ag	779.63	0,05
14	Точка кипіння натрію	882,940	0,005
15	Точка затвердіння нікелю	1455	1
16	Точка затвердіння кобальту	1495	3
17	Точка затвердіння паладію	1554,8	0,1
18	Точка затвердіння платини	1768,2	0,4
19	Точка затвердіння родію	1963	3
20	Точка плавлення оксиду алюмінію	2053	2
21	Точка затвердіння іридію	2446	6
22	Точка плавлення молібдену	2622	4
23	Точка плавлення вольфраму	3414	7

Положенням про МПТШ-90 встановлено таке визначення цієї шкали:

– у діапазоні від 0,65 до 5,0 К температуру T_{90} визначено залежністю тиску p насиченої пара ізотопів гелію ^3He і ^4He від

температури ($T_{90} = A_0 + \sum_{i=1}^9 A_i \left(\frac{\ln p - B}{C} \right)^i$, A_0, A_i, B, C – коефіцієнти);

– у діапазоні від 3,0 К до потрійної точки неону (24,5561 К) T_{90} визначають гелієвим газовим термометром градуйованим у трьох реперних точках, та відповідно встановленими інтерполяційними формулами;

– у діапазоні від потрійної точки рівноважного водню (13,8033 К) до точки тверднення срібла (961,78 °С) T_{90} визначають за допомогою платинових термометрів опору, які градуйовано у певних наборах основних реперних точок, із застосуванням установлених інтерполяційних формул;

– вище $T=961,78$ °С температуру T_{90} визначають відповідно до закону випромінювання Планка за допомогою однієї з трьох реперних точок: тверднення срібла, золота або міді.

В Україні принципи побудови температурних шкал та методи їх здійснення регламентує Держстандарт ДСТУ 4017-2001 «Метрологія. Шкали температурні» (2001), в основі якого – положення МКМВ про МПТШ. Вивченням температурних шкал займається галузь прикладної фізики – термометрія (розділ метрології). МПТШ-90 є результатом досліджень у галузі акустичної термометрії, пірометрії (радіаційної термометрії), шумової термометрії тощо. Нині вона – найточніша апроксимація термодинамічної температурної шкали [6].

На даний час визначення одиниці температури, кельвіна, прив'язано до стану конкретної речовини – води, а саме до температури потрійної точки води. Але її властивості залежить від її ізотопного складу атомів молекули води, наявності домішок тощо і тому характеризується істотною невизначеністю. Та вже починаючи з початку 2000-х років внаслідок досліджень у сфері нанотехнологій шість (м, А, кг, с, моль, кд) із семи основних одиниць системи СІ були виражені через фундаментальні фізичні сталі, а первинні еталони часу, електричного опору, напруги і зв'язаних з ними фізичні величини реалізуються на фундаментальних квантових ефектах [7,8, 3(с.74-91)]. Тому на часі питання про можливість реалізації квантового еталона одиниці температури на основі існуючих квантових еталонів і такі дослідження вже ведуться в Україні [9].

Термометри.

Газовий термометр, побудований на основі трохи розрідженого водню, як найбільш близький до ідеального, здатен вимірювати температуру від декількох кельвінів до температур вище 1000 кельвінів. Тому в цьому інтервалі температур у Бюро стандартів користуються газовими термометрами як первинними стандартами (еталонами). Термометричною величиною в них є тиск. Самі термометри громіздкі і складні у використанні. Тому вони служать лише для калібрування вторинних термометрів, які вже використовуються у наукових дослідженнях, промисловості і т. п.

Рідинні термометри є найбільш розповсюдженими серед вторинних термометрів. Їх використання охоплює температурний інтервал від -200 °С до 600 °С. Зокрема, у термометрах на пентані область температур від -200 °С до 20 °С, на етиловому спирті – від -80 °С до 80 °С, на толуолі – від -80 °С до 100 °С, у ртутних – від -30 °С до 600 °С. Підбір речовин пов'язаний з областю їх існування у рідкому стані. Так, ртуть твердне при $t = -38$ °С за нормального атмосферного тиску, а кипить при 557 °С (для вимірювання більш високих температур ртутним термометром над ртуттю повинен знаходитись інертний газ за тиску до 70 атмосфер). Рідинні термометри, розраховані на вимірювання високих температур, мають

товстостінні резервуар і капіляр (при таких температурах виникають високі тиски парів рідини). Недоліком таких термометрів є нерівномірність їх шкал. Це пов'язано з особливостями теплового розширення як рідин, так і матеріалів резервуарів і капілярів, в яких вони знаходяться.

Термометри опору використовують залежність омичного опору провідника від температури. Найбільш широкий діапазон доступних для вимірювання температур мають платинові термометри: від -200 до 1100 °С. Міжнародним комітетом мір і ваги платиновий термометр рекомендовано в якості еталона для відтворення температур в інтервалі (-190–660) °С. Термометр опору із міді має найкращі характеристики в інтервалі (-20–100) °С. Термометри опору придатні також для вимірювання низьких температур (бронзові і графітові термометри). Матеріалом для термометрів опору можуть бути напівпровідники. У них з підвищенням температури опір не росте, а зменшується, а швидкість зміни опору з температурою на порядок величини більша, ніж у металів. Це дозволяє виготовлювати дуже чутливі термометри на напівпровідниках, які називаються термісторами.

Термоелектричні термометри (термопара) – це щільний контакт (спай) двох різних металевих провідників, при якому на вільних кінцях цих провідників виникає різниця потенціалів (для її вимірювання до провідників приєднується мілівольтметр або потенціометр), яка залежить від температури спаю. Зробивши градування цієї залежності, за допомогою *термопари* можна вимірювати температуру у широкому інтервалі її зміни. Наприклад, термопара із платино-платинородія використовується в інтервалі від 0 °С до 1600 °С, а із хромель-алюмеля – (-200–1350) °С, вольфрам-вольфрамгенієва – до 2100 °С.

За дуже високих температур метали плавляться. У цьому випадку за термометричне тіло береться саме тіло, температуру якого треба виміряти, а за термометричну величину – випромінювана тілом електромагнітна енергія. Закони випромінювання добре вивчені і дозволяють по випромінюванню тіла зробити висновок про його температуру. Міжнародний комітет з мір і ваг термодинамічну шкалу вище 1063 °С встановив саме за законами випромінювання. Прилади, за допомогою яких вимірюється енергія випромінювання (отже і відповідна температура), називаються *пірометрами*.

За дуже низьких температур (≈ 1 K) також не вдається застосовувати звичні методи вимірювання температур (тиск стає дуже малим, опір практично не залежить від T). За цих умов також в якості термометричного тіла береться саме тіло, а за термометричну величини – характеристики його властивостей, наприклад магнітних. Задача вимірювання температури тісно змикається з дослідженнями зміни властивостей речовин з температурою.

Розробка термометрів для тих чи інших інтервалів температури та їх калібрування є складною науковою і технічною задачею, для вирішення якої використовуються закони фізики, встановлені експериментально або теоретично у відповідній області температур.

§7. Нерівність Клаузіуса

У оборотному циклі Карно, коефіцієнт корисної дії визначається формулою $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ і він є максимальним із всіх інших можливих циклів з тими ж T_1 і T_2 (це твердження другої – між оборотним і необоротним – і третьої теорем Карно). Напишемо це так:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \geq \frac{Q_1^+ - Q_2^-}{Q_1^+} \rightarrow 1 - \frac{T_2}{T_1} \geq 1 - \frac{Q_2^-}{Q_1^+} \rightarrow \frac{T_2}{T_1} \geq \frac{Q_2^-}{Q_1^+} \rightarrow \frac{Q_1^+}{T_1} \geq \frac{Q_2^-}{T_2},$$

де “ $\geq$ ” – для оборотного циклу, “ $>$ ” – для необоротного циклу. Цю нерівність можна представити наступним чином:

$$\frac{Q_1^+}{T_1} - \frac{Q_2^-}{T_2} \leq 0 \quad \text{або у більш загальному вигляді} \quad \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0}. \quad (13)$$

Нерівність (13) називається *нерівність Клаузіуса*, де Q_1 і Q_2 – кількість теплоти якими система (тепловий двигун) обмінюється з навколишніми тілами (нагрівником і холодильником): якщо одержує, то Q додатне (>0), якщо віддає, то Q від’ємне (<0). Відношення $\frac{Q}{T}$ називається зведена кількість теплоти.

З нерівності (13) випливає важливий висновок:

коли система здійснює цикл, в якому обмінюється теплом з двома тепловими резервуарами *температури яких сталі* (а за цих умов це може бути тільки цикл Карно), то *сума зведених кількостей теплоти дорівнює нулю, якщо цикл оборотний, і менше нуля, якщо цикл необоротний*.

У загальному випадку система може обмінюватись теплом з багатьма тілами (N), T_i і Q_i яких є сталими або можуть змінюватись у процесі здійснення циклу (рис.11). Тоді у 1-му випадку одержується нерівність $\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$, а у другому – весь цикл розбивається на

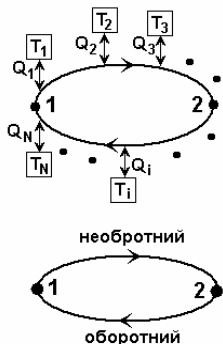


Рис. 11.
Цикл 1-2-1 з обміном
теплом з N тілами.

елементарні ділянки зі своїми квазісталими T_i і δQ_i , зведені теплоти яких додаються:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (14)$$

(інтеграл (14) – це циклічний інтеграл).

Згадаємо формулу для зміни ентропії (ΔS) і те, що вона є функцією стану і тому не змінюється після здійснення циклу, але для *оборотного* процесу на деякій окремій ділянці циклу відношення $\frac{\delta Q}{T} = dS$, тобто

зміні ентропії, тоді як для *необоротного* $\frac{\delta Q}{T} \neq dS$, а деякому іншому значенню. Тому в

циклічному інтегралі (14) виділимо дві частини інтегрування – з необоротними процесами (нехай це буде ділянка 1-2) і з оборотними – (2-1), що дають сумарну зміну ентропії:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \underbrace{\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}}_{\text{необоротн}} + \underbrace{\int_2^1 \frac{\delta Q}{T}}_{\text{оборотний}} = \underbrace{\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}}_{\text{необоротн}} + \Delta S_{21} < 0. \quad (15)$$

У цьому випадку весь інтеграл (нерівність Клаузіуса) буде менше нуля, тому що сумарно цикл є все-таки необоротним. Зауважимо, що для *оборотної* ділянки процесу 2-1 зміна ентропії $\Delta S_{21} = -\Delta S_{12}$ (тобто при зворотному русі (від 1 до 2) *по оборотній ділянці* зміна ентропії буде мати протилежний знак). Оскільки *ентропія є функцією стану*, то рух по будь-якому шляху від точки 1 до точки 2, оборотному чи необоротному, не змінить різниці ентропії ($S_2 - S_1 = \Delta S_{12}$) ($= -\Delta S_{21}$), але у випадку необоротного процесу вона не може вираховуватись як $\delta Q/T$. Враховуючи це, напишемо нерівність (15) по-іншому:

$$\Delta S_{21} < - \underbrace{\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}}_{\text{необорот}} \rightarrow -\Delta S_{12} < - \underbrace{\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}}_{\text{необорот}} \rightarrow \Delta S_{12} > \underbrace{\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}}_{\text{необорот}} \Rightarrow S_2 - S_1 \geq \underbrace{\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}}_{\text{необорот}}.$$

В останньому виразі – рівність, коли процес 1-2 є оборотним, і більше, коли він є необоротним.

Для ізолюваної системи (обміну теплом з навколишніми тілами немає) $\delta Q = 0$ і тоді $S_2 - S_1 \geq 0$. (16)

Отже: *в ізолюваній системі ентропія може тільки зростати (якщо в ній протікають необоротні процеси) або залишатись незмінною (при оборотних процесах), зменшуватись ентропія ізолюваної системи не може.*

Останнє твердження ґрунтується на II принципі термодинаміки і, відповідно, теоремах Карно, тому воно є ще одним формулюванням другого принципу термодинаміки.

Адіабатична *нерівноважна* система, тобто система, яка не може обмінюватися теплом із навколишнім середовищем, еволюціонує з часом, переходячи із одного стану в інший, доки не досягне рівноважного стану (адже тоді всі параметри системи стануть однаковими в усіх точках системи: наприклад, для газу – це p , V , T). Другий принцип термодинаміки стверджує, що при такій еволюції значення ентропії може лише зростати: $\delta S > 0$. У рівноважному стані ентропія має максимальне значення. Якщо термодинамічна система може обмінюватися теплом з навколишнім середовищем, то $TdS \geq \delta Q$, причому рівність досягається тільки для рівноважного процесу.

Виходячи із статистичної інтерпретації термодинаміки, закон зростання ентропії відповідає переходу системи із менш імовірного стану в більш імовірний, тобто із макроскопічного стану, якому відповідає менша кількість мікроскопічних станів, у макростан, якому відповідає більша кількість мікроскопічних станів, тобто – термодинамічна система прагне перейти від більш упорядкованого стану до стану із більшим безпорядком. У результаті виникла ідея теплової смерті – встановлення повністю неупорядкованого рівноважного стану, коли всі перехідні процеси завершаться. Але у природі ми часто спостерігаємо перемогу порядку над безпорядком, свідченням чого є, наприклад, життя. Однак закон незменшення ентропії не є справедливим для не ізолюованих (відкритих) термодинамічних систем у станах далеких від рівноваги. У таких системах можливий *негативний притік ентропії* (її зменшення), тому стають дозволеними процеси самоорганізації – виникнення складних впорядкованих структур. Такі процеси вивчає синергетика [10].

§8. Кількість теплоти і робота газу з врахуванням ентропії

Для оборотного процесу елементарна зміна ентропії визначається відношенням $dS = \frac{\delta Q}{T}$, яке також є визначенням зміни ентропії оборотних процесів. Для необоротних процесів $dS > \frac{\delta Q}{T}$. Відповідно цьому запишемо формулу для кількості теплоти, з якою обмінюються між собою тіла:

$$\delta Q \leq T dS. \quad (17)$$

З (17) випливає розуміння, що (поняття) кількість теплоти – це не зовсім енергетичне поняття, оскільки включає в себе ще й ентропію, яка визначається (характеризується) кількістю мікростанів, що може набувати термодинамічна система (згадайте формулу Больцмана для ентропії). Тому фізична величина Q не є чисто енергія – а *специфічна енергія* (що більш чітко проявляється, наприклад, у процесі фазових переходів в речовині: випаровування, плавлення, кристалізація).

З врахуванням (17) визначимо роботу газу (A) в результаті ізотермічного розширення (оборотний процес):

$$\delta Q = dU + \delta A \rightarrow \underline{\delta A} = \delta Q - dU = TdS - dU = d(TS) - dU = \underline{d(TS - U)} = \underline{-dF}.$$

Функція $F = U - TS$ є *функцією стану* і називається *вільною енергією*.

Робота системи (газу) над зовнішніми тілами дорівнює зменшенню вільної енергії F .

Вільна енергія F представляє собою ту частину внутрішньої енергії U , яка в результаті оборотного ізотермічного процесу перетворюється в роботу. Так як при $T = \text{const}$ внутрішня енергія не змінюється, $\Delta U = 0$, а газ, виконуючи роботу, її має зменшувати, то саме ця витрачена енергія і поповнюється надходженням зовнішньої енергії $\Delta Q = T\Delta S$. Величина $\underline{TS = U - F}$ називається *зв'язана енергія*. Також відмітимо наступне:

для ізотермічних процесів

$$A_{12} = F_2 - F_1 = \Delta F - \text{коли він оборотний,}$$

$$A_{12} < F_2 - F_1 < \Delta F - \text{коли він необоротний,}$$

зміна F вказує на найбільше значення роботи, яку може виконати система при ізотермічному процесі;

для адіабатичних процесів, оборотного і необоротного,

$$A_{12} = U_2 - U_1 = \Delta U.$$

§9. Теорема Нернста (третій принцип термодинаміки)

Якщо абсолютна температура прямує до нуля, ентропія теж прямує до нуля $S=0$ при $T=0$ (для хімічно-впорядкованих систем):

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (18)$$

Нульове значення має також теплоємність. Тоді, оскільки $\delta Q = C dT$, для оборотних процесів можна визначити *абсолютне значення* ентропії за певної температури (а не зміну ентропії), якщо відома залежність теплоємності від температури:

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C(T)}{T} dT. \quad (19)$$

Твердження Нернста не може бути виведеним з попередніх двох принципів термодинаміки і тому іноді його називають третім принципом. Він був висловлений В. Г. Нернстом (1864-1941 рр) у 1906 році. Крім твердження про те, що при наближенні до 0 К ентропія прагне до деякого фіксованого (цілком певного) обмеження, цей принцип також стверджує, що всі процеси за температури 0 К, які переводять систему з одного рівноважного стану в інший рівноважний стан, відбуваються без зміни ентропії. З цього випливає, що ентропія при 0 К не залежить від значень параметрів, які характеризують стан системи (об'єм, тиск, інші).

Числове значення ентропії при 0 К не фіксовано, але його зручно прийняти рівним 0. Тому визначена таким чином ентропія називається абсолютною, що і зазначено формулою (19).

З принципу Нернста випливає, що температура 0 К не може бути досягнута шляхом скінченного числа операцій, можна тільки як завгодно близько підійти до цього значення. Тому іноді третій принцип термодинаміки формулюється у вигляді твердження про *недосяжність 0 К шляхом скінченного числа операцій (процесів охолодження)*.

Наслідком принципу Нернста є й те, що теплоємності C_p і C_V тіл при 0 К дорівнюють нулю. Щоб у цьому переконатися напишемо вираз $C = \delta Q / dT$, використовуючи формулу $\delta Q = T dS$, у вигляді

$$C = T \frac{dS}{dT} = \frac{dS}{d \ln T}, \quad (20)$$

де під C можна розуміти або C_V або C_p і відповідно до цього похідні беруться з $V = \text{const}$ або $p = \text{const}$. Оскільки при $T \rightarrow 0$ К $\ln T \rightarrow -\infty$, а S

наближається до певного значення $S=\text{const}$, з (17) випливає, що $C_V=0$ і $C_P=0$ при $T=0$ К. $\left\{ C_V = \frac{dU}{dT} = T \frac{dS_V}{dT} = T \frac{0}{dT} = 0; \quad C_P = \frac{dH}{dT} = \frac{dS_P}{dT} = 0 \right\}$

Крім того, беручи до уваги співвідношення Максвелла (див. §10 формули 22) $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, $-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, одержується, що коли T наближається до 0 К, а S – до константи, то їх ліві частини $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$ і $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$, тобто тиск і об'єм при $T=0$ К перестають залежати від температури і тому при наближенні до 0 К термічний коефіцієнт тиску і коефіцієнт теплового розширення теж прагнуть до нуля.

§10. Термодинамічні функції стану і стійкість термодинамічної системи

У попередніх Темах було введено ряд функцій (їх ще називають термодинамічні потенціали), які визначали стан термодинамічної системи, тобто їх повні диференціали визначалися тільки значеннями початкової і кінцевої точок їх зміни у процесі (шляху) переходу від одного стану до іншого, без врахування характеристик поточних проміжкових станів. Це були наступні термодинамічні функції.

1. Внутрішня енергія U : $U = \int C_V dT = C_V(T_2 - T_1)$.
2. Ентропія: $S = \int \frac{\delta Q}{T} = C_V \cdot \ln T + \nu R \cdot \ln V$ (для оборотних процесів).
3. Ентальпія: $H = U + pV$ (для процесів, що проходять при сталому тиску ($p=\text{const}$)).
4. Вільна енергія: $F = U - TS$ (та частина внутрішньої енергії системи, яка у процесах при $T=\text{const}$ повністю витрачається на роботу).
5. Термодинамічний потенціал Гібса:

$$G = U + pV - TS = H - TS = F + pV.$$

Функція Гібса визначається формулами I принципу термодинаміки ($Q=U+A$ або $\delta Q=dU+\delta A$ або $dU+pdV-dQ=0$) і ентропії для оборотного процесу ($dS=\delta Q/T$ або $\delta Q=TdS$). Їх поєднання у випадку $(p,T)=\text{const}$ приводить до рівності

$$d(TS) = d(U+pV) \text{ або } d(U+pV-TS) = 0, \text{ тобто } dG=0 \text{ або } G=\text{const}.$$

Отже, в *оборотних* процесах, які проходять при $(p,T)=\text{const}$ функція стану Гібса не змінюється (при цьому вона залежить від 2-х змінних – p,T , а значення V і S є її параметрами). Для *необоротного* процесу $\delta Q < TdS$, а диференціальний запис потенціалу Гібса набуває вигляду (рівність – для оборотних процесів):

$$dG = dU + pdV - TdS \leq 0 \quad \text{або} \quad dG = \delta Q - TdS \leq 0.$$

Відмітимо наступне: написані вище *вирази 1 і 2* (ТД-функції стану U і S) є вірними тільки для опису процесів, що протікають у ідеальному газі, тоді як вирази для наступних трьох функцій – застосовні і для опису процесів у інших ТД системах.

Напишемо для *оборотних* процесів диференціальні вирази, перерахованих функцій стану.

$$dS = \delta Q/T;$$

$$dU = \delta Q - \delta A = TdS - pdV;$$

{тому І принцип термодинаміки можна записати як $dU + pdV = TdS$ }

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp;$$

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT;$$

$$dG = dU + d(pV) - d(TS) = \underline{dU + pdV} + Vdp - \underline{TdS} - SdT = Vdp - SdT.$$

Якщо процес *необоротний*, то для цих функцій стану отримуюмо наступні диференціальні нерівності:

$$1) dS > \delta Q/T;$$

$$2) dU = \delta Q - \delta A < TdS - pdV; \quad \{ \text{адже } TdS > \delta Q \}$$

$$3) dH = \underline{dU + pdV} + Vdp < TdS + Vdp; \quad \{ dU + pdV = \delta Q < TdS \}$$

$$4) dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT < 0;$$

{з попереднього видно, що $dU - TdS < 0$ }

$$5) dG = dU + pdV - TdS + (Vdp - SdT) = (Vdp - SdT) < 0.$$

{тому, що $dU + pdV - TdS < 0$ }

Ці нерівності дають можливість визначити критерії стійкості термодинамічної системи, коли вона (наприклад, ідеальний або реальний газ) здійснює деякий необоротний процес за певних умов.

1) Нехай газ здійснює адіабатичний процес – $\delta Q = 0$: $TdS > 0$, $dS > 0$, тобто можуть проходити тільки ті процеси, що відбуваються зі збільшенням S , отже, стійким є стан з максимальною ентропією $S_{\text{макс}}$.

2) Нехай газ змінює свій стан за умов $(V,S) = \text{const}$ (тобто $dV=0$, $dS=0$), тоді зміна внутрішньої енергії $dU < 0$ – можуть проходити

тільки процеси із зменшенням U , стійким буде стан при досягненні системою $U_{\min}$ – мінімально можливою для неї внутрішньої енергії;

3) $(p, S) = \text{const}$ (тобто $dp=0$, $dS=0$): $d(U+pV) = dH < 0$ – такі процеси проходять зі зменшенням ентальпії, а стійким є стан з $H_{\min}$;

4) $(T, V) = \text{const}$ (тобто $dT=0$, $dV=0$): $d(U-TS) = dF < 0$ – стійким стає стан, коли досягнута мінімальна вільна енергія.

5) $(p, T) = \text{const}$ ($dp=0$, $dT=0$): $dG = d(U+pV-TS) < 0$ – стійким стає стан при досягненні мінімального значення потенціалу Гібса.

Зауважимо, що у випадку *оборотних процесів*, що відбуваються за визначеними для кожної з функцій стану сталими параметрами, її значення не змінюється при зміні інших параметрів, які не входять у зазначену пару.

Принцип Ле Шательє-Брауна: якщо на систему, що перебуває у стійкій термодинамічній рівновазі, діють зовнішні фактори, які намагаються вивести її з цього стану, то в системі виникають процеси, що прагнуть знищити зміни, викликані зовнішніми діями { француз Анрі Луї Ле Шательє у 1884 році і у більш розширеному формулюванні німець Карл Фердинанд Браун (1887 рік) }

В теорії математичного аналізу доводиться, якщо існує деяка функція $F(x, y)$, а її нескінченно малий приріст dF є повним диференціалом і записується у вигляді формули $dF = Pdx + Qdy$, де P і Q – відомі функції від незалежних змінних (x, y) , то з визначення і властивостей повного диференціалу випливає, що

$$P = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y, \quad Q = \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x, \quad \text{а} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y, \quad (21a)$$

оскільки змішана похідна від порядку диференціювання не залежить:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \quad (21b)$$

Ще однією властивістю нескінченно малих величин, що являються

повними диференціалами, є те, що інтеграл від них $\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} (Pdx + Qdy)$ між

двома будь-якими точками (x_1, y_1) і (x_2, y_2) залежить від положення початкової і кінцевої точок, але не залежить від шляху, що з'єднує ці

точки, тобто $\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} (Pdx + Qdy) = \int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} dF = F(x_2, y_2) - F(x_1, y_1)$. І якщо змінні

(x, y) визначають стан деякої системи, то кажуть, що функція F являється функцією стану, тобто функцією, яка у заданому стані системи має цілком визначене значення, незалежне від того, яким шляхом чи способом система у цей стан приведена. Функції стану є його найважливішими характеристиками.

Термодинамічні функції стану являються такими функціями, а записані вище диференціали – повними диференціалами. Кожна з цих функцій U , H , F , G може бути представлена як функція будь-яких двох незалежних змінних із четвірки p , V , T , S :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV; & TdS &= dU + pdV; & dH &= TdS + Vdp; \\ dF &= -pdV - SdT; & dG &= Vdp - SdT. \end{aligned}$$

Використовуючи властивості повного диференціалу (20), знаходять наступні частинні похідні:

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, & -p &= \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, & \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \\ T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, & V &= \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S, & \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p, \\ -S &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, & -p &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, & \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \\ -S &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, & V &= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, & - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \end{aligned} \quad (22)$$

Чотири рівності між похідними називаються *співвідношеннями Максвелла* [11]. Ці формули і співвідношення дозволяють визначити (обчислити) параметри термодинамічних функцій стану.

Виведемо, наприклад, вираз для різниці теплоємностей C_p та C_V довільної ТД-системи. За означенням теплоємності:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{T \delta S}{\delta T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \left(\frac{T \delta S}{\delta T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (23)$$

Отже, після ділення (23) на T та наступного віднімання напишемо:

$$\frac{C_p}{T} - \frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (24)$$

Далі нам знадобляться записи повних диференціалів ентропії як функцій (p, T) та (V, T) :

$$dS(p, T) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (25); \quad dS(V, T) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (26)$$

Для того щоб прирівняти ці диференціали необхідно знову перейти до однакової пари змінних. Візьмемо, наприклад, V і T . Щоб виконати такий перехід запишемо диференціал dp у цих змінних:

$$dp(V, T) = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT. \quad (27)$$

А тепер підставимо (27) у вираз (25):

$$dS(p(V, T), T) = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \quad (28)$$

тут вирази біля dT згруповані в дужках.

Тепер ми можемо прирівняти диференціали dS , що задані виразами (26) та (28), оскільки вони записані в однакових змінних. При цьому вирази біля відповідних приростів аргументів (в нашому випадку це dV і dT) мають співпадати:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (29) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (30)$$

Для подальших перетворень нам знадобляться співвідношення (22),

$$\text{а саме} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{а}) \quad \text{та} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (\text{б}), \quad (31)$$

підставивши (а) у (29) та (б) у (30) відповідно одержимо:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V; \quad (32)$$

$$- \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (33)$$

Як видно з (32), різниця похідних від ентропії по температурі при сталих тиску або об'єму, яка входить у вираз (24), тепер може бути записана наступним чином:

$$\frac{C_p}{T} - \frac{C_v}{T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (34)$$

Фактично, вираз (34), після множення на T дає шукану різницю теплоємностей, однак, з огляду на необхідність шукати похідні від записаних по різному функцій стану у правій частині він є незручним. Ситуацію можна покращити, якщо скористатися виразом (33) для заміни похідної від об'єму у (34):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{(\partial p / \partial T)_V}{(\partial p / \partial V)_T}. \quad (35)$$

Отже, множення на T та підстановка (35) у (34) дозволяє знайти остаточний загальний вираз для різниці теплоємностей:

$$C_p - C_V = -\frac{(\partial p / \partial T)_V^2}{(\partial p / \partial V)_T}. \quad (36)$$

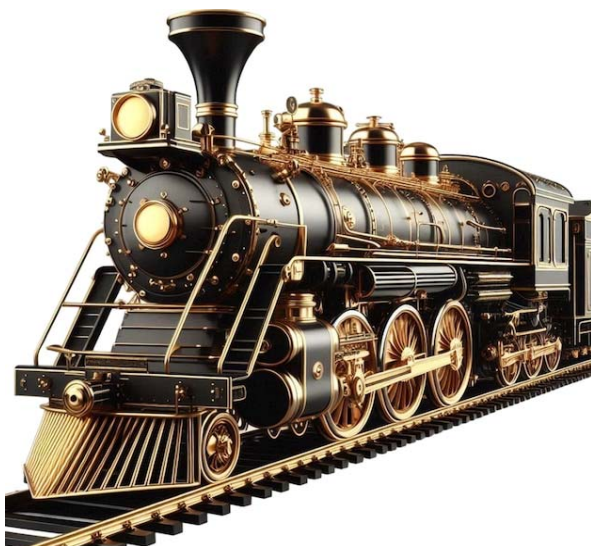
Знаючи рівняння стану $p(V, T)$ розглядуваної системи, можна легко обчислити різницю теплоємностей при сталому тиску та сталому об'ємі. Зокрема, розглядаючи ідеальний газ (рівняння Менделєєва-Клапейрона) $p = \frac{\nu R T}{V}$, знаходимо похідні:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\nu R}{V}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\nu R T}{V^2} \quad (37)$$

і підставляючи (37) в (36) одержуємо вже відоме рівняння Майєра:

$$C_p - C_V = -T \frac{(\nu R / V)^2}{(-\nu R T / V^2)} = \nu R \quad (38)$$

1. Автор: Ali@gwc.org.uk - Власна робота, CC BY-SA 2.5, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=369907>).
2. Матеріали з Інтернет-ресурсу Вікіпедія.
<https://younglibzp.com.ua/vilyam-tomson-lord-kelvin-do-195-richchya-vid-dnya-narodzhennya-vidatnogo-fizika-odnogo-z-osnovopolozhnikiv-termodinamiki/> .
3. Жихарев В.М., Павлишин Р.Є. Основи метрології та стандартизації. цикл лекційних та практичних занять. Навчально-методичний посібник. – Ужгород: ТОВ «Рік-У», 2020. – 280 с.
4. ДСТУ 4017-2001 Метрологія. Шкали температурні (видання офіційне). Київ. Держстандарт України. 2001.
5. А. М. Негрійко. Міжнародна практична температурна шкала. Енциклопедія Сучасної України (2018) ISBN 966-02-2074-X. .
6. А.М. Негрійко: http://esu.com.ua/search_articles.php?id=67466
Н. Preston-Thomas. The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) // Metrologia. 1990. Vol. 27; Кунець І., Микитин І. Аналітичний огляд реперних точок температури // Вимірювал. техніка та метрологія: Зб. наук. праць. Л., 2015.)
7. Забезпечення єдності електрорадіовимірювань: підручник / Ю.Ф. Павленко, І.П. Захаров, С.І. Кондрашов, В.К. Гусельников; за ред. Ю.Ф. Павленка. – Харків: вид-во «Підручник НТУ «ХПІ», 2014. – 236 с.
ISBN 978-617-687-009-8.
8. П.І. Несажмаков, Ю.Ф. Павленко, Н.М. Маслова // Реформа SI та перебудова системи еталонів електричних одиниць // *Український метрологічний журнал*, 2013, № 1 с.3-13.
9. Стадник Б.І, Яцишин С.П. Подальший розвиток підходів кельвіна у створенні абсолютної шкали температур. Термоелектрика №1, 2017 с.91-102. (ISSN 1726-7714).
10. Федорченко А.М. Теоретична фізика. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика. Т.2. / Київ: Вища школа, 1993. – 415 с.
11. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учеб. пособие для вузов / М.: Высшая школа, 1981. – 400 с.; с.186-189.



РОЗДІЛ 2. Термодинаміка реального газу

Тема 5. Термодинаміка реального газу Ван-дер-Ваальса

Природа сил Ван-дер-Ваальса. Потенціал міжмолекулярної взаємодії Леоннарда-Джонса. Рівняння Ван-дер-Ваальса та його аналіз. Ізотерми реальних газів. Критичний стан. Внутрішня енергія і теплоємність. Процеси в реальних газах та зміна ентропії.

§1. Сили Ван-дер-Ваальса

Молекулярно кінетична теорія газу, газові закони і процеси, що відбуваються у газах при зміні їх макроскопічних параметрів (P , V , T), ряд властивостей газового середовища (наприклад, дифузія, в'язкість) добре описуються у моделі ідеального газу, яка ґрунтується на представленні молекул газового середовища у вигляді сукупності точкових кульок (що практично не займають об'єм, маючи реальну масу), взаємодія яких у результаті хаотичного руху відбувається тільки при пружних зіткненнях. На відстані одна від одної такі молекули між собою не взаємодіють. Властивості такого газу добре описуються рівнянням Клапейрона-Менделєєва

$$pV = \nu RT, \quad \nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A}, \quad (1)$$

де ν – кількість моль, m і μ – маса і молярна маса газу, N – число молекул в об'ємі V , N_A – число Авогадро (число молекул в 1 молі).

Наближення моделі ідеального газу виконується в області не дуже високих тисків. Так, навіть за атмосферного тиску повітря, середній діаметр молекул якого $d \approx 3 \cdot 10^{-10}$ м, а їх кількість в 1 м^3 дорівнює $n_l \approx 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ (називається числом Лошмідта), сумарний їх об'єм становить $\pi d^3 \cdot n_l / 6 \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 = 400 \text{ см}^3$ (кубик зі стороною $\approx 7,5$ см). Це значно менше вільного об'єму, в якому можуть рухатись молекули (1 м^3). Але якщо тиск підняти до 2000 атмосфер, власний об'єм молекул становитиме $\approx 0,8 \text{ м}^3$ і для їх вільного руху вже практично немає місця.

У реальному газі з реальними молекулами при порівняно великих відстанях (декілька діаметрів молекул) між ними діють сили притягання, що називаються силами Ван-дер-Ваальса (на відстанях $< d$ переважними є сили відштовхування, які мають вже інші характеристики). Вони виникають внаслідок того, що при невеликому зміщенні від'ємних і додатних зарядів у нейтральній молекулі вона перестав

бути нейтральною в електричному відношенні, перетворюючись у диполь, тобто сукупність різноіменних, однакових за абсолютним значенням зарядів, розташованих на близькій відстані один від одного (рис.1а). В окремій ізольованій молекулі таке зміщення положення центру від'ємних зарядів молекулярних електронів відносно центра додатних зарядів ядер атомів відбувається тимчасово внаслідок обертання електронів навколо ядер атомів. Але при наближенні таких двох тимчасових диполів вони взаємно орієнтуються протилежними знаками, фіксуючи свої дипольні орієнтації (рис.1б). Такі взаємно поляризовані молекули притягують одна одну.

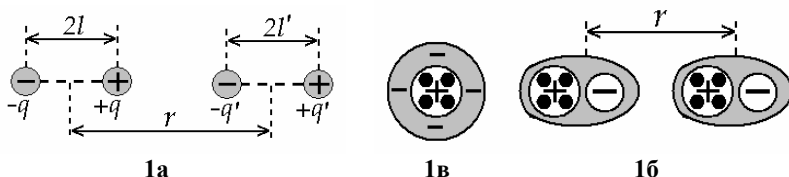


Рис. 1. Виникнення сил міжмолекулярного притягання Ван-дер-Ваальса: розташування дипольних молекул (1а) і молекул із взаємно наведеними диполями (1б) у процесі їх наближення. У центрі рисунку (1в) показана ізольована молекула без зміщення центра її сукупних додатних зарядів ядер (чорні точки) відносно центра сукупних від'ємних зарядів електронів.

Існують молекули, що мають постійний дипольний момент, такі молекули називаються полярними. При наближенні одна до одної вони розгортаються одна до одної різноіменними зарядами. У цьому випадку сумарна сила притягання між зарядами диполя буде більшою, ніж сумарна сила відштовхування. Тому полярні молекули притягаються, а такі сили називаються дипольно-орієнтованими.

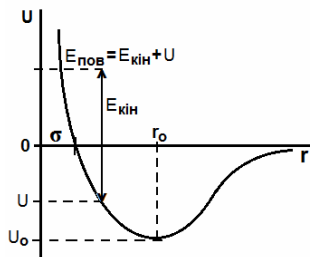


Рис. 2. Потенціальна енергія міжмолекулярної взаємодії.

Потенціал міжмолекулярної взаємодії.

Між молекулами на малих відстанях діють сили відштовхування. Це є вираженням того факту, що молекула займає деяку область простору і заважає іншим молекулам потрапити у цей простір. Ці сили проявляються у дуже малій області,

порядку розмірів молекули. Характер зміни потенціальної енергії взаємодії в залежності від відстані r між молекулами показаний на рис.2. Якщо r більше r_0 , між молекулами діють сили притягання, якщо $r < r_0$ – сили відштовхування. Зазвичай функція $U(r)$ апроксимується формулою вигляду $U(r) = a_1/r^{n_1} - a_2/r^{n_2}$, в якій постійні a_1, a_2, n_1, n_2 підбираються з вимог найкращої апроксимації до реального потенціалу взаємодії. Як показали дослідження, у більшості випадків хорошим наближення є $n_1=12, n_2=6$ з уточненням a_1 і a_2 для атомів конкретного газу. Одержаний при цьому потенціал записується у вигляді

$$U(r) = 4U_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

і називається потенціалом Леннарда-Джонса (Джон Едвард Леннард-Джонс, англ. *John Edward Lennard-Jones*; 1894-1954рр; англійський фізик і хімік-теоретик запропонував його у 1924 році [1]). Зміст величин σ і U_0 є зрозумілим з рис.2. Перший доданок відповідає силі відштовхування, другий – силі притягання.

Залежність сил Ван-дер-Ваальса від відстані r між двома молекулами можна оцінити наступним чином. З рисунку 1 видно, що сили взаємодії спрямовані вздовж лінії з'єднання двох молекул. Напруженість електричного поля, створеного двома розділеними на відстань $2l$ різнойменними зарядами $(+q$ і $-q)$, на відстані r від центра молекули дорівнює

$$E(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q}{(r-l)^2} - \frac{q}{(r+l)^2} \right) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r^2} \left(\frac{1}{(1-l/r)^2} - \frac{1}{(1+l/r)^2} \right). \quad (3)$$

Оскільки $r \ll l$ можна прийняти, що дробі $\frac{1}{(1 \pm l/r)^2} \approx 1 \pm \frac{2l}{r}$, тоді (3)

приймає вигляд $E(r) = \frac{ql}{\pi\epsilon_0 r^3} \sim \frac{1}{r^3}$. Тепер обчислимо силу, з якою це

поле діє на поляризовану молекулу. Відомо, що для точкового заряду сила $F(r) = qE(r)$, тому $F(r) = [(q'E(r+l') - q'E(r-l')) =$

$$\frac{qq'l}{\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{(r+l')^3} - \frac{1}{(r-l')^3} \right) = \frac{qq'l}{\pi\epsilon_0 r^3} \left(\frac{1}{(r+l'/r)^3} - \frac{1}{(r-l'/r)^3} \right).$$

Знову, використавши наближення $\frac{1}{(1 \pm l'/r)^3} \approx 1 \pm \frac{3l'}{r}$, отримується така

формула сили

$$F(r) = -\frac{6qlq'l'}{\pi\epsilon_0 r^4}. \quad (4)$$

Наведена поляризація атома (відстань розділення в ньому різнойменних зарядів l') залежить від напруженості поля E , в яке атом попадає. Приймаючи, що поляризація пропорційна E , необхідно у (4) покласти $l' \sim E \sim 1/r^3$ і тоді для сили притягання отримується залежність $F(r) \sim \frac{1}{r^7}$ – сила Ван-дер-Ваальса швидко змінюється з відстанню. А так як зміна потенціальної енергії дорівнює роботі по переміщенню заряду ($dU = A = Fdr$), то потенціальна енергія $U(r) \sim \frac{1}{r^6}$.

Сили Ван-дер-Ваальса виникають за відсутності обміну зарядом між атомами або молекулами під час їх взаємодії, тобто між нейтральними частинками, і тому, у порівнянні з силами іонної взаємодії, вони є дуже слабкими. Певну середину між цими крайніми силами мають сили ковалентного зв'язку, які виникають, коли між атомами відбувається частковий обмін зарядом.

§2. Рівняння Ван-дер-Ваальса

Наявність у реальному газі міжмолекулярних сил притягання спричинює те, що тиск його на стінки посудини та на відповідні датчики та сенсори тиску є меншим, ніж це створював би ідеальний газ. Це відбувається тому, що притягання між молекулами зменшує швидкість, отже, імпульс $K = m_0 v$ під час їх безпосередніх зіткнень з стінкою посудини, датчика, сенсора, значення якого є статистично усереднене разом зі швидкістю і фіксується як тиск газу

$$p = \frac{1}{3} n m_0 v^2 = \frac{1}{3} n \cdot \overline{Kv} \quad \text{або} \quad p = \frac{1}{3} n \frac{K^2}{m_0}. \quad (5)$$

Отже, щоб описати поведінку реального газу, необхідно врахувати, по-перше, лише той об'єм, де можуть рухатися молекули, по-друге, наявність додаткового (скажімо так: міжмолекулярного) тиску у газі, обумовленого притяганням між молекулами (чого немає між молекулами ідеального газу). Як базове для конструкції рівняння реального газу було застосоване рівняння Клапейрона-Менделєєва, як таке, що достатньо добре описувало експериментальні дані багатьох не зовсім ідеальних газів. У більшості випадків модифікація цього рівняння стосувалася введенням поправок до об'єму і тиску. Відомо

декілька рівнянь для опису властивостей тих чи інших реальних газів, що були опубліковані ще у 1890-1910 роках (пізніше були запропоновані інші подібні рівняння – див., наприклад [2]):

$$\text{рівняння Ван-дер-Ваальса} - (p + v^2 \frac{a}{V^2}) \cdot (V - vb) = vRT$$

$$\text{рівняння Берто} - (p + v^2 \frac{a}{TV^2}) \cdot (V - vb) = vRT$$

$$\text{рівняння Клаузіуса} - (p + \frac{v^2 a}{T(V+C)^2}) \cdot (V - vb) = vRT$$

$$\text{рівняння Дитерічі-1} - p \cdot \exp(\frac{v \cdot a}{RTV}) \cdot (V - vb) = vRT$$

$$\text{рівняння Дитерічі-2} - (p + v^{\frac{5}{3}} \frac{a}{V^{\frac{5}{3}}}) \cdot (V - vb) = vRT$$

рівняння Камерлінг-Оннеса (віріальне рівняння) – $pV = vRT + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots$, параметри A, B, C – називаються віріальні коефіцієнти і їх підбором та чисельною варіацією (що дозволяють зараз швидко робити сучасні комп'ютери) можна найбільш точно описати ізотерми і інші параметри реального газу. Але у загальному випадку ці коефіцієнти є функціями температури, які попередньо необхідно знайти, і це обмежує застосування цього рівняння.

Найбільше застосування одержало рівняння Ван-дер-ваальса, запропоноване ним у 1873 році (Йоганнес Дідерік ван дер Вальс, *Johannes Diderik van der Waals*, 1837-1923pp, нідерландський фізик-теоретик), яке тут напишемо з усіма змінними:

$$(p + (\frac{m}{\mu})^2 \frac{a}{V^2}) \cdot (V - \frac{m}{\mu} b) = \frac{m}{\mu} RT. \quad (6)$$

Доданок vb – це сумарний об'єм зайнятий $N = \nu N_A$ молекулами-кульками, $(V - vb)$ – об'єм, вільний для руху молекул, p – тиск, що чиниться на газ ззовні (дорівнює тиску газу на стінки посудини), доданок $v^2 a / V^2$ визначає додатковий тиск p' , який виникає внаслідок ефекту взаємного протягання молекул, зменшуючи імпульс mv молекули при ударі її у поверхню посудини (молекули взаємно притягуються і цим як би збільшують тиск всередині газу до значення $p_{\text{виміряне}} + p'$; іншими словами, через взаємне притягання між молекулами, газ якби стискується – зменшує свій об'єм – більшим тиском, ніж тиск p , що діє на газ стінками посудини, в якій він

знаходиться). Помітна дія молекул одна на одну здійснюється у межах невеликих відстаней – *радіуса молекулярної дії*. ($R_{м.д.}$). Якщо всередині газу провести уявну площину, то два шари газу товщиною $R_{м.д.}$ з обох сторін цієї площини будуть притягатися з силою, пропорційною числу молекул у кожному з шарів, тобто $F \sim N^2$ (праві притягують шар лівих молекул, а ті притягують шар правих – тому N^2). Кількість молекул у такому шарі $N \sim n \sim \frac{1}{V}$, от і виходить, що

$$p = \frac{F}{S} \sim \frac{1}{V^2} \quad (\text{і так у всі газових парах таких шарів товщиною } 2R_{м.д.}),$$

чим можна пояснити введення поправки до тиску у вигляді $\frac{v^2 a}{V^2}$.

Поправки Ван-дер-Ваальса a та b визначаються експериментально і віднесені до одного моля конкретного реального газу (наприклад, для 1 моля азоту $a = 0,133 \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2$, $b = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$). Зауважимо,

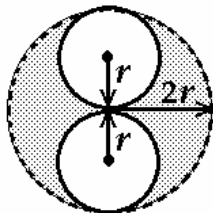


Рис. 3.
Сфера зіткнення
2-х молекул

що значення b не є сумою об'ємів одного моля окремих молекул. При зіткненні 2-х молекул потрапити в цей же момент у зайнятий ними об'єм третій молекулі (зіткнення зразу трьох) є подія дуже мало ймовірна. Таким зайнятим для "третіх" молекул об'ємом є сфера $V_{\text{зайняте}} = \frac{4}{3} \pi (2r_1)^3 = 8V_1$, в якій у даний момент часу містяться 2 молекули (рис.3). Отже, на одну (кожну) молекулу приходится об'єм $4V_1$ – зчетверений об'єм одної молекули, який для 1

моля молекул N_A фігурує як поправка b .

Вище було відмічено, якщо тиск підняти до значень більше 1000 атмосфер, то власний об'єм молекул вже почне наближатися до об'єму посудини з газом і для їх вільного руху вже стає мало місця. Це також приводить до того, що за однакового тиску ідеального і реального газів, об'єм реального газу повинен бути більшим. У таблиці 1 наведені дані експерименту, коли азот без зміни маси з початкового стану $V=1 \text{ дм}^3$ і $p=1 \text{ атм}$ стискували зменшенням його об'єму при $T=\text{const}$. Видно, що за тиску 1000 атм об'єм реального газу виявився вже вдвічі більшим за той, який повинен був мати ідеальний газ за рівнянням Клапейрона-Менделєєва. Ці відхилення якраз і вказують на те, що при збільшенні щільності газу все більшу

роль починають відігравати об'єм молекул і відштовхування між ними. А рівняння Ван-дер-Ваальса досить добре описує реальний газ, порівнюючи стовбці 3 і 4 (табл.1), де для одної і тої ж маси азоту наведені результати добутку $p \cdot V$ і величин у дужках, які не повинні змінюватись, а дорівнювати νRT (так є у стовбці 4: добуток трохи збільшеного тиску на об'єм $<V$ дає у результаті ≈ 1).

Таблиця 1. Експериментальні дані для 1 дм³ азоту N₂ при 0 °С [3].

Тиск, p , атм	$pV = \nu RT = const$, ідеальний газ, теорія	$pV = \nu RT$, $T = const$, експеримент	$(p + \frac{\nu^2 a}{V^2})(V - \nu b)$, атм·дм ³
1	1	1,000	1,000
100	1	0,994	1,000
200	1	1,048	1,009
500	1	1,390	1,014
1000	1	2,069	0,893

У відповідності з експериментальним фактом всі реальні гази із зменшенням щільності наближаються за своїми властивостями до ідеального газу. Рівняння Ван-дер-Ваальса дійсно переходить у рівняння (1) у випадку $V \rightarrow \infty$, що легко побачити, винісши у рівнянні (6) за дужки з першої p , а з другої V , та прийнявши до уваги, що добуток pV залишається приблизно сталим:

$$pV \cdot (1 + \frac{1}{pV} \frac{\nu^2 a}{V}) \cdot (1 - \frac{\nu b}{V}) = \nu RT.$$

Рівняння Ван-дер-Ваальса – це кубічне рівняння відносно об'єму, в якому параметром є температура, і для 1 моля має вигляд

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV = ab, \quad (7)$$

$$\text{або} \quad V^3 - (b + \frac{RT}{p})V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (8)$$

Теоретичні графіки залежностей $p(V)$ (ізотерми Ван-дер-Ваальса) для повітря за різних температур наведені на рис.4аб, де використані значення поправок (a,b) з табл. 2. На рис.4в відображені порівняльні графіки ізотерм деяких з описаних вище інших рівнянь; на рис.4г для критичної ізотерми підібрані теоретичні значення (a,b) , які відповідають наведеному у таблиці 2 критичним значенням тиску $p_{кр}$ і температури $T_{кр}$.

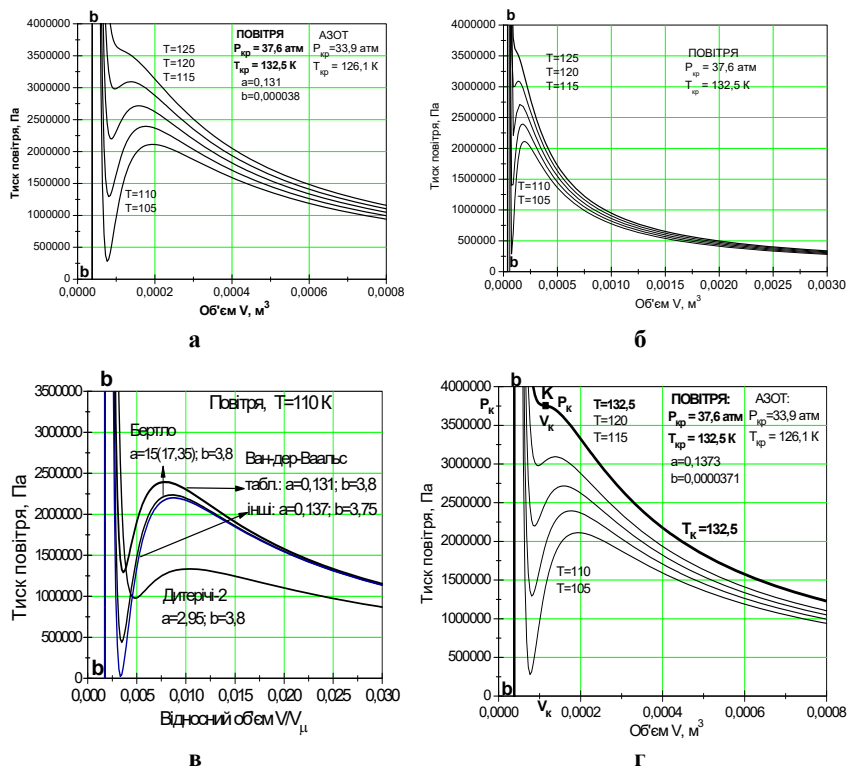


Рис. 4. Теоретичні ізотерми реальних газів (ізотерми Ван-дер-Ваальса).

Таблиця 2. Критичні параметри і поправки Ван-дер-Ваальса для деяких реальних газів [4]. Порівняння експериментальних значень $V_{кр}$ з теоретичними ($V_{кр} = 3b$)

Газ	Критичні величини		Поправки Ван-дер-Ваальса		$V_{кр}, 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ (з джерел в Інтернеті)		
	$p_{кр}, 10^5 \text{ Па}$	$T_{кр}, \text{ К}$	$a, \text{ Па м}^6/\text{моль}^2$	$b, 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$	$V_{кр}$	$V_{кр} \approx 2b$	$V_{кр} = 3b$
Азот	33,9	126,1	0,133	4,0	9,02	8,0	12,0
Водень	12,9	33,0	0,024	2,6	6,45	5,2	7,8
Гелій	2,26	5,0	0,0033	2,3	2,90	4,6	6,9
Водяна пара	217,7	547	0,547	3,0	4,50	6,0	9,0
Повітря	37,6	132,5	0,131	3,8	8,68	7,6	11,4
Кисень	49,7	154,2	0,137	3,0	7,42	6,0	9,0
Вуглекислий газ	73,8	304,0	0,36	4,3	9,56	8,6	12,9

Рівняння (7,8) є рівнянням 3-го порядку відносно V і у разі заданих p і T має у загальному випадку три корені (на графіках рис.4 ці розв'язки відображаються тим, що ізотерма $p(V) = \frac{\nu RT}{(V - \nu b)} - \frac{\nu^2 a}{V^2}$ при $T < 120$ К перетинає горизонтальну лінію деякого значення $p = \text{const}$ у трьох різних значеннях V). Детальний розв'язок цього кубічного рівняння описаний у курсі молекулярної фізики. Але, як видно з рис.4а, існує ізотерма (верхня), яка не має локальних максимуму і мінімуму, вони сходяться у точку перегину кривої, тобто при певних значеннях тиску $P_{кр}$ і температури $T_{кр}$ всі три корені (розв'язки) рівняння дорівнюють $V_{кр}$ і називаються вони *критичними* (тиском, температурою, об'ємом). Ізотерма, яка реалізує точку з цими координатами, називається *критичною ізотермою*. З графіка цієї ізотерми видно, що критична точка є точкою перегину кривої, дотична в якій є горизонтальна, а тому повинні виконуватись відомі з математичного аналізу умови: $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ і $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$.

Отже, маючи рівняння ізотерми $p(V) = \frac{\nu RT}{(V - \nu b)} - \frac{\nu^2 a}{V^2}$, (9)

рівняння першої похідної $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\nu RT}{(V - \nu b)^2} + \frac{2\nu^2 a}{V^3} = 0$, (10)

рівняння другої похідної $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2\nu RT}{(V - \nu b)^3} - \frac{6\nu^2 a}{V^4} = 0$, (11)

знайдемо ці критичні параметри. Наприклад, з (11) легко отримати формулу $T_{кр} = \frac{3\nu a(V - \nu b)^3}{RV^4}$. Підставивши її у (10) знайдемо, що $V_{кр} = 3\nu b$. Тепер вираз для $V_{кр}$ підставимо у (11) або у формулу для $T_{кр}$

і матимемо, що $T_{кр} = \frac{8a}{27Rb}$, а підставивши $V_{кр}$ і $T_{кр}$ у (9) дістанемо

формулу для обчислення критичного тиску: $p_{кр} = \frac{a}{27b^2}$. Вилучивши з

формул $p_{кр}$, $V_{кр}$ і $T_{кр}$ поправки (a, b) , знайдемо зв'язок між критичними параметрами (для 1 моля):

$$p_{кр} V_{кр} = \frac{3}{8} RT_{кр}. \quad (12)$$

Використовуючи критичні значення, можна записати так зване *зведене рівняння Ван-дер-Ваальса*, ввівши в якості його параметрів безрозмірні відносні величини – $V_\theta = \frac{V}{V_{kp}}$, $p_\theta = \frac{p}{p_{kp}}$, $T_\theta = \frac{T}{T_{kp}}$:

$$(p_\theta + \frac{3}{V_\theta^2})(3V_\theta - 1) = 8T_\theta. \quad (13)$$

Це рівняння характерне тим, що в ньому відсутні дві поправки a і b , які є залежними від температури і їх необхідно визначати для кожної речовини і ізотерми. Крім того, зведене рівняння приймає однаковий вигляд для всіх речовин і може свідчити про їх однакову поведінку.

Отже, є декілька різних рівнянь для опису поведінки реальних газів, що свідчить про недосконалість кожного з них, у тому числі і рівняння Ван-дер-Ваальса. У якісному змісті воно дуже добре описує систему рідина-газ, але передбачувані ним результати відхиляються від експерименту у кількісному відношенні. Головними є наступні відхилення:

1. Для даної речовини сталі (a,b) не є незалежними від температури, для різних ізотерм необхідно підбирати різні пари поправок (a,b) . Це видно з графіків рис.4аг, порівнюючи ізотерми для повітря з табличними даними і підібраними нами значеннями (a,b) для відтворення критичних параметрів (див. табл. 2).

2. З (12) випливає, що величина $K = \frac{p_{kp} V_{kp}}{RT_{kp}} = \frac{3}{8} = 0,375$ повинна мати значення 0,378 для всіх речовин, але у дійсності воно змінюється. Так, для води K дорівнює 0,23, а для гелію 0,31 [5, с.245].

3. Рівність $V_{kp}=3b$ не дотримується. Більш точнішим може бути наближення $V_{kp}\approx 2b$ (див. табл.2 – останні 3 стовпчики).

4. В області двофазних станів рівняння Ван-дер-Ваальса не обґрунтовано теоретично і дає суттєве розходження з експериментом.

Звісно, що при зменшенні об'єму тиск газу не може спадати, тому спадна ділянка на теоретичних кривих ізотерм $p(V)$ на практиці не реалізується (див. ці залежності на рис.4). На *експериментальних ізотермах* у більшості випадків цих ділянок немає, їх замінює пряма лінія постійного тиску, що відображає наявність *двофазного стану* “рідина-пара” (рис.5). Різке, майже вертикальне, зростання тиску при дуже незначному зменшенні об'єму речовини відповідає вже стану рідини.

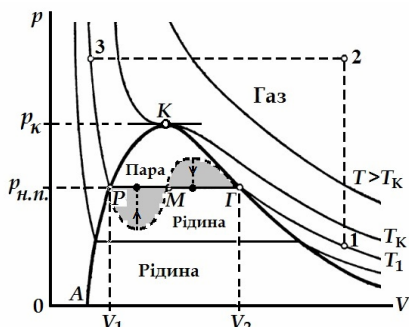


Рис. 5. Схематичне зображення експериментальних ізоTERM.

На рис.5 дано схематичне зображення сімейства реальних ізоTERM (тут накреслені тільки 2 ізоТЕРми нижче критичної T_K , на якій відмічене положення критичної точки К). Область між кривою АРКГ і ізобарою $p=0$ окреслює область *двофазного стану* речовини – газ-рідина (більш точно: стан рідини і її пари). Для подальшого розгляду візьмемо ізоТЕРму 1. Початково однорідний газ при зменшенні

об'єму і відповідного зростання тиску, після досягнення об'єму V_2 , що відповідає точці Г, починає конденсуватись – речовина переходить у 2-фазний стан. Подальше зменшення об'єму вже не веде до зростання тиску (горизонтальна ділянка ізоТЕРми T_1 і аналогічно ізоТЕРми 2), який називається *тиском насиченої пари* $p_{н.п.}$. За такого тиску молекули пари і рідини перебувають у стані *термодинамічної рівноваги* – коли кількість молекул, що випаровуються з рідини, дорівнюють тій їх кількості, що знову вертаються у рідини (конденсуються). Вся область над жирною кривою відповідає однофазному стану – стану фізично однорідної речовини. Після зменшення об'єму до точки Р вся пара конденсується у рідину (при $V \leq V_1$ – 1-фазний стан) і подальше зменшення її об'єму потребує вже значно більших тисків. Подібні перетворення, але у зворотній послідовності, відбуваються і при збільшенні об'єму початково тільки рідкої фази речовини. Разом з тим, у загальному випадку, точки під граничною кривою АРКГ, можуть реалізувати не тільки 2-фазні стани речовини, а й однофазні стани, яким відповідають теоретичні ізоТЕРми, схожі на хвилю між об'ємами V_1 – V_2 . Це є *метастабільні стани* – *перегріта рідина* і *пересичена* (або *переохолоджена*) *пара*. Це абсолютно нестійкі стани, яким на рис.5 на прикладі теоретичної ізоТЕРми T_1 відповідають затемнені ділянки обмежені пунктирними лініями. При створенні спеціальних умов, можлива певна реалізація цих станів на ділянках підйому ізоТЕРми від точки Г до максимуму (при зменшенні об'єму) і її спаду від точки Р до мінімуму (при збільшенні об'єму). Але після досягнення цих

екстремальних точок при подальшій зміні об'єму або інших зовнішніх причин реальні ізотерми миттєво вертаються до горизонтальної лінії P - G (пунктирні стрілки на рис.5) і однофазний стан зразу стає двофазним.

Тиск насиченої пари залежить від температури ізотерми. Наближено залежність $p_{\text{н.п.}}(T)$ можна вияснити, використовуючи формулу Больцмана (нім. *Ludwig Eduard Boltzmann*, 1844-1906 рр, австрійський фізик-теоретик), яка описує відношення концентрацій молекул у двох точках простору в залежності від різниці їх потенціальних енергій в цих точках:

$$\frac{n}{n_0} = \exp\left(-\frac{U-U_0}{kT}\right) \quad \text{або} \quad n = n_0 e^{-\frac{U-U_0}{kT}}. \quad (14)$$

Для переведення у пару 1 моля рідини їй необхідно надати енергію L_{mol} (молярна скрита теплота випаровування), а в перерахунку на одну молекулу це буде $\Delta U = L_{\text{mol}}/N_A$. Тиск газу (пари) $p = nkT$, тому (14) помножимо на kT і перепишемо так

$$p = n_0 kT \cdot e^{-\frac{L_{\text{mol}}}{N_A kT}} \rightarrow \ln p = -\frac{L_{\text{mol}}}{N_A kT} + \ln n_0 + \ln kT;$$

два останні доданки змінюються значно менше, ніж перший, тому вважатимемо, що $\ln n_0 + \ln kT \approx \text{const}$, а $kN_A = R$ і остаточно маємо

$$\ln p = -\frac{L_{\text{mol}}}{RT} + C, \quad \text{де } C - \text{константа характерна для даної рідини.}$$

Хоча поведінка ізотерми Ван-дер-Ваальса в області 2-фазного стану речовини не є обґрунтованою, вона може бути корисною у наступному. Візьмемо у будь-якому місці цієї області об'єму точку M (рис.5). Стан речовини в цій точці складається з рідини і пари. Визначимо відносну кількість цих фаз. Вважатимемо, що маса речовини дорівнює одиниці. Тоді питомі об'єми рідини і пари відобразяться довжинами відрізків OP і OG відповідно, а об'єм всієї речовини V_M – довжиною відрізка OM . Якщо маса пари дорівнює m_p , а рідини – m_r , то $V_M = OM = m_p \cdot OP + m_r \cdot OG$, а враховуючи, що $m_p + m_r = 1$, його можна переписати у вигляді

$$(m_p + m_r) \cdot OM = m_p \cdot OP + m_r \cdot OG, \rightarrow m_p \cdot (OM - OP) = m_r \cdot (OG - OM)$$

і тоді

$$\frac{m_p}{m_r} = \frac{OG - OM}{OM - OP}, \quad \text{або} \quad \frac{m_p}{m_r} = \frac{MG}{PM}. \quad (15)$$

Отже, точка M ділить відрізок PG на частини PM і MG , які є обернено

пропорційні масам рідини і пари. Цей результат називається *правилом важеля*.

Розглядаючи рис.5, можна прийти до наступного важливого висновку. Якщо на реальній ізотермі, з температурою $T_1 < T_K$, від деякої її точки 1 з об'ємом газу $V > V_2$ почати підвищувати тиск, нагріваючи газ при $V = \text{const}$, до тиску p_2 вище p_K (точка 2), а потім при $p_K = \text{const}$ зменшувати об'єм до точки 3, понижаючи температуру до початкової T_1 , то речовина перейде у рідину, минаючи двофазний стан.

§3. Внутрішня енергія і теплоємність реального газу

Внутрішня енергія U реального газу складається, по-перше, з енергії самих молекул (кінетичної енергії їх руху $E_{\text{кін}}$ і сумарної потенціальної енергії взаємодії атомів всередині кожної молекули, яка практично не впливає на характеристики газу як цілого і її можна не враховувати для не надто густого газу) і, по-друге, з потенціальної енергії взаємного притягання молекул між собою $E_{\text{пот}}$, яка має від'ємне значення (див. рис.2). Якщо не враховувати обертовий рух молекул (який настає при досить високих температурах), то першу частину енергії можна представити як у ідеального газу $C_V T$, а теплоємність C_V не залежить від температури. Потенціальна енергія притягання дорівнює роботі ($\delta A = p dV = -dE_{\text{пот}}$), яку необхідно витратити проти сил притягання, щоб розвести молекули на нескінченно велику відстань (тоді $E_{\text{пот}} = 0$). Притягання молекул у рівнянні Ван-дер-Ваальса представляється додатковим тиском $p' = +v^2 a / V^2$, відповідно потенціальна енергія взаємодії визначається формулою

$$A = \int_V^{+\infty} \frac{v^2 a}{V^2} dV = -\frac{v^2 a}{V} \Big|_V^{+\infty} = -\left(\frac{v^2 a}{\infty} - \frac{v^2 a}{V} \right) = \frac{v^2 a}{V}, \text{ отже, } E_{\text{пот}} = -A = -\frac{v^2 a}{V}. \quad (16)$$

Тому повна внутрішня енергія газу Ван-дер-Ваальса визначається формулою $U = C_V T - \frac{v^2 a}{V}$, а її зміна $dU = C_V dT + \frac{v^2 a}{V^2}$ (17)

{ при $T = \text{const}$ зміна енергії взаємодії при розширенні газу:

$$\Delta E_{\text{пот}} = E_{\text{пот}2} - E_{\text{пот}1} = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{v^2 a}{V^2} dV = \frac{v^2 a}{V} \Big|_{V_1}^{V_2} = v^2 a \left(\frac{V_1 - V_2}{V_1 V_2} \right) < 0 \}$$

Знайдемо теплоємності C_V^p і C_p^p реального газу на прикладі газу Ван-дер-Ваальса. У процесі нагрівання газ одержує кількість теплоти $dQ=CdT$ і за першим началом термодинаміки $dQ=dU+pdV$. За сталого об'єму ($V=\text{const}$) вся теплота передана газу йде на зміну його внутрішньої енергії (15), тобто

$$C_V^p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{d}{dT}(U)_V = \frac{d}{dT} \left(C_V T - \frac{v^2 a}{V} \right) = C_V \frac{dT}{dT} + 0 = C_V; \quad C_V^p = C_V \quad (18)$$

Отже, за постійного об'єму теплоємність газу Ван-дер-Ваальса така ж як C_V ідеального газу.

$$\text{У разі ізобаричного процесу} \quad C_p^p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU + pdV}{dT} \right)_p. \quad (19)$$

Визначимо формулу для тиску з рівняння стану газу (5), а диференціал dU з формули (17): $p = \left(\frac{vRT}{V-vb} - \frac{v^2 a}{V^2} \right)$, $dU = C_V dT + \frac{v^2 a}{V^2} dV$

і підставимо їх у (19)

$$C_p^p = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} = C_V + \frac{v^2 a}{V^2} \frac{dV}{dT} + \left(\frac{vRT}{V-vb} - \frac{v^2 a}{V^2} \right) \frac{dV}{dT} = C_V + \frac{vRT}{V-vb} \frac{dV}{dT}. \quad (20)$$

Для знаходження похідної dV/dT знову використаємо формулу (5). Для цього перемножимо вирази у дужках і візьмемо похідну по T з обох частин рівняння за умови $p=\text{const}$:

$$pV + \frac{v^2 a}{V} - pvb - \frac{abv^2}{V^2} = vRT, \quad p \frac{dV}{dT} - \frac{v^2 a}{V^2} \frac{dV}{dT} - 0 + \frac{2abv^3}{V^3} \frac{dV}{dT} = vR \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{dV}{dT} = \frac{vR}{p - \frac{v^2 a}{V^2} + \frac{2abv^3}{V^3}}. \quad \text{Підставимо це відношення у (20), ввівши}$$

$$\text{тиск} \quad p = \frac{vRT}{V-vb} - \frac{v^2 a}{V^2}, \quad \text{матимемо:} \quad C_p^p = C_V + \frac{vR}{1 - 2 \frac{v^2 a}{V^2} (1 - \frac{vb}{V}) \frac{V-vb}{vRT}},$$

$$\text{або для зручності напишемо:} \quad C_p^p = C_V + \frac{vR}{1 - 2 \frac{va}{V^3} \cdot \frac{(V-vb)^2}{RT}}. \quad (21)$$

Отже, на відміну від ідеального газу, теплоємність газу Ван-дер-Ваальса за постійного тиску залежить від параметрів стану системи (p, V, T); а так як $C_V = C_V^p$, то і різниця $C_p^p - C_V^p$ для реальних газів не дорівнює точно vR (для ідеального газу виконується закон Майєра:

$C_p - C_V = \nu R$), а залежить ще й від сталих (поправок) a і b . Також з (21) видно, що при $V \gg \nu b$ і (або) великих T , знаменник ≈ 1 і виконується закон Майєра.

Додатково відмітимо, що результат (21) також можна одержати більш формально за допомогою формули (36) з попередньої Теми 4. Для цього обчислимо дві похідні від рівняння стану Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{\nu R T}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}: \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\nu R}{V - \nu b}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{\nu R T}{(V - \nu b)^2} + \frac{2\nu^2 a}{V^3}$$

і підставимо їх у (36):

$$C_p - C_V = -T \frac{(\nu R / (V - \nu b))^2}{-\nu R T / (V - \nu b)^2 + 2\nu^2 a / V^3} = \frac{\nu R}{1 - \frac{2\nu a (V - \nu b)^2}{RT V^3}}.$$

Як і очікувалося, одержаний вираз співпадає з (21).

§4. Процеси в реальних газах та зміна ентропії

У Темі 3 були розглянуті ізопроцеси, що проходять в ідеальному газі, виведені формули для обчислення виконаної роботи, затраченої кількості теплоти та зміни внутрішньої енергії, спираючись на рівняння $pV = \nu RT$ Клапейрона-Менделєєва. Такими процесами є

1. Ізохорний процес (закон Шарля), $V = \text{const}$, $p = \frac{\nu R}{V} T \sim T$.
2. Ізобарний процес (закон Гей-Люсака), $p = \text{const}$, $V = \frac{\nu R}{p} T \sim T$.
3. Ізотермічний процес (закон Бойля-Маріотта), $T = \text{const}$, $p = \nu R T \frac{1}{V} \sim \frac{1}{V}$.
4. Адіабатичний процес (закон Пуассона), $S = \text{const}$, $p V^\gamma = \text{const}$, $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$.
5. Політропічний процес, $C = \text{const}$, $p V^n = \text{const}$, $n = \frac{C_p - C}{C_V - C}$.

Розглядаючи процеси в реальному газі, необхідно враховувати наявність не тільки зовнішнього тиску p , а й внутрішнього тиску p' , обумовленого міжмолекулярним притяганням, а також наявність вільного для руху молекул об'єму V' . Для газу Ван-дер-Ваальса цей сумарний тиск $P = p + a\nu^2/V^2$, а $V' = (V - \nu b)$. У даній темі не буде розглядатися модифікація перших чотирьох процесів, а зупинимось на політропічному процесі, тому що кожен з розглянутих вище

процесів в ідеальному газі відбувається за незмінної теплоємності і тому вони є частинними випадками політропічного процесу:

- ізохоричний: $V=\text{const}$ $C=C_V = \text{const}$;
 ізобаричний: $p=\text{const}$ $C=C_p = \text{const}$;
 ізотермічний: $T=\text{const}$ $C=\infty = \text{const}$; ($dT=0$, $C=\delta Q/dT$)
 адіабатичний: $S=\text{const}$ $C=0 = \text{const}$; ($\delta Q=0$).

Отже, теплоємність при протіканні політропічного процесу не залежить від температури. При нагріванні газ одержує кількість теплоти $dQ=CdT$. Будемо розглядати реальний газ Ван-дер-Ваальса. За першим началом термодинаміки

$$dQ = dU + dA = dU + pdV, \text{ внутрішня енергія } dU = C_V dT + \frac{v^2 a}{V^2} dV. \quad (22)$$

Тоді $dQ = CdT = C_V dT + \frac{v^2 a}{V^2} dV + pdV = C_V dT + \left(p + \frac{v^2 a}{V^2} \right) dV$. З рівняння

Ван-дер-Ваальса $\left(p + \frac{v^2 a}{V^2} \right) = \frac{vRT}{V - vb}$, отже $CdT = C_V dT + \frac{vRT}{V - vb} dV$, звідси

$$\frac{(C - C_V) dT}{vR} - \frac{dV}{V - vb} = 0. \text{ Інтегруючи це рівняння, одержимо:}$$

$$\frac{C - C_V}{vR} \ln T - \ln(V - vb) = \text{const} \quad \text{або} \quad \ln T^{\frac{C - C_V}{vR}} + \ln(V - vb)^{-1} = \text{const},$$

$$\text{або} \quad \ln(T^{\frac{C - C_V}{vR}} (V - vb)^{-1}) = \text{const}, \text{ але тоді і вираз } T^{\frac{C - C_V}{vR}} (V - vb)^{-1} = \text{const}$$

і його перепишемо так: $T^{\frac{C_V - C}{vR}} (V - vb)^{-1} = \frac{1}{T^{\frac{C - C_V}{vR}}} \cdot \frac{1}{V - vb} = \text{const} \Rightarrow$

$$\Rightarrow \frac{T^{\frac{C_V - C}{vR}}}{T^{C_p - C_V} (V - vb)} = \text{const} \quad - \text{це один з варіантів запису рівняння}$$

політропічного процесу газу Ван-дер-Ваальса у координатах T, V . Якщо з рівняння взяти корінь рівний степеню T , матимемо ще один

вираз цього рівняння: $T(V - vb)^{\frac{C_p - C_V}{C_V - C}} = \text{const}. \quad (23)$

Напишемо рівняння політропи у координатах p, V . З формули Ван-дер-Ваальса знайдемо температуру і підставимо її у (23):

$$T = \left(p + \frac{v^2 a}{V^2} \right) \frac{(V - vb)}{vR} \Rightarrow \left(p + \frac{v^2 a}{V^2} \right) \frac{(V - vb)^{1 + \frac{C_p - C_V}{C_V - C}}}{vR} = \text{const} \Rightarrow \{vR - \text{конст.}\}$$

$$(p + \frac{v^2 a}{V^2})(V - vb)^{\frac{C_p - C}{C_v - C}} = \text{const} \quad \text{або} \quad (p + \frac{v^2 a}{V^2})(V - vb)^n = \text{const}. \quad (24)$$

Рівняння політропічного процесу газу Ван-дер-Ваальса подібне за формулою до рівняння ідеального газу, але, крім відомих поправок до тиску і об'єму, необхідно мати на увазі, що у показник політропи n входить теплоємність C_p , яка у реальному газі залежить від об'єму і температури, а також тих самих поправок Ван-дер-Ваальса (ф-ла 21). Тому зроблена при виводі формул (23,24) заміна vR на $C_p - C_v$ (формула Майєра) справедлива для газів не великої щільності (тиску).

Для обчислення ентропії S згадаємо наступні співвідношення:

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}, \quad dQ = dU + pdV, \quad dU = C_v dT + \frac{v^2 a}{V^2} dV, \quad C_v -$$

теплоємність всього газу (v молів газу). Знайдемо вираз для зміни теплоти у реальному газі: $dQ = C_v dT + \frac{v^2 a}{V^2} dV + pdV = C_v dT + (p + \frac{v^2 a}{V^2}) dV$,

а використавши рівність $(p + \frac{v^2 a}{V^2}) = \frac{vRT}{V - vb}$, одержуємо формулу

$$dQ = C_v dT + \frac{vRT}{V - vb} dV. \quad (25)$$

Тепер напишемо вираз для диференціалу ентропії

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_v \frac{dT}{T} + vR \frac{dV}{V - vb} \quad \text{або} \quad dS = C_v \cdot d(\ln T) + vR \cdot d[\ln(V - vb)] = \\ = d(C_v \ln T + vR \ln(V - vb)) \quad (26)$$

і підставимо його для визначення зміни ентропії ΔS :

$$\Delta S_{21} = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{vR}{V - vb} dV = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + vR \ln \frac{V_2 - vb}{V_1 - vb}. \quad (27)$$

Порівняння формул (26, 27) з виразами для S і ΔS ідеального газу (див. Тема-3, формула 1) свідчить про появу в них доданків, що залежать від значень констант (поправок) газу Ван-дер-Ваальса (або інших рівнянь, що описують реальний газ).

Використаємо інший підхід [6] для визначення ентропії газу Ван-дер-Ваальса та її зміни у рівноважних процесах, що ґрунтується, на термодинамічних співвідношеннях Максвелла (Тема 4, ф-ли 22).

Запишемо попередні термодинамічні співвідношення такою послідовністю рівностей:

$$TdS=dQ=dU+pdV=CdT+pdV. \quad (28)$$

Зміна ентропії газу обумовлена зміною об'єму та температури термодинамічної системи, тобто ентропія залежить від параметрів V, T . Оскільки вона є функцією стану і їй притаманна властивість повного диференціалу, то

$$dS(V, T) = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT. \quad (29)$$

З (28) бачимо, що при $V=\text{const}$ $TdS=CdT$, отже другий доданок в (29)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}. \text{ За співвідношенням Максвелла } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

$$\text{тоді } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{vRT}{V-vb} - \frac{v^2a}{V^2} \right)_V = \frac{vR}{V-vb}.$$

Підставимо у (29) знайдені вирази частинних похідних і отримаємо повний диференціал ентропії газу Ван-дер-Ваальса

$$dS = \frac{vR}{V-vb} dV + \frac{C_V}{T} dT. \quad (31)$$

З цієї формули інтегруванням знайдемо зміну ентропії реального газу (Ван-дер-Ваальса).

$$\Delta S_{21} = S_2 - S_1 = vR \cdot \ln \frac{V_2 - vb}{V_1 - vb} + C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (32)$$

Формули для ΔS реального та ідеального газів різняться тільки врахуванням у реального газу власного об'єму молекул, що відчутно буде проявлятися за дуже високих тисків. І як бачимо, ентропія однаково змінюється при зміні температури у цих двох моделей газів.

1. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1924.0081> :
John Edward Lennard-Jones "On the Determination of Molecular Fields. I. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **106** pp. 441-462 (1924)
- 1a. Lennard-Jones, J. E. — Proc. Roy. Soc., 1924, v. A 106, p. 463.
16. Lennard-Jones, J. E. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society* 1931, 43, 461-482.
2. В. В. Обуховський, А. В. Нетреба / Збірник задач із статистичної фізики. Навчальний посібник. Київ-2021, – 120 с. ISBN 978-617-7185-51-1):
3. Савельев И.В. Курс общей физики: Учеб. пособие. В 3-х т. Т.1. Механика. Молекулярная физика. – 3-е изд., испр. – М.: Наука. Гл. ред. физ. мат. лит., 1986. – 432 с., с.286-288.
4. А.А. Горват, Ю.М. Височанський. Методика розв'язування задач. Молекулярна фізика і термодинаміка. Навчальний посібник. – Ужгород: ІВФ, 2006. – 160 с.
5. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебн. пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1981. – 400с.
6. <https://ekhnuir.karazin.ua/server/api/core/bitstreams/f709e583-65a7-445e-9777-98da51d3d92e/content> (с.194-198).

Тема 6. Ефект Джоуля-Томсона

Енергія міжмолекулярної взаємодії та фізичні передумови існування явища Джоуля-Томсона. Термодинамічна теорія: вивід формул диференціального та інтегрального ефектів зміни температури ΔT_{21} у процесі Джоуля-Томсона. Температура інверсії $T_{\text{ін}}$. Графічні залежності ΔT_{21} і $T_{\text{ін}}$ від початкового об'єму і температури.

§1. Фізична суть явища Джоуля-Томсона

Зміна температури реального газу при його адіабатичному розширенні дроселюванням (проходження під тиском крізь пористу перешкоду або відносно значно меншого діаметру отвір, трубку) від одного постійного тиску до іншого постійного тиску називається *ефектом Джоуля-Томсона*. Стаціонарне протікання газу крізь таку перешкоду називається *процесом Джоуля-Томсона*.

{ Цей ефект відкритий Джеймсом Джоулем (James Prescott Joule, 1818-1889 рр) і Вільямом Томсоном (William Thomson, 1824-1907рр) після проведених ними у 1852-1862 роки ретельних експериментальних досліджень цього явища. }

При розширенні газ виконує роботу. Для ізольованого газу енергією для цього є внутрішня енергія. Якщо б вся внутрішня енергія зводилася тільки до кінетичної енергії частинок-кульок, то температура ідеального і реального газів при виконанні ними роботи повинна була б зменшитися ($\partial Q = 0 = dU + \partial A \rightarrow C_V dT = -pdV$). Якщо б це розширення проводилося без здійснення роботи, то їх температура не змінилася б. Але при розширенні реального газу, у якого існує міжмолекулярне притягання (потенціальна енергія взаємодії), збільшується відстань між молекулами, отже, здійснюється робота проти сил взаємодії молекул, за рахунок чого змінюється кінетична енергія руху молекул, що відображається як температура газу.

Загальний вигляд залежності потенціальної енергії взаємодії двох молекул від відстані між ними показаний на рис.1. Фактично молекули знаходяться у швидкому русі і можна говорити про деяку середню відстань між ними і про середню потенціальну енергію. Середня відстань залежить від щільності газу: чим більша щільність, тим менша середня відстань. Також вона залежить від температури: чим більша температура, тим менша середня відстань, тому що при збільшенні температури кінетична енергія молекул збільшується і

вони при зіткненнях наближаються на меншу відстань i , відповідно, відносно велику частину часу проводять на малій відстані одна від одної. За цих умов ясно, що розширення реального газу без теплообміну повинно супроводжуватися зміною його температури.

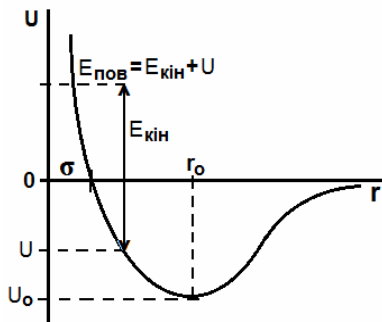


Рис. 1. Потенціальна енергія міжмолекулярної взаємодії.

Отже, якщо щільність і температура газу достатньо великі, то середня відстань між молекулами менша за r_0 (тоді між ними починають переважно діяти сили відштовхування, молекули прагнуть до мінімуму потенціальної енергії). На рис.1 відмічене значення кінетичної енергії $E_{кін}$, потенціальної U і повної $E_{пов}$. Вочевидь, що у такому випадку при невеликому збільшенні об'єму, відповідно,

при невеликому зменшенні тиску, температура газу повинна збільшитися (адже тоді потенціальна енергія зменшується, а кінетична зростає). Якщо ж щільність і температура газу такі, що середня відстань між молекулами більша за r_0 , то при невеликому збільшенні об'єму і, відповідно, при невеликому зменшенні тиску температура газу зменшується. Така зміна температури реального газу за дуже малих *адіабатичних* змін його об'єму і тиску називається *диференціальним ефектом* Джоуля-Томсона. При значній зміні тиску (об'єму) необхідно просумувати ці малі зміни температури – цей сумарний ефект називається *інтегральним ефектом* Джоуля-Томсона. Він може полягати як у збільшенні температури газу, коли внесок диференціальних ефектів з $\Delta T > 0$ перевищує від'ємний внесок диференціальних ефектів з $\Delta T < 0$, так і у зменшенні температури.

§2. Термодинамічна теорія явища Джоуля-Томсона

У дослідах Джоуля і Томсона явище зміни температури газу вивчалось у теплоізолюваній трубці з поперечним перерізом S , яку у середині перетинала пориста перегородка, наприклад, пробка з щільної вати між двома сітками. Певна порція газу об'ємом V_1 під

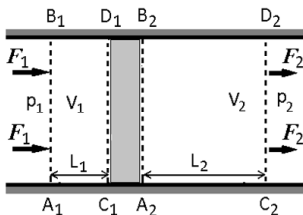


Рис. 2.

зовнішніх сил, яка у термодинаміці вважається від'ємною:

$$A_1 = -F_1 \cdot L_1 = -p_1 S \cdot L_1 = -p_1 V_1. \quad (1a)$$

Роботу з правої сторони виконує сам газ (той, що пройшов крізь перепону) для свого розширення (відсунення такого ж газу), тому

$$A_2 = F_2 \cdot L_2 = p_2 S \cdot L_2 = +p_2 V_2. \quad (1b)$$

Сумарна робота в цьому процесі $A = -p_1 V_1 + p_2 V_2$. Обмін теплом цієї порції газу з навколишнім середовищем відсутній, $\delta Q = 0$ (трубка теплоізолювана), тому процес є адіабатичний і за першим принципом термодинаміки $\delta Q = \delta A + dU$, отже,

$$\delta A = pdV = -dU (=U_1 - U_2) \text{ або } p_2 V_2 - p_1 V_1 = U_1 - U_2.$$

Розділивши рівняння за індексами, отримуємо наступну рівність:

$$\boxed{U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 = \text{const}} \text{ або } \boxed{H_1 = H_2}. \quad \{H - \text{ентальпія}\} \quad (2)$$

Останній вираз означає, що у процесі Джоуля-Томсона ентальпія (тепломісткість, енергомісткість) газу не змінюється ($dH=0$).

Знайдемо формулу для обчислення зміни температури газу в ефекті Джоуля-Томсона. Рівність (2) напишемо як диференціал $dH = dU + pdV + Vdp = 0$ і, врахувавши тотожність $TdS = dU + pdV$, отримаємо

$$TdS + Vdp = 0. \quad (3)$$

Запишемо вираз для dS , маючи на увазі стаціонарність тиску газу з обох сторін пористої перегородки ($p_1 = \text{const}$, $p_2 = \text{const}$) і те, що ентропія є функцією стану – термодинамічним потенціалом (див. Тему 4), – що залежить від незалежних змінних p і T :

$$dS_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp. \quad (4)$$

Тоді, використавши рівність Максвелла $-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ (Тема-4, 22),

$$\text{отримаємо: } dS_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = \frac{C_p dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp, \quad (5)$$

$$\text{тому що } \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{1}{T} \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{dU}{dT} + \frac{pdV}{dT} \right)_p = \frac{1}{T} \left(C_V + \frac{vRdT}{dT} \right)_p = \frac{C_p}{T}. \quad (6)$$

$$\text{Також } \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \frac{1}{T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U + p\partial V}{\partial T} = \frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (7)$$

З порівняння (6) і (7) одержуємо, що $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$. Підставимо вираз

$$\begin{aligned} (5) \text{ у } (3): \frac{TC_p dT}{T} - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + V dp = 0 \quad \text{звідси} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right) = \\ = \frac{V}{C_p} \left(T \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - 1 \right) = \boxed{\frac{V}{C_p} (T\alpha - 1)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Формула (8) виражає **диференціальний ефект Джоуля-Томсона**, де α – температурний коефіцієнт об’ємного розширення: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$.

Отже одержано: коли добуток $T\alpha > 1$, то $\frac{dT}{dp} > 0$ і після дроселювання (проходження пористої перепони-пробки, капіляру) газ буде охолоджуватися, якщо його тиск при цьому зменшується (що і витримується у процесі Джоуля-Томсона), називається *позитивний ефект*. Якщо $T\alpha < 1$ – буде спостерігатися нагрівання газу за цих же умов (*негативний ефект*). У випадку $T\alpha = 1$ реальний газ не змінює своєї температури ($dT/dp = 0$) і це відбувається за температури $T = 1/\alpha$, яка називається *температурою інверсії*.

Ідеальний газ описується рівнянням Клапейрона-Менделєєва і при $p = \text{const}$ похідна $\frac{dV}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{vRT}{p} \right) = \frac{vR}{p} = \frac{vR}{p} \frac{TV}{TV} = \frac{pVV}{pTV} = \frac{V}{T}$, тобто $\alpha = \frac{1}{V} \frac{V}{T} = \frac{1}{T}$ завжди, отже, $T\alpha = 1$ і ідеальний газ не буде змінювати свою температуру при дроселюванні.

Значення ефекту (8) може мати різний знак dT на різних проміжках малих змін dp . Додавши ці нескінченно малі зміни температури газу, як результат послідовності квазістатичних процесів

Джоуля-Томсона, знайдемо різницю $\Delta T = T_2 - T_1$ для скінченного інтервалу зміни тиску $\Delta p = p_2 - p_1$ на різних сторонах перегородки, тобто матимемо повну зміну температури у *реальному процесі* Джоуля-Томсона і, згідно виразу (8), **формулу інтегрального ефекту**

Джоуля-Томсона:
$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{C_p} \left[\left(T \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp. \quad (9)$$

Знайдемо вираз величини диференціального ефекту Джоуля-Томсона (8) для реального газу Ван-дер-Ваальса. Для цього у формулу (8) $\frac{dT}{dp} = \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right)$ необхідно підставити визначені значення величин V і $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$. Обчислення похідної у загальному

випадку громіздкі, оскільки рівняння Ван-дер-Ваальса є рівнянням третього степеню відносно V . Тому обмежимося випадком достатньо розрідженого газу і певними наближеннями при обчисленнях.

Використаємо формулу Ван-дер-Ваальса для ν молів газу і розкриємо дужки, перемноживши їх величини:

$$(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}) \cdot (V - \nu b) = \nu RT \rightarrow pV = \nu RT - \frac{\nu^2 a}{V} + p\nu b + \frac{\nu^3 ab}{V^2}, \text{ знехтуємо}$$

останнім доданком (другого порядку малості), оскільки $b \ll V$. Тоді

$$V = \frac{\nu RT}{p} - \frac{\nu^2 a}{pV} + \nu b = \{pV \approx \nu RT\} = \frac{\nu RT}{p} - \frac{\nu^2 a}{\nu RT} + \nu b \rightarrow$$

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{\nu R}{p} + \frac{\nu^2 a}{\nu RT^2} = \nu \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \right).$$

Підставимо вирази цих величин у (8), згрупуємо доданки і одержимо:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\nu}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \text{ або } \frac{dT}{dp} = \frac{\nu b}{C_p} \left(T \frac{2a}{bRT^2} - 1 \right) = \frac{b}{C_{pm}} \left(T \frac{2a}{bRT^2} - 1 \right), \quad (10)$$

C_{pm} – молярна теплоємність. З порівняння формул (8) і (10) бачимо, що $\alpha = \frac{2a}{bRT^2}$. Також видно, що при достатньо великих температурах вираз у дужках (10) буде менше нуля ($dT/dp < 0$), тому газ при розширенні ($dp = p_2 - p_1 < 0$) буде нагріватися (dT має бути > 0 , щоб відношення dT/dp було < 0), а при низьких – охолоджуватись і чим

менша ставатиме температура, тим більш відчутним буде ефект. Також, з першого виразу (10) випливає, що за температури, коли $2a/RT = b$, вона не зміниться при розширенні газу у процесі Джоуля-Томсона. Як бачимо, це відбудеться за *температури інверсії*

$$T_{in} = \frac{2a}{Rb}. \quad (11)$$

Вище цієї температури у процесі Джоуля-Томсона реальний газ буде тільки нагріватися, а нижче – тільки охолоджуватись. Яке значення має ця температура? Відомо, що для газу, який описується рівнянням Ван-дер-Ваальса, критична температура виражається формулою:

$$T_{кр} = \frac{8a}{27Rb}. \quad \text{Тоді} \quad \frac{T_{in}}{T_{кр}} = \frac{27}{4}, \quad \text{отже,} \quad T_{in} = \frac{27}{4} T_{кр}. \quad (12)$$

Критичним станом називається такий стан речовини, при якому густини речовини (рідини) і її насиченої пари дорівнюють одна одній, тобто це стан, у якому дві фази (рідка і газоподібна) стають не розпізнавальними. Крім того, критична температура, існування якої було відкрито у 1861р. Д.І. Менделєєвим, характеризується тим, що за температур вище неї неможливо шляхом ізотермічного стиску перевести газ у рідкий стан (рис.3).

Знаючи параметри (a,b) різних газів, легко обчислити їх $T_{кр}$ і температуру інверсії. Якщо процес Джоуля-Томсона відбувається за температури вище T_{in} , температура буде зростати $\Delta T > 0$ (негативний ефект), а якщо за температур нижче T_{in} одержуємо позитивний ефект ($\Delta T < 0$). Для більшості газів T_{in} значно вища $T_{кр}$ (табл.1) і навіть за кімнатну (повітря, N_2 , O_2 , CO_2), тому вони у процесі дроселювання в області кімнатних температур, будуть охолоджуватись, тоді як значно легші гази (наприклад, H_2 і He) будуть ще більше нагріватися.

Також слід зауважити, що параметри (a,b) для кожного газу визначаються напів-емпірично шляхом порівняння і збігу експериментальних ізотерм p - V реальних газів з розрахованими за рівнянням Ван-дер-Ваальса залежностями при варіації значень (a,b) , тому їх ще називають поправками і їх табличні значення, наведені в публікаціях, можуть незначно відрізнятися. Крім того, ці величини також є дещо залежними від температури як самого газу, так і точного її визначення при проведенні експерименту, наприклад, положення критичної точки і значення її температури (див. рис.3).

Таблиця 1. Параметри газу Ван-дер-Ваальса
(зібрано з різних джерел в Інтернеті).

Газ	Критичні параметри			Сталі (поправки) Ван-дер-Ваальса		Температура інверсії T_{in}, K $T_{in} = \frac{27}{4} T_{кр}$
	$p_{кр},$ 10^5 Па	$T_{кр},$ К	$V_{кр},$ ($V_{кр} \approx 3b$) $\frac{10^{-5} \cdot M^3}{\text{моль}}$	$a,$ $\frac{\text{Па} \cdot M^6}{\text{моль}^2}$	$b,$ $\frac{10^{-5} \cdot M^3}{\text{моль}}$	
Азот (N ₂)	33,9	126,1	11,7	0,139	3,9	852,2
Водень (H ₂)	13,3	33,2	7,8	0,024	2,6	224,1
Водяна пара (H ₂ O)	220,5	647,2	9,0	0,547	3,0	4369
Вуглекислий газ (CO ₂)	73,8	304,0	12,9	0,359	4,3	2052
Гелій (He)	2,26	5,0	6,2	0,0034	2,4	33,75
Кисень (O ₂)	50,3	164,3	9,0	0,137	3,0	1109
Повітря: 0,8 N ₂ , 0,2 O ₂	37,6	132,5	11,4	0,131	3,8	894,4
Метан (CH ₄)	46,4	355,3	12,9	0,225	4,3	2398
Хлор (Cl ₂)	77,1	417,1	16,9	0,657	5,62	2815
Аргон (Ar)	48	151	9,66	0,136	3,22	1019
Аміак (NH ₃)	111,5	405	11,1	0,422	3,71	2734

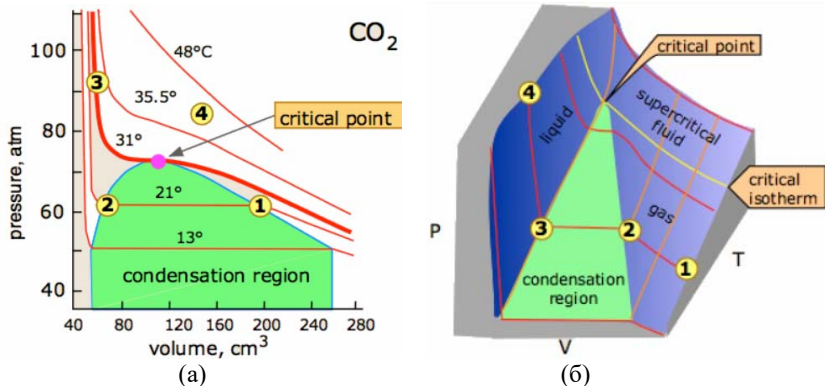


Рис. 3. Ізотерми реальних газів [1]:

ізотерми 4(а) – газ ніяким стиском не переводиться у рідину; 3(а) – критична ізотерма, стан з критичними параметрами; точки 1-2 (а) або 2-3 (б) – ($T < 31^\circ \text{C}$) інтервал об'єму за тиску $p < 72 \text{ атм}$ – утворення і існування 2-фазного стану (рідина і її пара): 1а – початок конденсації пари, 2а – повний перехід у рідину.

Стан рідини вище критичної точки часто характеризують як *надкритичний* стан речовини (або надкритичні рідини), який володіє властивостями газу і властивостями рідинного розчинника, адже тут у мікро об'ємах відбуваються значні флуктуації густини (самочинний перехід рідина-пара). Щільність надкритичного стану можна змінювати у широкому діапазоні шляхом регулювання тиску; це, у свою чергу, змінює його здатність як розчинника, що, таким чином, може бути використано для конкретного застосування. Наприклад, надкритичний вуглекислий газ широко використовується для розчинення кофеїну з кавових зерен і як розчинник для хімічксти. Надкритична вода викликає інтерес як середовище для хімічного розкладання небезпечних забруднювачів навколишнього середовища, таких як друковані плати. Надкритичні рідини все частіше використовуються як замітники органічних розчинників (так звана «зелена хімія») у ряді промислових та лабораторних процесів. Програми, які включають надкритичні рідини, включають екстракції, формування нано-частинок та нано-структурованої плівки, надкритичне сушіння, захоплення та зберігання вуглецю, а також розширені дослідження відновлення нафти. [1]

Знайдемо вираз для інтегрального ефекту Джоуля-Томсона газу Ван-дер-Ваальса. Нехай до просочування через пористу перепону газ має об'єм V_1 , після неї – V_2 . Ніяких обмежень на щільність газу у початковому стані не накладається, *але у кінцевому стані газ став настільки розрідженим, що веде себе як ідеальний*. Процес проходить без обміну теплом з навколишнім середовищем і теплота газу не змінюється $Q_1=Q_2$, тобто виконується рівність $U_1+A_1=U_2+A_2$, де $A=pV$ (розширення йде при $p=\text{const}$), а також між газами в об'ємах V_1 і V_2 відсутній прямий теплообмін через пористу перегородку, яка робиться з матеріалів достатньо низької теплопровідності.

Внутрішня енергія U реального газу складається, по-перше, з енергії самих молекул (кінетичної енергії їх руху $E_{\text{кін}}$ і сумарної потенціальної енергії взаємодії атомів всередині кожної молекули, яка практично не впливає на характеристики газу як цілого і її можна не враховувати для не надто густого газу) і, по-друге, з потенціальної енергії взаємного притягання молекул між собою $E_{\text{пот}}$, яка має від'ємне значення (див. рис.1). Якщо не враховувати обертовий рух молекул (який настає за досить високих температур), то першу частину енергії можна представити, як у ідеального газу $C_V T$, де теплоємність C_V не залежить від температури. Потенціальна енергія притягання дорівнює роботі ($\delta A = p dV = -dE_{\text{пот}}$), яку необхідно витратити проти сил притягання, щоб розвести молекули на

нескінченно велику відстань (тоді $E_{\text{пот}}=0$). Притягання молекул у рівнянні Ван-дер-Ваальса представляється додатковим тиском $p' = +v^2a/V^2$, відповідно потенціальна енергія взаємодії визначається

$$\text{формулою} \quad A = \int_V^{+\infty} \frac{v^2a}{V^2} dV = -\frac{v^2a}{V} \Big|_V^{+\infty} = -v^2a \left(\frac{1}{\infty} - \frac{1}{V} \right) = \frac{v^2a}{V}, \quad (13)$$

$$\text{отже, } E_{\text{пот}} = -A = -\frac{v^2a}{V}, \text{ а внутрішня енергія } U = C_V T - \frac{v^2a}{V}. \quad (14)$$

{ зміна енергії взаємодії при розширенні газу:

$$\Delta E_{\text{пот}} = E_{\text{пот}2} - E_{\text{пот}1} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{v^2a}{V^2} dV = \frac{v^2a}{V} \Big|_{V_1}^{V_2} = v^2a \cdot \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) < 0 \}$$

Отже, напишемо рівність $Q_1=Q_2$ прийнявши, що після дроселювання розріджений газ дуже близький до ідеального, тому $p_2 V_2 = vRT_2$):

$$C_V T_1 - \frac{v^2a}{V_1} + p_1 V_1 = C_V T_2 + p_2 V_2 = C_V T_2 + vRT_2. \quad (15)$$

З рівняння Ван-дер-Ваальса маємо:

$$pV = \frac{vRTV}{V-vb} - \frac{v^2a}{V}. \quad (16)$$

Розпишемо перший доданок (15) наступним чином:

$$\frac{vRTV}{(V-vb)} = \frac{v(RTV - RTvb + RTvb)}{(V-vb)} = \frac{vRT(V-vb) + v^2RTb}{V-vb} = vRT + \frac{v^2RTb}{V-vb}.$$

Тоді рівність (15) запишеться:

$$C_V T_1 - \frac{v^2a}{V_1} + vRT_1 + \frac{v^2RT_1b}{V_1-vb} - \frac{v^2a}{V_1} = C_V T_2 + vRT_2, \quad \text{а так як } C_V + vR = C_p,$$

отримуємо

$$T_2 - T_1 = \Delta T = \frac{v^2}{C_p} \left(T_1 \frac{Rb}{V_1 - vb} - \frac{2a}{V_1} \right) = \frac{1}{C_{pm}} \left(T_1 \frac{Rb}{V_{\mu 1} - b} - \frac{2a}{V_{\mu 1}} \right) \quad (17)$$

Формула (17) виражає **інтегральний ефект Джоуля-Томсона**. У залежності від початкових значень T_1 і V_1 вираз у дужках може мати додатне, від'ємне і нульове значення. Інверсія знаку відбувається за тих температур T_1 при деякому заданому об'ємі V_1 , коли $\Delta T=0$:

$$T_{in} \frac{Rb}{V_1 - vb} - \frac{2a}{V_1} = 0 \rightarrow T_{in} = \frac{2a}{V_1} \cdot \frac{V_1 - vb}{Rb} \rightarrow \underline{T_{in} = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{vb}{V_1} \right)}. \quad (18)$$

Залежність інверсії інтегрального ефекту Джоуля-Томсона від V_1 відображена на рис.4. З (18) і графіка видно, що у достатньо розріджених газів ($vb/V \ll 1$) температура інверсії збігається з такою ж температурою диференціального ефекту $T_{in} = \frac{2a}{Rb}$. На рис.4 залежність (18) розрахована для 1 моля азоту з поправками $a=0,133$, $b=0,00004 \text{ м}^3$ і видно, що вже при $V_{\mu} \approx 20b$ 1 моль азоту можна вважати сильно розрідженим, оскільки крива наближається до значення $T_{in}=800,24 \text{ К}$. А це означає, що отриману у результаті роботи зовнішніх сил на стиск газу енергію, газ, розширюючись після дроселювання, вже не може настільки зменшити її (пониженням своєї внутрішньої енергії), щоб достатньо сильно охолонути, і може залишитись нагрітим: $\Delta T > 0$. Поведінка кривої інверсії газу ван-дер-ваальса характерна для всіх реальних газів.

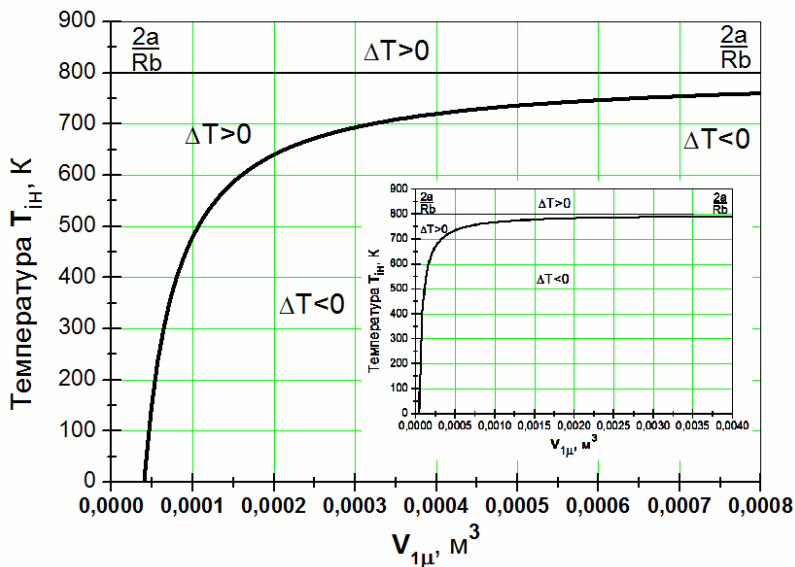


Рис. 4. Розрахована для азоту (1 моль) крива інверсії ефекту Джоуля-Томсона.

При збільшенні щільності газу (коли та сама кількість газу "протискується" через дросель більшим тиском, отже має менший об'єм) значення T_{in} зменшується (18) і найменшим об'ємом є vb . Але

слід мати на увазі, що при виведенні формул початковий стан передбачався газоподібним (молекули повинні були знаходитися на досить великих відстанях одна від одної) і тільки для таких станів є зміст говорити про температуру інверсії.

Ми вже якісно розглядали причину виникнення ефекту Джоуля-Томсона і відмічали, що він краще повинен проявлятися за низьких температур. Формула (17) дає можливість прослідкувати кількісну сторону цього явища. З неї чітко видно залежність зміни температури ΔT при дроселюванні від *початкових* значень температури T_1 і об'єму V_1 тої порції газу (наприклад, кількості молів), яка пройшла перегородку (дросель). Як видно з (17), залежність $\Delta T(T_1)$ є лінійна з параметром V_1 . На рис.5 представлені 4 графіки розраховані для 1 моля азоту, але різного об'єму (за поправками з табл.1, $C_{p\mu}=29,12$ Дж/(моль·К)). З них, наприклад, видно, що при 273 К нестиснутий азот (пряма $1V_\mu$) після дроселювання має температуру T_2 на $\approx 0,25$ К меншу за початкову T_1 ($\Delta T = -0,25$ К), а стиснутий той же 1 моль азоту до об'єму $0,25V_\mu$ вже понизить свою температуру на $\approx 1,1$ кельвін.

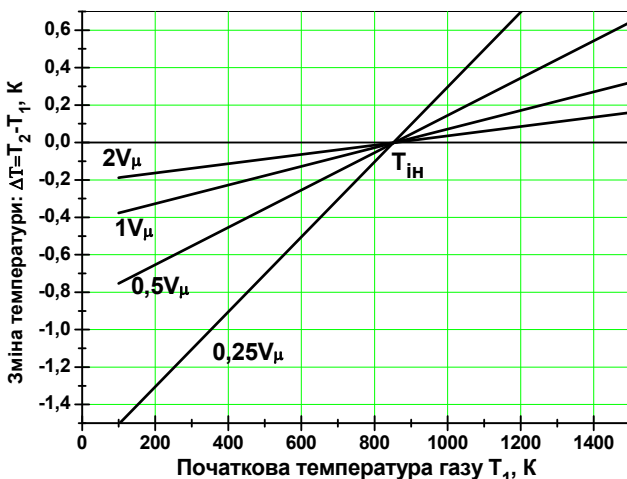


Рис. 5. Зміна температури в результаті дроселювання 1 моля азоту (17) в залежності від його температури до дроселювання (T_1) і за різних початкових об'ємах V_1 відповідно стиснутого 1 моля газу (молярний об'єм брався за нормальних умов: $1V_\mu = 0,0224$ м³).

З серії прямих рис.5 чітко видно, що більше стискання і зменшення температури газу до дроселювання призведе до все більш швидкого охолодження газу, що і застосовується у циклічних холодильних машинах. Всі прямі проходять через точку інверсії температури (для азоту $T_{in} \approx 852$ К), вище якої процес Джоуля-Томсона веде до нагрівання газу.

Також за формулою (17) на рис.6 зображені залежності $\Delta T(V_1)$, де параметром є початкова температура T_1 газу (до дроселювання) у процесі Джоуля-Томсона. У розрахунках вона змінювалась від 100 К до 400 К і, як видно з серії кривих, це дуже слабо впливає на результат ефекту, якщо 1 моль газу матиме початковий об'єм хоча б у 2 рази більший ($V_\mu \geq 2$), ніж за нормальних умов (тобто $0,0224$ м³). Навіть у межах нормальних умов (крива $T_1=300$ К, $V_\mu=1$) зміна T_1 від 100 К до 400 К дуже слабо вплинула на ефект зміни температури ΔT після дроселювання – від -0,4 до -0,2 кельвінів. Але на цих графіках також видно, що при малих початкових об'ємах (менше $V_{\mu 1} < 0,2$) вплив температури газу на результат ефекту може сягати декількох градусів.

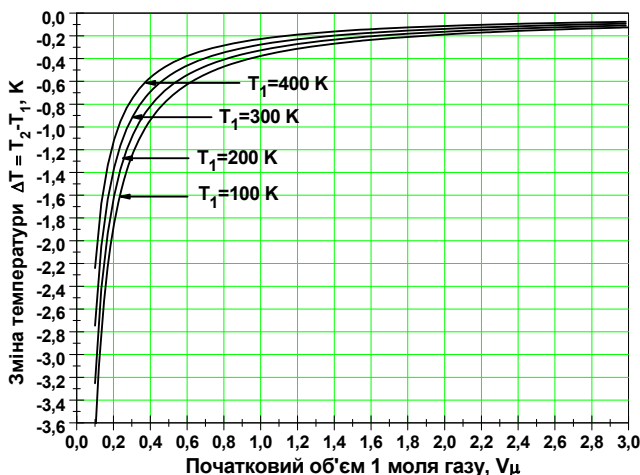


Рис. 6. Зміна температури в результаті дроселювання 1 моля азоту (17) у залежності від його об'єму до дроселювання (V_1) і за різних початкових температур T_1 (молярний об'єм азоту за нормальних умов дуже близький до значення $V_\mu=0,0224$ м³ і був прийнятий за одиницю).



**Тести і задачі до практичних занять
і підсумкових контрольних робіт**

ВСТУП

Контроль знань, умінь і навичок є невід’ємною складовою частиною навчального процесу. Досвід роботи вищої школи свідчать, що контроль є ефективним тільки тоді, коли він дає можливість систематично стежити і впливати на зміст і методи навчання і, зокрема, на самостійну роботу студентів. Контроль – трудомістка ділянка педагогічної діяльності, особливо тепер, коли загальна фізика викладається для різних груп студентів, що навчаються кожна за своїм напрямком спеціалізації. Систематичний контроль вимагає як багато часу, так і став фізично дуже трудомістким з вимог дотримання більшої однорідності у проведенні контролю та оцінці знань різними викладачами у різних навчальних групах. Не останньою є і та причина, що поширення набуває дистанційне вивчення дисциплін за відповідними навчальними програмами, отже, і дистанційний контроль, і самоконтроль знань. Отже, впровадження тестового (стандартизованого) контролю дає можливість охопити одночасно велику кількість студентів і його можна проводити з оптимальною для навчального процесу періодичністю, варіативністю і, головне, однорідністю.

Найпоширенішим засобом контролю є тести-картки і тести контрольних запитань, якісних або кількісних задач, вправ, і т.п. та відповідей до них. У тестових завданнях (запитаннях) послідовного вибору студенту після кожного завдання зразу ж пропонуються на вибір декілька відповідей з яких правильною або найповнішою найчастіше є тільки одна. Такий метод контролю знань є більш прийнятним у міжсесійний період і як метод швидкого контролю поточних знань студента.

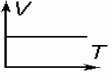
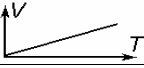
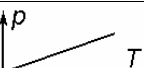
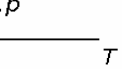
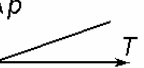
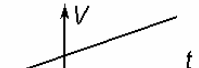
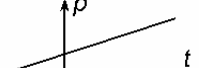
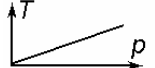
Що стосується такого предмету як фізика, то тут тести є не заміною формою активного контролю. Зокрема, вона доцільна тоді, коли те або інше явище, поняття, величину, правило необхідно охарактеризувати з різних точок зору, коли треба виділити необхідні і достатні умови, звернути увагу на причинно-наслідкові зв’язки тощо. Ефективність такого контролю зростає, якщо серед відповідей пропонувати дві або більше правильних, які одна одну доповнюють і тільки разом задовольняють умову правильності – такими є тест-картки, у яких записана кількість завдань та кількість правильних відповідей. Доцільно мати декілька варіантів одної тест-картки з відповідними варіантами відповідей, які викладач сам записує їх при підготовці до проведення контролю (тут опубліковано варіант 1 для кожної тест-картки, більше прикладів подібних варіантів і пояснень до їх написання і використання див. у збірнику тестів [14]).

Підсумкові тести (підсумковий контроль знань) містять запитання з декількох різних тем, згруповані за рівнем складності (рівень 1, рівень 2), мають декілька варіантів по 10 задач більш підвищеної складності, деякі з них потребують окремого розв’язку і призначені для поглибленого вивчення матеріалу.

Пропоновані тести і задачі з термодинаміки включають також невелику кількість питань і задач з попередньо вивченого студентами розділу “Молекулярна фізика”, що викладається у ДВНЗ «УЖНУ» як загальний курс дисципліни “Молекулярна фізика і термодинаміка”.

Тест-картка 1(1). ГАЗОВІ ЗАКОНИ
(є одна і більше правильних відповідей)

1. Який процес називається ізотермічним ?
2. Вкажіть формулювання закону Гей-Люссака, його аналітичні вирази і графіки.
3. Який процес називається ізохоричним ?
4. Вкажіть формулювання закону Бойля-Маріотта, його аналітичні вирази і графіки.
5. Який процес називається ізобаричним ?
6. Вкажіть формулювання закону Дальтона, його аналітичний вираз(и) і графік(и).
7. Який газ називається ідеальним ?
8. Вкажіть формулювання закону Шарля, його аналітичний вираз(и) і графік(и).
9. Вкажіть формулювання закону Авогадро.
10. Вкажіть формулювання і рівняння стану ідеального газу.

Код	А	В	С
4	Для даної маси газу добуток тиску на об'єм за незмінної температури є величина стала.	$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$	
6	Процес, при якому тиск залишається сталим.	$p_1 V_1 = p_2 V_2$	
1	Такий газ, між молекулами якого немає сил взаємодії і розмірами яких нехтуємо.	$p_1 = p_2 \frac{T_1}{T_2}$	
5	Процес, що протікає за сталої температури.	$V_t = V_0(1 + \alpha t)$	
8	Тиск суміші газів дорівнює сумі парціальних тисків газів, що утворюють суміш.	$pV = \frac{m}{\mu} RT$	
3	Для даної маси газу відношення добутку об'єму на тиск до абсолютної температури є величина стала.	$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$	
2	За сталою тиску коефіцієнт об'ємного розширення для всіх газів однаковий і дорівнює $1/273 \text{ K}^{-1}$.	$V_1 = V_2 \frac{T_1}{T_2}$	
7	У різних газів, що знаходяться у рівних об'ємах за однакових температур і тисків, міститься однакове число молекул.	$\frac{p_1 V_1}{p V} = \frac{T_0}{T_1}$	
10	За сталою об'єму термічний коефіцієнт тиску для газів однаковий, і дорівнює $1/273 \text{ K}^{-1}$.	$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots$	
9	Процес при якому об'єм газу залишається сталим.	$p_t = p_0(1 + \beta t)$	
11	За сталою тиску об'єм даної маси газу прямо пропорційний його абсолютній температурі.	$V = \frac{V_0}{T_0} T$	

Тест-картка 2(1). ТЕПЛОЄМНІСТЬ ГАЗУ
(є 1-2 правильні відповіді)

1. Що розуміють під числом ступенів вільності ?
2. Як розподіляється енергія за ступенями вільності ?
3. В однакових об'ємах за однакового тиску знаходяться по одному молю молекул H_2 , He і CO_2 . У якого із цих газів найбільша кінетична енергія поступального руху ?
4. У якого із цих газів найменша середня швидкість поступального руху ?
5. У якого із цих газів за однакової температури більша кінетична енергія обертання ?
6. Що називається кількістю теплоти ?
7. Що називається теплоємність тіла ?
8. Чи залежить теплоємність газу від температури ?
9. У якого із трьох газів Ne , N_2 , C_2H_4 (етилен) найбільша питома теплоємність за сталого об'єму c_v ?
($Ne - 20$, $N - 14$, $C - 12$).
10. У якого із цих трьох газів найменше значення c_v ?
11. Для якого із цих газів відношення $c_p/c_v = 1,4$?

Код	A	B	C
6	Енергія розподіляється порівну, незалежно від того, чи є вони ступенями вільності поступального, обертального чи коливного рухів.	Енергія розподіляється по $\frac{1}{2} kT$ на кожен ступень вільності поступального та обертального рухів, але по kT на кожен ступень вільності коливного руху.	Розподіл енергії за ступенями вільності залежить від хімічної природи газу (тобто того, скільки атомний газ).
7	У водню H_2 .	У гелію He.	У вуглекислого газу CO_2 .
1	У всіх газів однакова.	У неону Ne.	У азоту N_2 .
4	У етилену C_2H_4 .	Згідно з класичною теорією не залежить.	Згідно з квантовою теорією залежить.
5	Згідно з класичною теорією залежить тільки за високих температур.	Згідно з класичною теорією залежить тільки за низьких температур.	Згідно з квантовою теорією залежить тільки в області середніх температур.
2	Міра зміни внутрішньої енергії тіл, що відбувається при теплопередачі.	Величина, що вимірюється тією кількістю енергії, яка виділяється при повному згоранні 1 кг палива.	Величина, що вимірюється тією кількістю енергії, яка підвищує температуру тіла на 1 К.
8	Найменше число взаємозв'язаних координат, що описують рух тіла у просторі.	Найменше число незалежних координат, якими одночасно визначається положення тіла у просторі.	Найменше число незалежних між собою можливих переміщень механічної системи.
3	Кількість теплоти, необхідної для нагрівання одиниці маси речовини даного тіла на 1 К.	Кількість теплоти, необхідної для нагрівання 1 моля речовини на 1 К.	Кількість теплоти, необхідної для нагрівання тіла на 1 К.

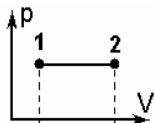
Тест-картка 3(1). ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТЕРМОДИНАМІКИ (є одна 1-2 правильні відповіді)

1. Що називають термодинамічною системою (т.с.) ?
2. Який стан т.с. називається рівноважним ?
3. Що таке термодинамічний параметр ?
4. Що розуміють під внутрішньою енергією т.с. ?
5. Що розуміють під внутрішньою енергією ідеального газу ?
6. Що розуміють під зовнішньою роботою у термодинаміці ?
7. Що називають кількістю теплоти ?
8. Чи можна передавати тілу деяку кількість теплоти, не викликаючи цим підвищення його температури ?
9. Чи можна говорити, що тіло (т.с.) має запас певної кількості теплоти ?
10. Які є форми передачі енергії ?
11. Що таке термодинамічний процес ?

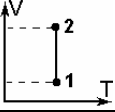
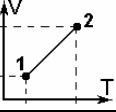
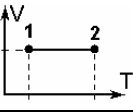
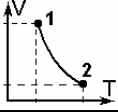
Код	A	B	C
8	Перехід впорядкованого руху тіла, як цілого, в енергію впорядкованого руху частин іншого тіла	Величину, що вимірюється векторним добутком сили на шлях пройдений тілом	Величину, що вимірюється добутком шляху на складову сили вздовж шляху.
9	Міра зміни внутрішньої енергії тіла, що відбувається при теплообміні.	Кількість енергії, що виділяється при згоранні 1 кг палива.	Кількістю енергії, яка підвищує температуру тіла на 1 К.
7	... через виконання зовнішньої роботи, при якій енергія впорядкованого руху одного тіла переходить в таку ж енергію другого тіла.	... через нагрівання, при якому проходить безпосередній обмін енергією між частинками двох взаємодіючих тіл.	... через виконання зовнішньої роботи або через нагрівання, які є рівноцінними формами передачі енергії.
6	... така зміна стану тіла (або т.с.), що характеризується тільки теплообміном.	... усякий перехід тіла (або т.с.) з одного стану в інший.	... таке перетворення стану тіла (т.с.), яке визначається зміною внутрішньої енергії.
5	Кінетичну енергію хаотичного руху молекул та потенціальна енергія міжмолекулярної взаємодії.	Кінетичну енергію хаотичного (поступального) руху молекул.	Функцію стану т.с., що включає різні види енергій всіх частинок: енергію руху, взаємодії, електронів тощо.
4	Не можна. Кількість теплоти виражається різницею температур тіл, між якими проходить теплообмін.	Можна. Наприклад, при таненні льоду йому надається теплота, а температура залишається незмінною.	Не можна.
1	... при якому внутрішня енергія т.с. залишається незмінною як завгодно довго.	... при якому параметри т.с., які її характеризують, з часом не змінюються.	... при якому p і T , що характеризують т.с., з часом не змінюються.
3	Сукупність тіл, взаємодія яких із середовищем полягає в обміні енергією через роботу та нагрівання	Сукупність макротіл, що обмінюються енергією між собою і навколишніми тілами.	Сукупність макротіл, заданих параметрами стану і внутрішньою енергією.
2	Ознака, що характеризує тіло (т.с.) і залежить від температури, наприклад, густина, тиск, електричний опір.	Ознака, що характеризує тіло (т.с.) і виражається через значення теплових величин: температура, теплоємність.	Ознака, що характеризує тіло (т.с.) і має об'єктивну міру. Наприклад, густина, температура, показник заломлення.

Тест-картка 4(1). I-ий ПРИНЦИП ТЕРМОДИНАМІКИ
(є 1-2 правильні відповіді)

1. Яка величина у 1-му принципі термодинаміки залежить від температури ?
2. Як записується 1-й принцип термодинаміки для ізотермічного процесу ?
3. Якою буде зміна внутрішньої енергії газу при ізотермічному процесі ?
4. Як записується 1-й принцип термодинаміки для ізохоричного процесу ?
5. Як записується 1-й принцип термодинаміки для ізобаричного процесу ?
6. Який процес у термодинамічній системі (т.с.) називається адіабатичним ?
7. Як записується 1-й принцип термодинаміки для адіабатичного процесу ?
8. Чому дорівнює зміна внутрішньої енергії газу при адіабатичному процесі ?

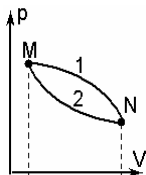


9. На p-V діаграмі зображений процес зміни стану ідеального газу. Яка із V-T діаграм відповідає цьому процесу ?
10. Як повинна змінитись абсолютна температура ідеального газу, щоб при зменшенні об'єму у 2 рази тиск зменшився також у 2 рази ?
11. Який термодинамічний процес називається циклом ?
12. Термодинамічна система (т.с.) здійснює цикл, який складається з двох ізотермічних і двох адіабатичних процесів (цикл Карно). Які послідовні зміни кількості теплоти Q відбуваються під час здійснення цих ізопроесів циклу (першим здійснюється ізотермічний процес) ?

Код	A	B	C	D
5				
4	$dQ = dA$	$dQ = 0$	$dQ = dU$	$dU = -dA$
6	... процес, при якому не відбувається теплообмін між т.с. і навколишнім середовищем.	... процес, при якому внутрішня енергія т.с. залишається незмінною.	... процес, при якому т.с., зазнавши ряду змін, повертається у вихідне положення.	... процес, який протікаючи у зворотному напрямі, проходить через ті самі стани, що й у прямому, але у зворотній послідовності.
2	$dU = 0$	$dA = 0$	$dT = 0$	$dQ = dU + dA$
1	Внутрішня енергія U	Зовнішня робота A	Кількість переданої теплоти	Зменшиться у 2 рази
3	Зменшиться у 4 рази.	Не зміниться.	Збільшиться у 2 рази	Збільшиться у 4 рази
7	Зменшується – не змінюється – зростає – не змінюється.	Зростає – не змінюється – зростає – не змінюється.	Не змінюється – зменшується – не змінюється – зростає.	Зростає – не змінюється – зменшується – не змінюється.

Тест 5. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПРОЦЕСИ

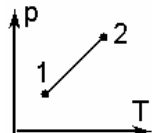
(є 1-2 правильні відповіді)



1. На рисунку точки M і N відмічають два стани термодинамічної системи (т.с.), криві 1 і 2 – шляхи переходу т.с. з одного стану в інший. Чи залежить від шляху переходу: а) величина роботи, б) внутрішня енергія?

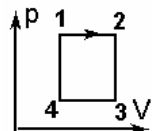
1. а) залежить 2. а) не залежить 3. а) не залежить 4. а) залежить
б) залежить б) не залежить б) залежить б) не залежить

2. Якому з переходів на попередньому рисунку (1 чи 2) відповідає:
а) найвища температура, б) найбільша робота ?



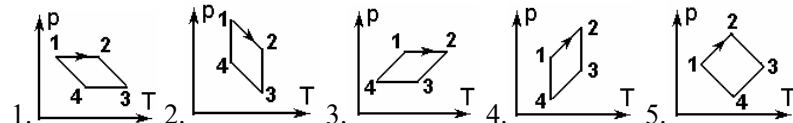
3. На рисунку надано графік зміни стану газу при нагріванні. Який об'єм газу більший: початковий чи кінцевий ?

1. Початковий. 2. Кінцевий. 3. Однакові.



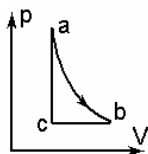
4. Якій точці (1, 2, 3 чи 4) на діаграмі зміни стану ідеального газу відповідає мінімальне значення температури ?

5. На якій із діаграм р-Т правильно відображений процес, поданий на попередньому рисунку у координатах р-V ?

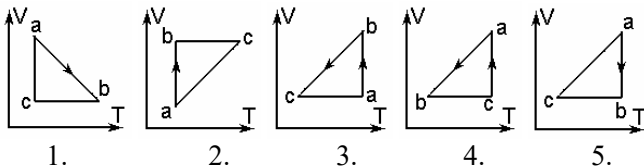


6. Термодинамічна система (т.с.) здійснює цикл, який складається з двох ізотермічних і двох адіабатичних процесів (цикл Карно). Які послідовні зміни кількості теплоти Q відбуваються під час здійснення цих ізопроцесів циклу (першим здійснюється ізотермічний процес більшої температури) ?

1. Зменшується – не змінюється – зростає – не змінюється.
2. Зростає – не змінюється – зростає – не змінюється.
3. Не змінюється – зменшується – не змінюється – зростає.
4. Зростає – не змінюється – зменшується – не змінюється.
5. Зменшується – зменшується – зростає – зростає.
6. Не змінюється – зростає – не змінюється – зменшується.

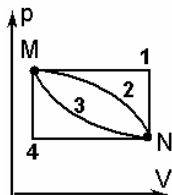


7. На діаграмі p - V зображений коловий процес (ділянка “ ab ” – ізотерма). На якій з V - T діаграм правильно поданий цей самий процес ?



8. Газ із початкового стану з тиском p_0 і об’ємом V_0 розширюється до об’єму V в одному випадку ізобарично, в другому – ізотермічно, а в третьому – адіабатично. Коли виконується найбільша робота, а коли найменша ?

1. Найбільша при ізобаричному, найменша при ізотермічному.
2. Найбільша при ізотермічному, найменша при ізобаричному.
3. Найбільша при ізобаричному, найменша при адіабатичному.
4. Найбільша при ізотермічному, найменша при адіабатичному.
5. Найбільша при адіабатичному, найменша при ізобаричному.
6. Найбільша при адіабатичному, найменша при ізотермічному.



9. Перехід газу із стану M у стан N здійснюється чотирма різними способами. При якому способі робота газу має:

а) максимальне значення, б) мінімальне значення ?

10. Які умови мають виконуватися, щоб процес був оборотним ?

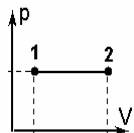
1. При протіканні процесу у зворотному напрямі т.с. має проходити через ті самі стани (в оберненій послідовності).
2. Т.с. має повернутися у вихідне положення не зазнавши зміни внутрішньої енергії.
3. Процес має бути одночасно рівноважним.
4. Процес може бути одночасно рівноважним.

11. Газ розширюється від об’єму V_1 до об’єму V_2 один раз процес ізотермічний, другий раз – адіабатичний. В якому ізопроцесі тиск змінюється більше ?

1. При ізотермічному.
2. При адіабатичному.
3. В обох процесах однаково.

Тест 6. ЦИКЛ КАРНО - 1

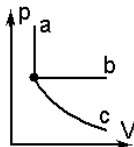
(є 1-2 правильні відповіді)



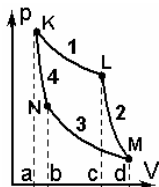
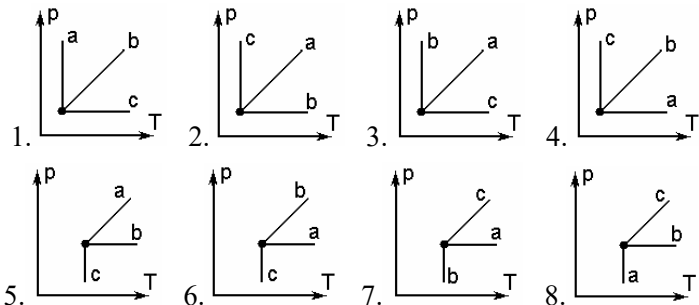
1. На діаграмі p - V поданий процес зміни стану ідеального газу. На якій із V - T діаграм правильно відображений цей процес ?



2. Яка із цих діаграм відповідає ізотермічному процесові в ідеальному газі ?



3. На діаграмі p - V подана зміна стану газу для трьох процесів: процес C – ізотермічний. Яка із діаграм p - T правильно відображає цей процес ?



4. Якою площею на діаграмі прямого циклу Карно обчислюється робота теплової машини ?

1. $aKLMd$ 2. $aKNMd$ 3. $KLMNK$ 4. $aKLc$ 5. $cLMd$

5. Який із процесів (1, 2, 3, 4) прямого циклу Карно є адіабатичним ?

6. За якою площею фігур на діаграмі циклу Карно можна обчислити (графічно) роботу при адіабатичному розширенні ?

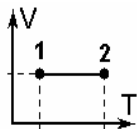
1. $aKNb$ 2. $bNMd$ 3. $aKLc$ 4. $cLMd$

7. Який із процесів на діаграмі у випадку оберненого циклу Карно відповідає ізотермічному розширенню ?

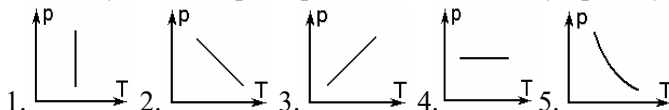
8. Які зміни внутрішньої енергії термодинамічної системи відбуваються при здійсненні прямого циклу Карно (див. попередній рисунок) з точки К ?
1. Зменшується – не змінюється – зростає – не змінюється.
 2. Не змінюється – зменшується – не змінюється – зростає.
 3. Зростає – зростає – зменшується – зменшується.
 4. Зменшується – зменшується – зростає – зростає.
 5. Не змінюється – зростає – не змінюється – зменшується.
9. Що таке теплова машина ?
1. Пристрій, у якому за рахунок внутрішньої енергії термодинамічної системи відбувається теплообмін.
 2. Пристрій, у якому за рахунок одержаної ззовні теплоти виконується робота ($A > 0$).
 3. Такий пристрій, у якому здійснюється цикл KLMNK.
 4. Такий пристрій, у якому здійснюється цикл aKLMda.
 5. Такий пристрій, у якому здійснюється цикл aKNMda.
10. Який коефіцієнт корисної дії циклу Карно (η %), якщо температура холодильника 7°C , нагрівника -127°C ?
1. 85,8 %
 2. 70 %
 3. 30 %
 4. 14,2 %
 5. 5,35 %

Тест 7. ЦИКЛ КАРНО – 2

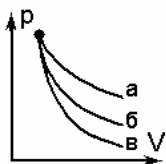
(є одна і більше правильних відповідей)



1. На діаграмі V-T подано графік зміни стану ідеального газу. Яка діаграма p-T відповідає цьому процесу ?

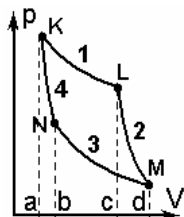


2. Яка із цих діаграм відображає ізотермічний процес в ідеальному газі ?



3. На графіку подані дві адіабати (для газів CO_2 і He) і спільна ізотерма. Яка із цих кривих є ізотерма, а яка адіабата якому газу належить ?

1. а – ізотерма, б – адіабата He , в – адіабата CO_2
2. а – ізотерма, б – адіабата CO_2 , в – адіабата He
3. а – адіабата CO_2 , б – адіабата He , в – ізотерма
4. а – адіабата He , б – адіабата CO_2 , в – ізотерма



4. Якою площею на графіку обчислюється робота оберненого циклу Карно ?

1. aKLMd 2. aKNMd 3. KLMNK
4. bNMd 5. KNMLK 6. dMLKa

5. Який із процесів (1, 2, 3, 4) циклу Карно є ізотермічним ?

6. За якою площею фігур на діаграмі прямого циклу Карно можна обчислити (графічно) роботу при ізотермічному стисненні ?

1. aKNb 2. aKLc 3. bNMd 4. cLMd 5. dMNb

7. Який із процесів на діаграмі у випадку оберненого циклу Карно відповідає адіабатичному стисненню ?

8. Які зміни внутрішньої енергії термодинамічної системи відбуваються при здійсненні оберненого циклу Карно із точки K ?

1. Зменшується – не змінюється – зростає – не змінюється.
2. Не змінюється – зменшується – не змінюється – зростає.
3. Зменшується – зменшується – зростає – зростає.
4. Зростає – зростає – зменшується – зменшується.
5. Не змінюється – зростає – не змінюється – зменшується.

9. Що таке холодильник теплової машини ?

1. Такий пристрій, у якому теплота переноситься від холодного тіла до більш нагрітого за рахунок зовнішньої роботи.
2. Такий пристрій, у якому температура газу знижується за рахунок зменшення його внутрішньої енергії.
3. Такий пристрій, який працює за циклом KNMLK.
4. Такий пристрій, який працює за циклом KLMNK.
5. Такий пристрій, якому робоче тіло віддає ту частину теплоти, яка не перетворилася в роботу.

10. Як ефективніше збільшити коефіцієнт корисної дії теплової машини, що працює за циклом Карно: підвищенням температури нагрітника T_1 при незмінній температурі холодильника T_2 чи зниженням T_2 за сталої T_1 ?

1. Ефективніше при $T_2 = \text{const}$ підвищувати T_1 .
2. Ефективніше при $T_1 = \text{const}$ знижувати T_2 .
3. Обидва шляхи дають однаковий результат.

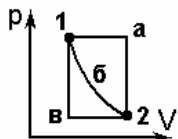
11. Коефіцієнт корисної дії теплової машини завжди обчислюється за формулою (у відносних одиницях):

$$1. \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad 2. \eta = \frac{A_{\text{корис}}}{A_{\text{затр}}} \quad 3. \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad 4. \eta = \frac{Q_2}{Q_1} 100.$$

Тест-картка 8(1). II-й ПРИНЦИП ТЕРМОДИНАМІКИ

(є 1-2 правильні відповіді)

1. Чи може задана кількість механічної енергії повністю перетворитися у внутрішню енергію ?
2. Чи завжди термодинамічна система (т.с.) при охолодженні віддає таку саму кількість теплоти, яка була витрачена на її нагрівання ?
3. Які величини не змінюються, якщо т.с., здійснюючи оборотний процес, повертається у вихідне положення ?
4. Які величини не змінюються, якщо т.с., здійснюючи необоротний процес, повертається у вихідне положення ?
5. Що буде відбуватися з ентропією (S) при оборотних процесах ?
6. Що буде відбуватися з ентропією при необоротних процесах ?



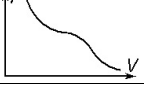
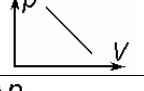
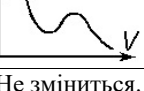
7. Газ переходить із стану 1 у стан 2 трьома різними процесами: а, б, в. Процес (б) – ізотермічний. У якому випадку зміна ентропії найбільша, а у якому найменша ?
8. Два тіла з температурами $T_1 > T_2$ приведені у дотик і теплоізолювані від навколишнього середовища. Як у процесі теплообміну буде змінюватися ентропія кожного тіла і сумарна ентропія двох тіл ?
9. Три гази He, H_2 і CO_2 (по 1 моль) нагрілися ізохорично до однакової температури. У якого газу буде найбільша зміна ентропії ?
10. ...У якого газу буде найменша зміна ентропії ?
11. Як графічно відображається цикл Карно через ентропію S і абсолютну температуру T на діаграмі T - S ?
12. Термодинамічна система здійснює цикл, який складається з двох ізотермічних і двох адіабатичних процесів (цикл Карно). Які послідовні зміни кількості теплоти відбуваються під час здійснення цих ізопроцесів циклу (першим здійснюється ізотермічний процес з більшою температурою) ?
13. Термодинамічна система здійснює цикл Карно. Які послідовні зміни ентропії відбуваються під час здійснення ізопроцесів циклу Карно (першим здійснюється ізотермічний процес) ?

Код	A	B	C	D
4				
5	Внутрішня енергія	Виконана робота	Ентропія	Одержана (віддана) кількість теплоти.
6	У всіх трьох випадках зміна ентропії однакова.	При процесі (а) – найбільша, при процесі (б) – найменша.	При процесі (а) – найбільша, при процесі (в) – найменша.	При процесі (а) і (в) – однакова, при процесі (б) – найменша.
2	$\Delta S_1 < 0, \Delta S_2 > 0, \Delta S = 0$	$\Delta S_1 > 0, \Delta S_2 < 0, \Delta S = 0$	$\Delta S_1 < 0, \Delta S_2 > 0, \Delta S > 0$	$\Delta S_1 > 0, \Delta S_2 < 0, \Delta S > 0$
3	$\Delta S_1 > 0, \Delta S_2 > 0, \Delta S > 0$	у He	у H ₂	у CO ₂
1	Може. Наприклад, гальмування рухомого тіла до зупинки. Тут вся кінетична енергія тіла перейде на збільшення внутрішньої енергії тіла і середовища, що проявиться у нагріванні.	Якщо т.с. при нагріванні виконувала роботу, то вона віддає холодильнику меншу кількість тепла, ніж ту, яка була витрачена на її нагрівання.	Так, за умови, що т.с. при цьому не виконувала ніякої роботи.	Не може. Це заперечує принципам термодинаміки (адже к.к.д. теплової машини не може дорівнювати 1).
7	Не змінюється.	Зростає.	Зменшується.	У всіх однакова.
8	Не змінюється – зменшується – не змінюється – зростає	Зростає – не змінюється – зменшується – не змінюється	Зменшується – зменшується – зростає – зростає	Не змінюється – зростає – не змінюється – зменшується
9	Не змінюється – зменшується – не змінюється – зростає	Зменшується – зменшується – зростає – зростає	Зростає – не змінюється – зменшується – не змінюється	Зростає – зростає – зменшується – зменшується

Тест-картка 9(1). РЕАЛЬНИЙ ГАЗ

(є 1-2 правильні відповіді)

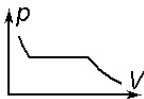
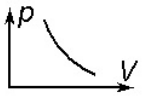
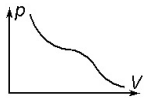
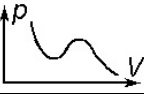
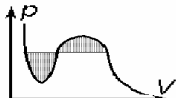
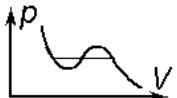
1. Який фізичний зміст має постійна a у рівнянні Ван-дер-Ваальса?
2. Яке відношення густини рідини до густини її насиченої пари при критичній температурі $T_{кр}$?
3. Вкажіть ізотерми для речовини, температура якої: а) менша критичної, б) дорівнює критичній.
4. При критичній температурі питома теплота пароутворення дорівнює нулю. Чому?
5. Газ перетворюється у рідину, якщо його стиснути і понизити температуру. Чому при розширенні газу в пустоту він також може перетворитись у рідину?
6. Чим пояснити, що в процесі дроселювання при кімнатній температурі водень нагрівається, а кисень – охолоджується?
7. Який фізичний зміст має постійна b у рівнянні Ван-дер-Ваальса?
8. Чому дорівнює поверхневий натяг рідини при критичній температурі?
9. Дві колби з різними об'ємами з'єднані трубою з краном. Ця система теплоізольована. У кожній з колб знаходиться однакова кількість реального газу за температури T_0 . Після відкриття крану газу змішалися. Як зміниться температура цієї суміші?
10. ... Як зміниться ентропія газу в результаті його змішування після відкриття крану?
11. Яким буде ефект Джоуля-Томсона і який характер зміни температура газу, якщо дроселюється газ, для якого силами притягання між молекулами можна знехтувати?
12. Сильно стиснуті азот і гелій при початковій температурі 300 К у процесі дроселювання розширюються до атмосферного тиску (при атмосферному тиску газу можна вважати ідеальними). Як зміниться температура кожного з цих газів?
13. У посудині об'ємом 5 л міститься 0,5 кг повітря (CI: $\mu=0,029$; $a=0,131$; $b=3,8 \cdot 10^{-5}$) за температури 5°C . Чому дорівнює внутрішній тиск газу, обумовлений притяганням молекул; яку приблизно частину він складає до тиску реального газу?
14. Вкажіть ізотерму Ван-дер-Ваальса для речовини, температура якої менша критичної.

Код	А	В	С
9	Поправка до об'єму 1 моля реального газу.	У 4 рази більший за власний об'єм 1 моля молекул даного газу.	
1	Реальний власний об'єм молекул даного газу у кількості 1 моль.	Стала, пропорційна внутрішньому тиску 1 моля реального газу.	
6	Залежить від початкових значень T і V газу.	Залежить від $T_{кр}$.	
8	Вся рідина вже перейшла у пару.	При $T_{кр}$ густини рідини і пари зрівнялись.	1
5	При розширенні газу без виконання роботи його температура зменшується.	При розширенні газу рвуться зв'язки між молекулами.	Це відношення може бути будь-яким.
3	Молекули H_2 значно менші за O_2 .	у H_2 $T_{інв}$ менша кімнатної температури, а у O_2 – більше.	
2	Стала, пропорційна сили взаємодії між шарами 1 моля газу.	Залежно від рідини зменшується до певного значення.	
10	Зросте.	Зменшиться.	Не зміниться.
11	$\Delta T=0$	$\Delta T>0$ (негативний)	$\Delta T<0$ (позитивний)
4	у азоту – зросте, у гелію – зменшиться	у азоту – зменшиться, у гелію – зросте	у азоту – зросте, у гелію – не зміниться
12	у азоту – не зміниться, у гелію – зросте	у азоту – зменшиться, у гелію – не зміниться	0
7	$\approx 15,4$ атм; $\approx 0,2$	$\approx 1,56 \cdot 10^6$ Па; $\approx 0,2$	$\approx 15,4 \cdot 10^6$ Па; ≈ 2

Тест-картка 10(1). РЕАЛЬНИЙ ГАЗ

(є одна і більше правильних відповідей)

1. Вкажіть розмірність фізичної величини a у рівнянні Ван-дер-Ваальса.
2. Вкажіть розмірність фізичної величини b у рівнянні Ван-дер-Ваальса.
3. Назвіть фізико-статистичну необхідність для введення поправки b у рівняння реального газу.
4. Коефіцієнт α_{12} поверхневого натягу рідини при критичній температурі дорівнює нулю – чому?
5. У балоні об'ємом $V=0,5$ л міститься 3 моля якогось газу. При температурі $T_1=320$ К тиск газу становить $p_1=2 \cdot 10^6$ Па, а при $T_2=200$ К тиск газу – $p_2=1 \cdot 10^6$ Па. Чи є цей газ за даних умов ідеальним?
6. У посудині об'ємом $V=8$ л знаходяться 0,32 кг кисню за температури 273°C (CI: $\mu=0,032$; $a=0,137$; $b=3 \cdot 10^{-5}$; $R=8,3$). Яким є тиск, зумовлений силами притягання молекул? Яку частину об'єму V складає власний об'єм молекул?
7. У балоні об'ємом $V=10$ л міститься 5 молів метану CH_4 (CI: $a=0,225$; $b=4,3 \cdot 10^{-5}$; $R=8,3$). Без зміни об'єму температура газу збільшилась з $T_1=300$ К до $T_2=450$ К. На скільки змінилась ентропія цього реального газу?
8. Яка функція стану не змінюється в ефекті Джоуля-Томсона?
9. Чому при розширенні реального газу у пустоту його температура може зменшитись?
10. Яким буде ефект Джоуля-Томсона, якщо дроселюється газ, для якого власним об'ємом молекул можна знехтувати?
11. Чому змінюється ентропія речовин при фазових переходах 1-го роду? Який знак і значення ΔS після нагрівання 1 кг льоду (H_2O) від 0°C до 50°C ?
12. Вкажіть ізотерми для речовини, температура яких: а) вища критичної, б) менша критичної.
13. Що характеризує горизонтальна лінія на рисунку ізотерми Ван-дер-Ваальса?
14. Що можна сказати про відношення площ двох заштрихованих ділянок на рисунку схематичної ізотерми Ван-дер-Ваальса?

Код	A	B	C
10	Це сферичний об'єм навколо двох молекул, що зіткнулися.	Це об'єм, який є малоімовірним для руху інших молекул у момент зіткнення двох з них.	
1	α_{12} залежить від сил взаємодії молекул на межі розділу двох поверхонь, а вона відсутня.	Тому що при $T_{кр}$ густини рідини і її пари стають однакові.	
9	Він залежить від різниці сил взаємодії молекул у поверхнях, що контактують, а при $T_{кр}$ ці сили однакові.	Змінюється кількість мікростанів для реалізації даного макростану.	
2	Так: тому що $p_1 T_1 \neq p_2 T_2$	Ні, тому що $p_1 T_2 \neq p_2 T_1$	$\text{Па} \cdot \text{м}^6 / \text{моль}^2$
8	Так, тому що $p_1 V = p_2$, а $p_1 T_2 \neq p_2 T_1$	Відсутня робота проти зовнішніх сил.	$\text{м}^3 / \text{моль}$
3	Виконується робота проти внутрішніх сил притягання.	Реальний власний об'єм молекул даного газу у кількості 1 моль.	
12	Рух частинок речовини стає більш неупорядкований.	Змінюється термодинамічна ймовірність даного макростану.	Поправка до об'єму 1 моля реального газу.
14	Хід експериментальної ізотерми в області двофазного стану.		
7	Границю розділу між рідиною і насиченою парою.	Виконується робота проти зовнішніх сил.	$\approx 0,94 \%$
4	$\approx 0,4 \text{ Дж/К}$	$\approx 50 \text{ Дж/К}$	$\text{Н} \cdot \text{м}^4 / \text{кг}$
6	ентальпія	ентропія	$p_{\text{внут}} \approx 2,14 \cdot 10^5 \text{ Па};$
5	внутрішня енергія,	кількість теплоти	$\approx 3,75 \%$
11	позитивним $\Delta T < 0$	негативним $\Delta T > 0$	$\text{Н} \cdot \text{м}^4 / \text{моль}^2$
13	$\Delta S \approx +1926 \text{ Дж/К}$	$\Delta S \approx -703 \text{ Дж/К}$	$\Delta S \approx +703 \text{ Дж/К}$
15	Залежність тиску насиченої пари від об'єму.	$\Delta T = 0$	Однакові: $s_1/s_2 = 1$
16	Різні: s_1/s_2 залежить від об'єму V у точці перетину.	Завжди верхня площа s_1 більша нижньої s_2 .	Завжди верхня площа $s_1 < s_2$.

Відповіді до тематичних тестів 1-10

Тест-картка 1 Газові закони						
№ питання	Коди варіантів			Коди відповідей		
	1(1)	1(2)	1(3)	1(1)	1(2)	1(3)
1.	4			5A (1C)		
2.	6			2AB, 11AB, 5B, 6C, 10C		
3.	1			9A (4C)		
4.	5			4A, 6B, 5C, 1C		
5.	8			6A (2C)		
6.	3			8A, 3B		
7.	2			1A		
8.	7			10A, 1B, 9B, 9C, 7C		
9.	10			7A		
10.	9			3A, 4B, 8B		

Тест-картка 2 Теплоємність газу						
№ питання	Коди варіантів			Коди відповідей		
	2(1)	2(2)	2(3)	2(1)		
1.	6			8BC		
2.	7			6B		
3.	1			1A		
4.	4			7C		
5.	5			7C		
6.	2			2A		
7.	8			3C		
8.	3			4BC		
9.				4A		
10.				1B		
11.				1C		

Тест-картка 3						
Основні поняття термодинаміки						
№ питання	Коди варіантів			Коди відповідей		
	3(1)	3(2)	3(3)	3(1)	3(2)	3(3)
1.	8			3AB		
2.	9			1B		
3.	7			2B		
4.	6			5C		
5.	5			5B		
6.	4			8A		
7.	1			9A		
8.	3			4B		
9.	2			4C		
10.				7ABC		
11.				6B		

Тест-картка 4						
1-й Принцип термодинаміки						
№ питання	Коди варіантів			Коди відповідей		
	4(1)	4(2)	4(3)	4(1)	4(2)	4(3)
1.	4			1A		
2.	6			4A(2A)		
3.	2			2A(3B)		
4.	1			4C(2B)		
5.	3			2D		
6.	5			6A		
7.				4B(4D)		
8.				4D		
9.				5B		
10.				3A		
11.				6C		
12.				7D		

Тест 5	
Термодинамічні процеси	
№ питання	№ відповіді
1.	4
2.	1 1
3.	3
4.	4
5.	3
6.	4
7.	3
8.	3
9.	1 4
10.	1 3
11.	2

Тест 6	
Цикл Карно - 1	
№ питання	№ відповіді
1.	3
2.	1
3.	5
4.	3
5.	2 4
6.	4
7.	3
8.	2
9.	2 3
10.	3

Тест 7	
Цикл Карно - 2	
№ питання	№ відповіді
1.	3
2.	1
3.	2
4.	3 5
5.	1 3
6.	3 5
7.	2
8.	1
9.	1 3 5
10.	2
11.	2 3

Тест-картка 8						
2-й Принцип термодинаміки						
№ питання	Коди варіантів			Коди відповідей		
	8(1)	8(2)	8(3)	8(1)	8(2)	8(3)
1.	5			1A		
2.	6			1BC		
3.	2			5AC		
4.	3			5A		
5.	1			7A		
6.	7			7B		
7.	4			6A		
8.				2C		
9.				3D		
10.				3B		
11.				4A		
12.				8B		
13.				9C		

Тест-картка 9(1) Реальний газ – 1						
№ питання	Коди варіантів			Коди відповідей		
	9(1)	9(2)	9(3)	9(1)	9(2)	9(3)
1.	9			2A,1B		
2.	1			8C		
3.	6			a)9C, б)6C		
4.	8			8B		
5.	5			5A		
6.	3			3B		
7.	2			1A,9B		
8.	10			12C		
9.	11			10B		
10.	4			10A		
11.	12			11A(B)		
12.	7			4B		
13.				7A(B)		
14.				2C		

Тест-картка 10(1) Реальний газ – 2						
№ питання	Коди варіантів			Коди відповідей		
	10(1)	10(2)	10(3)	10(1)	10(2)	10(3)
1.	10			2C,11C		
2.	1			8C		
3.	9			10B(A)		
4.	2			1AB		
5.	8			2B		
6.	3			6C,7C(5C)		
7.	12			4B		
8.	14			6AB		
9.	7			3A(8B)		
10.	4			11B(15B?)		
11.	6			9B(12B),13A		
12.	5			a)1C, б)10C		
13.	11			14A,15A		
14.	13			15C		
	15					
	16					

Підсумкові тести.

Рівень 1.

Варіант 1

1. Яка розмірність питомої теплоємності речовини?
1) Дж/(кг·К); 2) Дж/К; 3) Дж·кг/К.
2. При якому процесі кількість теплоти, що передана газу, дорівнює роботі, яку виконав газ?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
3. В якому стані тіло зберігає свій об'єм, але легко змінює форму?
1) у твердому; 2) у рідкому; 3) у газоподібному.
4. Як називається енергія руху і взаємодії складових частинок тіла?
1) внутрішня енергія; 2) потенціальна енергія; 3) кінетична енергія.
5. Як називається та частина внутрішньої енергії, яку тіло дістає або втрачає при теплопередачі?
1) теплота згоряння; 2) теплота плавлення; 3) кількість теплоти.
6. У циклі Карно на виконання роботи ΔA витрачено 20 % кількості тепла Q , одержаного від нагрівника. У скільки разів температура нагрівника T_1 перевищує температуру T_2 холодильника?
1) $T_1/T_2=1,25$; 2) $T_1/T_2=1,43$; 3) $T_1/T_2=1,67$;
4) $T_1/T_2=2,00$; 5) $T_1/T_2=2,50$. 6) $T_1/T_2=0,80$.
7. Який вид теплопередачі не супроводжується перенесенням речовини? А) Теплопровідність. Б) Конвекція. В) Випромінювання.
1) тільки Б; 2) А і В; 3) А і Б.
8. Яка кількість теплоти необхідна для перетворення у пару 5 кг ефіру (питома теплота пароутворення ефіру становить $3,5 \cdot 10^5$ Дж/кг) за температури кипіння?
1) $14,5 \cdot 10^2$ кДж; 2) $14,5 \cdot 10^5$ кДж; 3) $17,5 \cdot 10^5$ Дж.
9. Як зміниться внутрішня енергія газу при зниженні температури?
1) залишиться сталою; 2) підвищиться; 3) знизиться.
10. Як змінюється теплоємність при політропічному процесі?
1) залишається сталою; 2) збільшується; 3) зменшується.

Варіант 2

1. При якому процесі зміна внутрішньої енергії системи дорівнює переданій їй кількості теплоти?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
2. У якому з ізопроесів теплоємність дорівнює нулю?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
3. Як зміниться внутрішня енергія ідеального газу після ізотермічного стиснення?
1) не зміниться; 2) збільшиться; 3) зменшиться.
4. Який процес здійснився при стисненні ідеального газу, якщо робота, виконана над газом зовнішніми силами, дорівнює зміні внутрішньої енергії газу?
1) адіабатичний; 2) ізобаричний; 3) ізотермічний; 4) ізохоричний.
5. У циклі Карно на виконання роботи ΔA витрачено 30 % кількості тепла Q , одержаного від нагрівника. У скільки разів температура нагрівника T_1 перевищує температуру T_2 холодильника?
1) $T_1/T_2=1,25$; 2) $T_1/T_2=1,43$; 3) $T_1/T_2=1,67$;
4) $T_1/T_2=2,00$; 5) $T_1/T_2=2,50$; 6) $T_1/T_2=0,70$.
6. При якому процесі кількість теплоти, що передана газу, дорівнює роботі, яку виконав газ?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
7. Як змінюється внутрішня енергія ідеального газу при ізотермічному розширенні?
1) $\Delta U = 0$; 2) $\Delta U > 0$; 3) $\Delta U < 0$.
8. Як змінюється внутрішня енергія ідеального газу під час ізобаричного розширення?
1) зменшується; 2) збільшується; 3) залишається незмінною.
9. Із яких енергій складається внутрішня енергія реального газу?
1) кінетичної енергії всіх молекул; 2) енергії взаємодії атомів і молекул; 3) сума кінетичної енергії хаотичного руху молекул та потенціальної енергії їх взаємодії.
10. Що називається температурою?
1) міра внутрішньої енергії речовини; 2) міра числа зіткнень молекул; 3) міра середньої кінетичної енергії молекул.

Варіант 3

1. Якими ефектами у газі потрібно нехтувати для того, щоб газ вважати ідеальним?
1) масами молекул; 2) взаємодією молекул на відстані;
3) взаємодією молекул при зіткненні.
2. Як залежить тиск ідеального газу від температури за сталих маси та об'єму?
1) не залежить; 2) обернено пропорційно; 3) прямо пропорційно.
3. Із яких енергій складається внутрішня енергія ідеального газу?
1) середня потенціальна енергія взаємодії молекул; 2) енергія взаємодії атомів в молекулах; 3) кінетична енергія молекул.
4. Як змінюється внутрішня енергія ідеального газу під час адіабатичного стиснення?
1) не змінюється; 2) збільшується; 3) зменшується.
5. Вкажіть формулу для обчислення внутрішньої енергії даної маси m ідеального одноатомного газу.
1) $U = m \frac{3}{2} RT$; 2) $U = \frac{m}{\mu} \frac{3}{2} RT$; 3) $U = \frac{m}{\mu} \frac{3}{2} RT + W_n$.
6. Газ нагрівають в герметично закритій посудині. Який із вказаних процесів має місце?
1) адіабатичний; 2) ізобаричний; 3) ізотермічний; 4) ізохоричний.
7. Газ знаходиться під легко рухомим поршнем і розширюється при нагріванні. Який із вказаних процесів має місце.
1) адіабатичний; 2) ізобаричний; 3) ізотермічний; 4) ізохоричний.
8. Як залежить внутрішня енергія ідеального одноатомного газу від температури?
1) не залежить; 2) обернено пропорційно; 3) прямо пропорційно.
9. Для якого із перерахованих процесів виконується умова $Q = A$?
1) адіабатичного; 2) ізобаричного; 3) ізотермічного; 4) ізохоричного.
10. Яке із рівнянь першого закону термодинаміки справедливе для ізотермічного процесу?
1) $Q = \Delta U + A$; 2) $Q = \Delta U$; 3) $Q = A$; 4) $\Delta U = A$;

Варіант 4

- В якому процесі температура ідеального газу зростає при його стискуванні?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
- В якому процесі температура ідеального газу не змінюється при його стискуванні?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
- Яка із перерахованих фізичних величин залишається незмінною в адіабатичному процесі?
1) тиск; 2) ентропія; 3) температура; 4) об'єм; 5) жодна.
- Який із виразів завжди відповідає коефіцієнту корисної дії η циклу теплової машини?
$$1) \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}; \quad 2) \eta = \frac{S_2 - S_1}{S_1}; \quad 3) \eta = \frac{V_2 - V_1}{V_2}; \quad 4) \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$
- В якому процесі внутрішня енергія ідеального газу повинна зменшуватись, якщо його об'єм зменшується?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
- При ізобаричному процесі температура газу зросла у 2 рази, а ентропія збільшилась на 312 Дж/К. Яка була теплоємність газу?
1) 156 Дж/К 2) 225 Дж/К; 3) 450 Дж/К; 4) 624 Дж/К.
- Який може бути максимальний ККД теплового двигуна, якщо температура нагрівника вчетверо більша за температуру холодильника?
1) 25 % 2) 50 %; 3) 75 %; 4) 100 %.
- У циклі Карно на виконання роботи ΔA нагрівник віддав 50 % кількості тепла Q . У скільки разів температура нагрівника T_1 перевищує температуру T_2 холодильника:
1) $T_1/T_2=1,25$; 2) $T_1/T_2=1,43$; 3) $T_1/T_2=1,67$;
4) $T_1/T_2=2,00$; 5) $T_1/T_2=2,50$; 6) $T_1/T_2=0,50$
- Яка розмірність молярної теплоємності у системі СІ?
1) Дж/кг; 2) Дж/К; 3) Дж/(К·моль); 4) Дж/моль.
- Від яких величин, що характеризують рух молекул, безпосередньо залежить тиск газу?
1) середньої швидкості молекул; 2) середньої довжини вільного пробігу молекул; 3) числа зіткнень молекул.

Варіант 5

- В якому процесі внутрішня енергія ідеального газу не змінюється при його стискуванні?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
- В якому процесі температура ідеального газу зменшується при зменшенні його об'єму?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
- Який із виразів відповідає коефіцієнту корисної дії циклу Карно?
 $1) \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}; \quad 2) \eta = \frac{S_2 - S_1}{S_1}; \quad 3) \eta = \frac{V_2 - V_1}{V_2}; \quad 4) \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$
- В якому процесі внутрішня енергія ідеального газу зменшується при його розширенні?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
- Спирт переходить з газоподібного стану в рідкий при сталій температурі 78 °С. Поглинається чи виділяється енергія при цьому?
1) поглинається; 2) виділяється; 3) не поглинається і не виділяється; 4) енергія системи газ-рідина не змінюється.
- В якому процесі виконана ідеальним газом робота дорівнює наданій газу теплоті?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
- В якому процесі зміна внутрішньої енергії ідеального газу дорівнює наданій газу теплоті?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
- Зовнішні сили виконали над газом роботу 300 Дж, при цьому внутрішня енергія газу збільшилась на 500 Дж. Яка кількість теплоти була передана газу?
1) 800 Дж; 2) 500 Дж; 3) 300 Дж; 4) 250 Дж; 5) 200 Дж.
- В якому процесі зміна внутрішньої енергії ідеального газу за величиною дорівнює виконаній роботі?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
- У циклі Карно на виконання роботи ΔA нагрівник віддав 40 % кількості теплоти Q . У скільки разів температура нагрівника T_1 перевищує температуру T_2 холодильника?
1) $T_1/T_2=1,25$; 2) $T_1/T_2=1,43$; 3) $T_1/T_2=1,67$;
4) $T_1/T_2=2,00$; 5) $T_1/T_2=2,50$; 6) $T_1/T_2=0,60$.

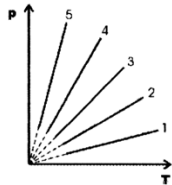
Варіант 6

1. Який коефіцієнт корисної дії теплової машини Карно, що працює з нагрівником з температурою 327°C і холодильником, що має температуру 27°C ?
1) 15 %; 2) 25 %; 3) 50 %; 4) 75 %; 5) 92 %;
2. Який із перерахованих процесів називають адіабатичним?
1) процес, який проходить за сталої температури;
2) процес без теплообміну з оточуючим середовищем;
3) процес без зміни кількості теплоти у газі.
3. Газ отримав кількість теплоти 300 Дж, його внутрішня енергія при цьому зросла на 200 Дж. Чому дорівнює виконана робота?
1) 500 Дж; 2) 300 Дж; 3) 200 Дж; 4) 100 Дж; 5) 0 Дж.
4. В якому процесі температура ідеального газу не змінюється при його розширенні?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
5. В якому процесі внутрішня енергія ідеального газу зростає при його стискуванні?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
6. Який ізопроцес відбувається без зміни ентропії?
1) адіабатичний; 2) ізобаричний; 3) ізотермічний; 4) ізохоричний
7. Що є характеристикою політропічного процесу?
1) сталість теплоємності C ; 2) сталість ентропії S ; 3) сталість кількості теплоти Q ; 4) всі величини C , S , Q не змінюються.
8. В якому процесі температура ідеального газу зменшується при його розширенні?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
9. В якому процесі внутрішня енергія ідеального газу збільшується при його розширенні?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному
10. Визначити зміну ентропії при ізотермічному стисненні 4 молей кисню від об'єму V_0 до об'єму $V_0/3$.
1) 36,5 Дж/К; 2) -36,5 Дж/К; 3) 9,13 Дж/К; 4) -9,13 Дж/К.
11. В якому процесі внутрішня енергія ідеального газу не змінюється при його розширенні?
1) адіабатичному; 2) ізобаричному; 3) ізотермічному; 4) ізохоричному

Рівень 2.

Варіант 1

- Як зміниться внутрішня енергія ідеального газу, якщо його тиск і абсолютна температура збільшаться у двічі?
1) збільшиться в 4 рази; 2) збільшиться в 2 рази; 3) зменшиться в 2 рази; 4) не зміниться; 5) зменшиться в 4 рази.
- Визначити густину ідеального газу, температура якого 127°C , тиск $p=10^5$ Па, молярна маса $\mu=0,0332$ кг/моль.
1) 1 кг/м^3 ; 2) $1,5\text{ кг/м}^3$; 3) 2 кг/м^3 ; 4) $3,15\text{ кг/м}^3$; 5) $4,25\text{ кг/м}^3$.
- Внаслідок спалювання бензину в автомобільному двигуні за 2 с виділилось 240 кДж енергії. ККД двигуна дорівнює 50 %.
Яка корисна потужність двигуна?
1) 60 кВт; 2) 150 кВт; 3) 120 кВт; 4) 90 кВт; 5) 30 кВт.
- Як зміниться внутрішня енергія ідеального газу, якщо його об'єм збільшиться в 2 рази, а температура не зміниться?
1) збільшиться в 4 рази; 2) збільшиться в 2 рази; 3) зменшиться в 2 рази; 4) не зміниться; 5) зменшиться в 4 рази.
- 100 кг цегли нагріли від 20°C до 320°C . Яку кількість теплоти витрачено? (Питома теплоємність цегли $750\text{ Дж/(кг}\cdot\text{K)}$).
1) 7,25 кДж; 2) $25\cdot 10^7$; 3) $2,25\cdot 10^7$ Дж; 4) $22,5\cdot 10^7$ Дж.
- Який ККД ідеальної теплової машини, що працює з нагрівником за температури $T_1 = 327^{\circ}\text{C}$ і холодильником з $T_2 = 27^{\circ}\text{C}$?
1) 15%; 2) 25 %; 3) 50 %; 4) 75 %; 5) 92 %.
- Газ отримав кількість теплоти 300 Дж і його внутрішня енергія збільшилася на 200 Дж. Чому дорівнює робота, виконана газом?
1) 500 Дж; 2) 300 Дж; 3) 200 Дж; 4) 100 Дж; 5) 0 Дж.
- Яка теплоємність 2 молів азоту N_2 у процесі $pV^n=\text{const}$, якщо $n=\infty$?
1) 24,9 Дж/К; 2) 41,5 Дж/К; 3) 58,1 Дж/К; 4) $C=\infty$.
- Якій із залежностей $p(T)$ відповідає найбільший об'єм, а якій найменший?
1) 1; 2) 2; 3) 3; 4) 4; 5) 5.
- Як змінюється внутрішня енергія ідеального газу у процесі адиабатичного розширення?
1) $\Delta U < 0$; 2) $\Delta U = 0$; 3) $\Delta U > 0$; 4) ΔU має будь-яке значення.



Варіант 2

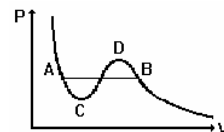
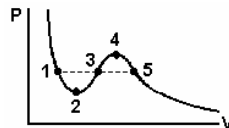
1. Машина Карно працює як холодильна і за один цикли роботи забирає від холодильника 60 Дж, а віддає у зовнішнє середовище (нагрівнику) 100 Дж кількості теплоти. Який ККД машини?
1) 67 %; 2) 62,5 %; 3) 60 %; 4) 40 %; 5) 25 %.
2. Яке максимальне значення ККД може мати теплова машина, температури нагрівника і холодильника якої 727 °С і 27 °С?
1) 100 %; 2) 97 %; 3) 80 %; 4) 70 %; 5) 30 %.
3. Газ отримав кількість теплоти 400 Дж, його внутрішня енергія збільшилась на 300 Дж. Чому дорівнює робота, виконана газом?
1) 0 Дж; 2) 100 Дж; 3) 200 Дж; 4) 300 Дж; 5) 500 Дж.
4. Зовнішні сили виконали над газом роботу 300 Дж, при цьому внутрішня енергія газу збільшилась на 500 Дж. Яка кількість теплоти була передана газу?
1) 800 Дж; 2) 500 Дж; 3) 300 Дж; 4) 250 Дж; 5) 200 Дж.
5. Газу передано кількість теплоти 300 Дж, при цьому він виконав роботу 100 Дж. Чому дорівнює зміна внутрішньої енергії газу?
1) 400 Дж; 2) 300 Дж; 3) 200 Дж; 4) 100 Дж; 5) 0 Дж.
6. Газ ізотермічно стискають від об'єму 8 л до об'єму 4 л. Тиск при цьому зростає на 4 кПа. Яким був початковий тиск?
1) 1 кПа; 2) 2 кПа; 3) 4 кПа; 4) 6 кПа; 5) 8 кПа.
7. ККД циклу Карно дорівнює 40 %, температура холодильника – 300 К. Яка температура нагрівника?
1) 100; 2) 400; 3) 500; 4) 600; 5) 700.
8. Є дві посудини V_1 з 1 кмоль газу і $V_2=2V_1$ з 6 кмоль цього ж газу з однаковим тиском. Яке співвідношення між T_1 і T_2 у посудинах?
1) $3T_1=T_2$; 2) $T_1=T_2$; 3) $T_1=3T_2$; 4) $T_1=6T_2$; 5) $T_1=12T_2$.
9. Балон місткістю 12 л наповнений азотом за тиску $8,1 \cdot 10^5$ Па і температури 17 °С. Яка маса азоту знаходиться в балоні?
Молярна маса азоту дорівнює 28 г/моль, $R=8,31$ Дж/(моль·К).
1) 4,52 кг; 2) 4,12 кг; 3) 3,39 кг; 4) 2,26 кг; 5) 0,11 кг.
10. Як змінюється внутрішня енергія ΔU і ентропія ΔS реального газу при адіабатичному процесі розширення у пустоту?
1) $\Delta U > 0, \Delta S < 0$; 2) $\Delta U < 0, \Delta S > 0$; 3) $\Delta U > 0, \Delta S > 0$; 4) $\Delta U < 0, \Delta S < 0$.

Варіант 3

- Як змінюється температура деякої маси ідеального газу, що стискується за законом $pV^2 = \text{const}$?
1) зростає; 2) зменшується; 3) залишається сталою;
4) змінюється не монотонно; 5) правильної відповіді немає.
 - При нагріванні газу ($\mu = 0,040$ кг/моль) на 200 К при $p = \text{const}$ була виконана робота 16,62 Дж. Яка маса газу? ($R = 8,31$ Дж/(моль·К))
1) 4 г; 2) 2 г; 3) 1 г; 4) 0,4 г; 5) 0,2 г.
 - Яка робота (у Дж) виконується при ізобаричному нагріванні двох молей газу на 100 К? ($R = 8,3$ Дж/(К·моль)).
1) 1660; 2) 1000; 3) 830; 4) 500; 5) 415.
 - У результаті ізоермічного процесу тиск 10 молей газу виріс у 5 разів. Як змінились: а) об'єм газу, б) ентропія ΔS газу?
1) а – зменшився у 5 разів, б – зменшилась на $\Delta S \approx -134$ Дж/К.
2) а – зменшився у 5 разів, б – збільшилась на $\Delta S \approx +134$ Дж/К.
3) а – збільшився у 2,5 разів, б – зменшилась на $\Delta S \approx -67$ Дж/К.
 - Яка теплоємність 2 молей азоту у процесі $pV^n = \text{const}$, якщо $n=0$?
1) 24,9 Дж/К; 2) 41,5 Дж/К; 3) 58,1 Дж/К; 4) $C=0$.
 - Яку внутрішню енергію (у Дж) мають 10 молей одноатомного ідеального газу при 27 °С? ($R = 8,3$ Дж/(моль·К)).
1) 83500; 2) 50000; 3) 40000; 4) 37350; 5) 30000.
-
- Якій із залежностей $V(T)$ відповідає найбільший тиск, а якій найменший?
1) 1; 2) 2; 3) 3; 4) 4; 5) 5.
 - Газу передано кількість теплоти 100 Дж і зовнішні сили виконали над ним роботу в 300 Дж. Яка зміна внутрішньої енергії газу?
1) 0 Дж; 2) 100 Дж; 3) 200 Дж; 4) 300 Дж; 5) 400 Дж.
 - Як повинна змінитись абсолютна температура ν молей ідеального газу, якщо об'єм і тиск газу зменшились у 2 рази?
1) зменшилась у 2 рази; 2) збільшилась у 4 рази; 3) не змінилася;
4) збільшилась у 2 рази; 5) правильної відповіді немає.
 - Яка теплоємність 2 молей гелію у процесі $pV^n = \text{const}$, якщо $n=2$?
1) 8,31 Дж/К; 2) 24,9 Дж/К; 3) 41,5 Дж/К; 4) 58,1 Дж/К.

Варіант 4

1. Що враховує поправка “ a ” у рівнянні Ван-дер-Ваальса?
 - 1) зіткнення молекул; 2) сили взаємодії між молекулами;
 - 3) розмір молекул; 4) вільний міжмолекулярний об’єм.
2. Яка із точок, вказаних на рисунку, відповідає появі рідини при стисненні газу?
 - 1) 1; 2) 2; 3) 3; 4) 4; 5) 5.
3. Вкажіть ділянку теоретичної ізотерми Ван-дер-Ваальса, яка не може бути здійснена експериментально:
 - 1) DB; 2) AC; 3) CD; 4) AB.
4. Як характеризується стан речовини в об’ємі між точками B-D ізотерми Ва-дер-Ваальса?
 - 1) тиск і густина газу стають максимальними;
 - 2) метастабільний однофазний стан – пересичена пара;
 - 3) газ перетворюється у пару і прямує до максимуму тиску.
5. Як характеризується стан речовини в об’ємі між точками C-A ізотерми Ван-дер-Ваальса?
 - 1) метастабільний однофазний стан – перегріта рідина;
 - 2) тиск і густина газу стають мінімальними;
 - 3) густина пари наближається до густини рідини.
6. Що описує пряма лінія АВ на рисунку ізотерми Ван-дер-Ваальса?
 - 1) з’єднує точки ділянки, що не реалізується експериментально;
 - 2) між точками A-B газ набуває властивості реального газу;
 - 3) лінія постійного тиску; 4) наявність двофазного стану
 - 5) вказує, що площі під частинами D і C кривої АВ є однаковими.
7. Що буде спостерігатися у колбі об’ємом V з реальним газом, стиснутим до об’єму, що знаходиться між точками А і В ($V_A < V < V_B$)?
 - 1) газоподібна речовина стане рідиною, коли $V_A < V < V_B$;
 - 2) тиск газу перестане змінюватись зі зміною об’єму;
 - 3) часткове перетворення газу у рідину і насичену пару;
 - 4) термодинамічна рівновага між рідиною і її насиченою парою.
8. Які ділянки ізотерм Ван-дер-Ваальса є такими ж як у ідеального газу?
 - 1) до т.5 і вище 1; 2) до 4 і вище 2; 3) до т.5; 4) до 5 і пряма 1-5.
9. Як змінюється внутрішня енергія і ентропія реального газу у процесі адіабатичного стиснення (зменшення об’єму)?
 - 1) $\Delta U > 0, \Delta S < 0$; 2) $\Delta U < 0, \Delta S > 0$; 3) $\Delta U > 0, \Delta S > 0$; 4) $\Delta U < 0, \Delta S < 0$.
 - 5) правильної відповіді немає.



Підсумкові задачі. Ідеальний газ.

1. За сталого тиску 2 моля азоту нагрівають від температури 285 К до температури 385 К. Знайти зміну внутрішньої енергії газу (у Дж). Газова стала $R=8,31$ Дж/(моль·К). Відповідь: 4155 Дж.
2. 400 г водню H_2 нагрівають від 0 °С до 100 °С за сталого об'єму. Яку кількість теплоти (у кДж) він поглинає? ($R=8,31$ Дж/(моль·К), молярна маса водню $\mu=2$ г/моль). Відповідь: 4,155 Дж.
3. За сталого тиску 2 кг водню нагрівають від 0 °С до 100 °С. Яку роботу (у кДж) виконує газ? ($R=8,31$ Дж/(моль·К)). Відповідь: $8,31 \cdot 10^5$ Дж.
4. У циліндрі двигуна внутрішнього згоряння утворюється газ з температурою 727 °С, а температура відпрацьованих газів дорівнює 27 °С. Двигун споживає за 1 годину 36 кг палива. Яку максимальну потужність (у кВт) може розвинути двигун? Питома теплота згоряння палива 43 МДж/кг. Відповідь: 301 кВт.
5. Температура нагрівника ідеальної теплової машини складає 227 °С, а холодильника – 27 °С. Щосекунди нагрівник отримує 65 кДж теплоти. Яку кількість теплоти (у кДж) дістає холодильник за одну секунду? Відповідь: 39 кДж.
6. Нагрівник теплової машини, що працює за циклом Карно, має температуру 127 °С. Яка температура холодильника, якщо за рахунок кількості теплоти у 6 кДж, отриманої від нагрівника, машина виконує роботу 2,7 кДж? Відповідь: 220 К.
7. Працюючи за циклом Карно, при ізотермічному розширенні ідеальний газ виконує роботу 210 Дж. Температура нагрівника 207 °С, а холодильника 7 °С. Яку кількість теплоти газ віддає холодильнику при ізотермічному стисненні? Відповідь: 122,5 Дж.
8. Яка кількість теплоти (у Дж) надана 1 молю одноатомного ідеального газу, якщо за сталого об'єму і початкової температури 17 °С у 3 рази збільшився тиск? ($R = 8,31$ Дж/(моль·К)). Відповідь: 7230 Дж.
9. Яка була температура газу, якщо при ізохоричному нагріванні на 35 К його тиск збільшився на 10 %? Відповідь: 350 К.
10. Який тиск (у кПа) одноатомного ідеального газу, об'єм якого 2 л, а внутрішня енергія – 360 Дж? Відповідь: 120 кПа.

11. Яку теплоємність мають два моля кисню O_2 у політропічному процесі $pV^n = \text{const}$, якщо $n = -\infty$? Відповідь: 41,5 Дж.
12. При політропічному розширенні повітря до нього було підведено 90 кДж тепла, та все ж його температура знизилася з 25°C до -37°C . Маса повітря 4 кг, початковий тиск повітря $4 \cdot 10^5$ Па. Визначити зміну ентропії в цьому процесі. Відповідь: 0,34 кДж/К.
13. Свинцева куля летить зі швидкістю 200 м/с і попадає у земляний вал. На скільки градусів підвищилась температура кулі, якщо 65 % її кінетичної енергії перейшло у внутрішню? Питома теплоємність свинцю дорівнює 130 Дж/(кг·К). Відповідь: 100 К.
14. Газ за $T = 320 \text{ K}$ займає об'єм V . До якої абсолютної температури слід його охолодити, щоб об'єм зменшився у 4 рази? Процес охолодження вважати ізобаричним. Відповідь: до 80 К.
15. Яку масу води (у кг) при 100°C можна перетворити у пару за нормального атмосферного тиску, надаючи їй енергію $6,9 \cdot 10^6$ Дж? Питома теплота пароутворення води $2,3 \cdot 10^6$ Дж/кг. Відповідь: 3 кг.
16. Знайти тиск (у МПа) робочої суміші в циліндрах двигуна внутрішнього згоряння в кінці такту стиску, якщо об'єм зменшився з 1,2 л до 0,3 л, а температура підвищилась з 27°C до 327°C . Початковий тиск дорівнював 200 кПа. Відповідь: 1,6 МПа.
17. У циліндрі з легко рухомим поршнем вагою 10 Н і площею 16 cm^2 міститься газ. З якою додатковою силою треба тиснути на поршень, щоб об'єм газу в циліндрі зменшився вдвічі, якщо атмосферний тиск 0,1 МПа? Температура газу стала. Відповідь: 170 Н.
18. Яка була температура газу, якщо при ізохоричному нагріванні на 60 К його тиск збільшився на 20 %? Відповідь: 300 К.
19. Який тиск (у кПа) двохатомного ідеального газу, об'єм якого 2 л, а внутрішня енергія – 400 Дж? Відповідь: 80 кПа.
20. При деякому політропічному процесі гелій був стиснутий від об'єму 4 л до 1 л, а тиск змінився від 1 атм до 8 атм. Визначити питому теплоємність цієї маси газу і зміну температури, якщо початкова температура була 300 К.
Відповідь: $C_{\text{пит}} = -1,04 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$; $\Delta T = 300 \text{ K}$.

- 21.** У політропічному процесі ентропія 1 кг азоту N_2 збільшилась на 140 Дж/К, а температура газу змінилась від 20 °С до 120 °С. Визначити показник політропи. Відповідь: $n=2,14$.
- 22.** Визначити зміну внутрішньої енергії ΔU (Дж) маси азоту при його адіабатичному розширенні від об'єму $V_1=20$ л (за нормального тиску p_0) до об'єму $V_2=160$ л. Відповідь: -4728 Дж.
- 23.** Зміна стану ідеального газу відбувається за законом $p=kV^2$. Визначити роботу одного моля газу в результаті підвищення його температури від 300 К до 400 К. Відповідь: 277 Дж.
- 24.** Знайти зміну ентропії 1 кг повітря, якщо його тиск збільшився від $2 \cdot 10^5$ Па до 10^6 Па, а температура знизилася від 327 °С до 127 °С. Відповідь: -55 Дж/К.
- 25.** Яка теплоємність 2 молей гелію у процесі $pV^n=\text{const}$, якщо $n=2$? Відповідь: 8,31 Дж/К.

Підсумкові задачі. Реальний газ. (Рівень 3)

1. У балоні об'ємом $V=0,4$ л міститься $\nu=2,72$ моля якогось газу. За температури $T_1=300$ К тиск газу $p_1=1,65 \cdot 10^7$ Па, а при $T_2=200$ К тиск $p_2=0,819 \cdot 10^7$ Па. Пояснити чому за даних умов газ не є ідеальним.

Обчислити поправки Ван-дер-Ваальса для цього газу.

Відповідь: $a=0,18$ Па·м⁶/моль²; $b=4,7 \cdot 10^{-5}$ м³/моль. 120 °С

2. Газ N₂ міститься в об'ємі $V=1$ л за температури 273 °С. Питома теплоємність ідеального азоту $C_{V\text{пнт}}=741$ Дж/(кг·К). Обчислити теплоємності C_V і C_P 2-х молей азоту вважаючи його газом Ван-дер-Ваальса ($a=0,133$ Па·м⁶/моль²; $b=4 \cdot 10^{-5}$ м³/моль).

Відповідь: $C_V=41,5$ Дж/К; $C_P \approx 60,0$ Дж/К.

3. Газ N₂ при нагріванні від 20 °С до 200 °С змінив об'єм від 10^{-4} м до 10^{-3} м³. $C_{V\text{пнт}}=741$ Дж/(кг·К) – питома теплоємність ідеального азоту.

Обчислити зміну ентропії двох молів N₂, якщо цей газ: а) ідеальний; б) газ Ван-дер-Ваальса ($a=0,133$ Па·м⁶/моль²; $b=4 \cdot 10^{-5}$ м³/моль).

Відповідь: а) $\Delta S_{\text{ид}} \approx 58,1$ Дж/К; б) $\Delta S_{\text{ре}} \approx 83,5$ Дж/К.

4. Дві колби об'ємами $V_1=1$ л і $V_2=2$ л з'єднані трубою з краном. У кожній колбі знаходиться по 1 моль газу з температурою T_0 . Після відкриття крану відбулося повне змішування цих двох частин газу. Процес змішування газу – адіабатичний. Враховуючи незмінність сумарної внутрішньої енергії газу до і після змішування, знайти зміну $\Delta T=T_0-T$ газу у колбах після відкриття крану у випадках: а) газ реальний ($C_{V\mu}=20,75$ Дж/(моль·К), $a=0,133$ Па·м⁶/моль²; $b=4 \cdot 10^{-5}$ м³/моль); б) газ ідеальний.

Відповідь: а) $\Delta T \approx 0,53$ К; б) $\Delta T=0$.

5. Тиск кисню O₂ густиною 100 кг/м³ складає $7 \cdot 10^6$ Па. Визначити внутрішній тиск і температуру газу, користуючись рівняннями:

а) Ван-дер-Ваальса ($a=0,137$ Па·м⁶/моль², $b=3,0 \cdot 10^{-5}$ м³/моль);

б) Клапейрона- Менделєєва.

Відповідь: а) $1,34 \cdot 10^6$ Па; 291 К. б) 0 Па; 270 К.

6. Атмосфера Венери майже повністю складається з газу CO₂. На поверхні планети густина газу 0,07 г/см³, його температура 750 К. Знайти тиск газу, вважаючи, що він описується рівнянням Ван-дер-Ваальса ($a=0,36$ Па·м⁶/моль², $b=4,3 \cdot 10^{-5}$ м³/моль), і порівняти з тиском ідеального газу за цих же умов.

Відповідь: $p_{\text{В-Д-В}} \approx 97 \cdot 10^5$ Па; $p_i \approx 99 \cdot 10^5$ Па.

7. Яку енергію треба підвести до $\nu=10$ молей газу, щоб при розширенні у пустоту (тобто без виконання газом роботи) від об'єму 1 л до об'єму 5 л його температура не змінилася, якщо:
а) газ описується рівнянням Ван-дер-Ваальса; б) газ ідеальний.

Відповідь: а) $80 \cdot a$ кДж; б) 0 Дж.

8. У посудині об'ємом $V=8$ л знаходяться 0,3 кг кисню (СІ: $a=0,137$; $b=3 \cdot 10^{-5}$; $R=8,31$) за температури 279°C . Яку частину тиску газу складає тиск, обумовлений силами притягання молекул? Яку частину об'єму посудини складає власний об'єм молекул?

Відповідь: $\approx 3,5\%$; $0,88\%$ ($3,5\%$).

9. У процесі ізотермічного розширення 10 г кисню об'єм газу збільшується від 1 до 5 л. Вважаючи газ таким, що підкоряється рівнянню Ван-дер-Ваальса, визначити роботу внутрішніх сил при розширенні газу та приріст ентропії.

Відповідь: 10,7 Дж; 4,21 Дж/К.

10. 1 моль азоту перебуває за температури 27°C і тиску $5 \cdot 10^6$ Па. Визначити об'єм, вважаючи газ реальним (СІ: $a=0,139$; $b=3,9 \cdot 10^{-5}$; $R=8,3$).

Відповідь: $V_1 \approx 0,6 \cdot 10^{-4}$; $V_2 \approx 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ ($\approx 0,5$ л).

11. Визначити для аргону, у якого критичний тиск $48 \cdot 10^5$ Па, а критична температура -122°C : а) критичний об'єм 1 молю аргону; б) постійні a і b у рівнянні Ван-дер-Ваальса;

Відповідь: а) $9,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$;

б) $a=0,137 \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2$; $b=3,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

12. 1 кмоль кисню за температури 27°C ізотермічно розширюється від об'єму 1 м^3 до об'єму 5 м^3 . Визначити приріст внутрішньої енергії газу, здійснену газом роботу і кількість поглинутої теплоти, якщо газ:
а) ідеальний; б) описується рівнянням Ван-дер-Ваальса.

Відповідь: а) $\Delta U=0$, $\Delta A=\Delta Q=4 \cdot 10^6$ Дж.

б) $\Delta U=1,1 \cdot 10^5$ Дж; $\Delta A=3,9 \cdot 10^6$ Дж; $\Delta Q=4 \cdot 10^6$ Дж.

13. У одному балоні міститься азот, у другому – гелій, їх температури 300 K . В обох балонах гази сильно стиснуті до молярних об'ємів $100 \text{ см}^3/\text{моль}$. При дроселюванні вони розширюються до атмосферного тиску, коли гази можна вважати ідеальними. Беручи постійні a і b газу Ван-дер-Ваальса, визначити для цих газів температуру інверсії і зміну температури при дроселюванні.

Відповідь: Не: $T_i=26,6 \text{ K}$; $\Delta T=16 \text{ K}$. N_2 : $T_i=480 \text{ K}$; $\Delta T=-38 \text{ K}$.

14. Визначити критичні тиск і температуру водяної пари ($a=0,547 \text{ Па}\cdot\text{м}^6/\text{моль}^2$, $b=3,0\cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$). Відповідь: $2,25\cdot 10^7 \text{ Па}$; 650 К .

15. Два балони по 1 л, сполучені між собою тонкою трубкою з краном. В одному балоні тиск повітря є нормальним атмосферним тиском, а температура 290 К , інший – відкачаний до $p\approx 0$. Вважаючи, що повітря є газом Ван-дер-Ваальса ($a=0,135 \text{ Па}\cdot\text{м}^6/\text{моль}^2$), а балони і трубки теплоізовані, визначити зміну температури після встановлення тиску з відкриттям крану.

Відповідь: $\Delta T = -0,056 \text{ К}$.

16. 1 кмоль азоту за температури 310 К займає об'єм $2,5 \text{ м}^3$. Визначити тиск і ефективний діаметр молекул азоту. Критичні параметри азоту: $p_{\text{кр}}=33,9\cdot 10^5 \text{ Па}$, $T_{\text{кр}}=126,1 \text{ К}$.

Відповідь: $10,2\cdot 10^5 \text{ Па}$; $3,1\cdot 10^{-10} \text{ м}$.

17. Визначити критичний тиск і критичну температуру кисню O_2 ($a=0,137 \text{ Па}\cdot\text{м}^6/\text{моль}^2$; $b=3\cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$).

Відповідь: $5,65\cdot 10^6 \text{ Па}$; 163 К .

18. Після адіабатичного розширення у пустоту об'єм 2 молей газу H_2 збільшився від 2 до 10 літрів. Як змінилась температура, якщо:

а) газ реальний ($a=0,024 \text{ Па}\cdot\text{м}^6/\text{моль}^2$); б) газ ідеальний.

Відповідь: а) $-0,92 \text{ К}$; б) 0 К .

Відповіді до підсумкових тестів і задач

Номера відповідей на підсумкові тести										
№ питання	Рівень 1						Рівень 2			
	Варіант 1	Варіант 2	Варіант 3	Варіант 4	Варіант 5	Варіант 6	Варіант 1	Варіант 2	Варіант 3	Варіант 4
1	1	4	2	1	3	3	2	4	1	2
2	3	1	3	3	2	2	1	4	4	1
3	2	1	3	2	4	4	1	2	1	3
4	1	1	2	1	1	3	4	5	1	2
5	3	2	2	2	2	1	3	3	3	1
6	1	3	4	3	3	1	3	3	4	3, 4
7	2	1	2	3	4	1	4	3	1, 5	3, 4
8	3	2	3	4	5	1	2	3	5	3
9	3	3	3	3	1	2	1, 5	5	5	1, (5)
10	1	3	3	1	3	2	1	2	1	
11						3				

Таблиця 1. Параметри газу Ван-дер-Ваальса.

Газ	Критичні параметри			Сталі (поправки) Ван-дер-Ваальса		Температура інверсії
	$p_{кр}, 10^5 \text{ Па}$	$T_{кр}, \text{ К}$	$V_{кр}, (V_{кр} \approx 3b) \frac{10^{-5} \cdot \text{м}^3}{\text{моль}}$	$a, \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$	$b, \frac{10^{-5} \cdot \text{м}^3}{\text{моль}}$	$T_{ин}, \text{ К}$ $T_{ин} = \frac{27}{4} T_{кр}$
Азот (N ₂)	33,9	126,1	11,7	0,139	3,9	852,2
Водень (H ₂)	13,3	33,2	7,8	0,024	2,6	224,1
Водяна пара (H ₂ O)	220,5	647,2	9,0	0,547	3,0	4369
Вуглекислий газ (CO ₂)	73,8	304,0	12,9	0,359	4,3	2052
Гелій (He)	2,26	5,0	6,2	0,0034	2,4	33,75
Кисень (O ₂)	50,3	164,3	9,0	0,137	3,0	1109
Повітря	37,6	132,5	11,4	0,131	3,8	894,4
Метан (CH ₄)	46,4	355,3	12,9	0,225	4,3	2398
Хлор (Cl ₂)	77,1	417,1	16,9	0,657	5,62	2815
Аргон (Ar)	48	151	9,66	0,136	3,22	1019
Аміак (NH ₃)	111,5	405	11,1	0,422	3,71	2734

РЕКОМЕНДОВАНА НАВЧАЛЬНА ЛІТЕРАТУРА

1. Бушок Г.Ф., Вегнер Є.Ф. Курс фізики. Кн.1. Фізичні основи механіки. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Вища школа, 2002.– 336 с.
2. Кучерук І. М. Загальний курс фізики : у 3 т.: навч. посіб. для студ. техн. і пед. спец. вищ. навч. закл. / І. М. Кучерук, І. Т. Горбачук, П. П. Луцик ; за ред. І. М. Кучерука. – 2-ге вид., випр. – Київ : Техніка, 2006. Т. 1. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. – 536 с. ISBN: 966-575-009-7
3. Душенко В.П., Кучерук І.М. Загальна фізика: Фізичні основи механіки: Молекулярна фізика і термодинаміка: Навчальний посібник. 2-е вид., К.: Вища шк., 1993. – 433 с. <https://e.twirpx.link/file/2047626/>
4. Жихарев В.М. Молекулярно-кінетична теорія ідеального газу. Навчально-методичні матеріали до курсу лекцій із загальної фізики. – Ужгород, вид-во «ФОП Сабов А.М.», 2017. – 104 с.
5. Горват А.А., Височанський Ю.М. Методика розв’язування задач. Молекулярна фізика і термодинаміка. Навчальний посібник. – Ужгород: ІВФ, 2006. – 160 с.
6. С.М. Василенко. Теплохолодотехніка: навч. посіб. / С.М. Василенко, В.І. Павелко, А.В. Форсюк, М.М. Масліков, Н.В. Іващенко, С.В. Барановська. – К.: Вид-во Ліра-К, 2019. – 258 с. ISBN 978-617-7605-70-5)
7. Федорченко А.М. Теоретична фізика. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика. Т.2. (1993), Київ: Вища школа, 415 с.
8. Обуховський В.В, Нетреба А.В. Збірник задач із статистичної фізики. Навчальний посібник. Київ-2021, – 120 с. ISBN 978-617-7185-51-1):
9. Кунець І., Микитин І. Аналітичний огляд реперних точок температури // Вимірювал. техніка та метрологія: 36. наук. пр. Л., 2015.
10. Фреїк Д.М., Лисак А.В. Лекції з курсу «Молекулярна фізика і термодинаміка». – Івано-Франківськ, 2014. – 142 с.
11. https://kfhtt.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2019/09/mptd_1.pdf
12. https://ukrayinska.libretexts.org/Хімія/Загальна_хімія/Реальні_гази_та_критичні_явища.
13. Stephen Lower. 6.6. Реальні гази та критичні явища.
(<https://www.chem1.com/acad/webtext/virtualtextbook.html>
https://www.chem1.com/acad/webtext/gas/gas_6.html#SEC3)
14. Жихарев В.М., Павлишин Р.Є. Збірник тестових запитань і задач. Механіка, молекулярна фізика і термодинаміка. – Ужгород, вид-во «ФОП Сабов А.М.», 2018. – 114 с.

Навчальне видання

**Жихарєв Володимир Миколайович
Павлишин Роман Євстахійович**

**Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин.
Частина 2: Термодинаміка.**

Навчально-методичний посібник.

У авторській редакції

Дизайн обкладинки: Куклишин Васирина

Віддруковано з готового оригіналу-макету

Підписано до друку 25.10.2024. Формат 60*84/16.
Папір офсет. Ум.друк.арк. 8,8. Наклад 50 прим. Зам. №218К.

ТОВ “РІК-У”, 88000, м. Ужгород, вул. Карпатської України, 36
Свідоцтво Серія ДК 5040 від 21 січня 2016 року