

здобули повну інформацію, то ентропія при цьому обертається в нуль (повнота інформації є аналогічною до абсолютної визначеності стану термодинамічної системи, а повна відсутність інформації є аналогічною до стану абсолютного хаосу термодинамічної системи).

Ентропія характеризує середню невизначеність стану джерела інформації. Якщо відома статистика повідомлень, то ентропію можна обчислити апіорі, до отримання інформації. З надходженням інформації про стан джерела повідомлень його ентропія зменшується. Ентропію використовують як міру корисної інформації при аналізі процесів передачі сигналів. Якщо сигнал на виході каналу зв'язку є точною копією сигналу на вході, то, з точки зору теорії інформації, це означає рівність нулю ентропії S . Відсутність шуму, навпаки, означає максимум інформації I .

Питання для самоконтролю до розділу § 2.2. Термодинаміка ідеального газу

1. Що таке молярна теплоємність?
2. Наведіть зв'язок між молярною та питомою теплоємністю.
3. Запишіть закон Майєра.
4. Які процеси називаються політропічними?
5. Як функціонально пов'язані термодинамічні параметри в політропічних процесах в ідеальних газах?
6. Яка функція стану зберігається в процесі Джоуля–Томсона?
7. Зміну яких термодинамічних параметрів спостерігають у процесі Джоуля–Томсона?
8. Які політропи складають цикл Карно?
9. Як визначається коефіцієнт корисної дії циклу Карно?
10. Як у загальному випадку визначається коефіцієнт корисної дії довільного циклу?
11. Сформулюйте другий закон термодинаміки.
12. Сформулюйте першу теорему Карно.
13. Сформулюйте другу теорему Карно.
14. Запишіть нерівність Клаузіуса.
15. Дайте термодинамічне визначення ентропії.
16. Сформулюйте теорему Нернста.
17. Який статистичний сенс ентропії?

§2.3. Реальні гази

На відміну від випадку застосування моделі ідеального газу, в реальних газах його частинки взаємодіють між собою. Типову залежність потенціальної енергії взаємодії між частинками реального газу представлено на рис. 2.3.1. Нагадаємо відомий з курсу "Механіки" зв'язок між силою взаємодії та потенціальною енергією: $\vec{F} = -dU / d\vec{r}$. З даного рисунка видно, що на далеких відстанях частинки газу притягуються. Такий характер взаємодії частинок газу на далеких відстанях пояснюється наступним:

1) найчастіше молекули газу є двоатомними, тому вони подібні до диполів, орієнтація яких у просторі збивається через наявність хаотичного теплового руху;

2) якщо молекула газу знаходиться всередині об'єму, який займає газ, тоді сфера дії молекулярних сил не простягається далеко від цієї молекули, не досягає області пристінкового газу; це означає, що сумарна сила притягання для таких частинок дорівнює нулю;

3) якщо частинка знаходиться біля стінки камери (у периферійному прошарку газу), тоді її притягує до центра об'єму;

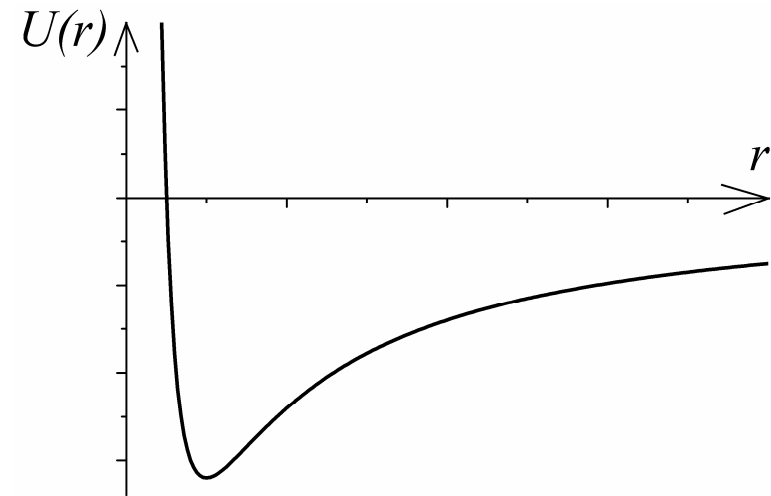


Рис. 2.3.1. Типова залежність потенціальної енергії взаємодії між молекулами газу

так виникає додатковий тиск, що обумовлено взаємодією частинок газу: P_{int} .

Абсолютна величина цього додаткового тиску: $P_{in} \propto N_s f$, де N_s – це кількість частинок у периферійному шарі газу ($N_s \propto n$), які створюють тиск на стінку, f – сила, що притягує одну молекулу з цього шару всередину об'єму газу. Ця сила визначає те зменшення імпульсу, що його одна молекула внаслідок зіткнення передає стінці камери. Ця сила є тим більшою, чим більше сусідніх молекул, які втягують зазначену молекулу всередину об'єму, тому $f \propto n$. Отже, маємо: $P_{in} \propto n^2$. Для одного моля речовини: $P_{int} = a/V^2$, де a – це константа Ван-дер-Ваальса. Отже, для реальних газів в моделі Ван-дер-Ваальса до рівняння стану замість тиску газу входить сума тисків: $(P + P_{int})V = RT$.

Як видно з рис. 2.3.1 для енергії взаємодії $U(r)$ між частинками, при їхньому зближенні між ними виникає сила відштовхування. При цьому слід взяти до уваги, що реальні частинки мають хоч і малі, але скінченні розміри. Таким чином, частинки рухаються реально не в об'ємі V , а в об'ємі $V - vb$, де b – це друга константа Ван-дер-Ваальса. Вона входить до визначення сили відштовхування частинок реального газу. Величина константи b визначається розмірами молекул газу: $b \approx \frac{4}{3}\pi d^3 \frac{N_A}{2}$, тут d – це діаметр молекули, N_A – це число Авогадро.

Таким чином, для одного моля реального газу маємо наступне рівняння стану:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (2.3.1)$$

Рівняння стану (2.3.1) називається рівнянням Ван-дер-Ваальса, воно є наближеним. Існують інші моделі реального газу, які описуються, наприклад, рівнянням Бертло:

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT, \quad (2.3.2)$$

або рівнянням Клаузіуса:

$$\left[P + \frac{a}{T(V + \xi)^2}\right](V - b) = RT, \quad (2.3.3)$$

в якому на відміну від раніше наведених модельних рівнянь присутня ще одна константа – ξ , що ускладнює його використання. Усі вони виведені як за результатами експериментальних даних, так і за допомогою певних теоретичних міркувань. Вони добре описують стан реального газу за умов: $b \ll V$, $a/V^2 \ll P$, але рівняння Клаузіуса є більш точним, бо має ще одну поправку ξ , порівняно з рівнянням (2.3.1). Для ν молів реального газу рівняння Ван-дер-Ваальса має вигляд:

$$P = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}. \quad (2.3.4)$$

Слід також зазначити, що хоча рівняння Ван-дер-Ваальса було здобуто для випадку розріджених газів, воно досить добре узгоджується з експериментальними результатами навіть у випадку густих газів.

2.3.1. Ізотерми Амага

Скористаємося рівнянням Ван-дер-Ваальса для аналізу дослідів Амага, в яких досліджувалася неідеальність поведінки реальних газів. Для ідеальних газів при ізотермічних процесах $T = \text{const}$ з рівняння Клапейрона маємо: $PV = \text{const}$. Для реальних газів, що описуються рівнянням Ван-дер-Ваальса (у випадку одного моля), отримуємо інший результат:

$$PV = \frac{\mu RT}{\mu - b\delta} - \frac{a\delta}{\mu}, \quad (2.3.5)$$

де $\delta = \mu/V$ – це молярна густина газу. Як видно з (2.3.5), добуток PV у випадку реальних газів не є сталою величиною при ізотермічних процесах. Проаналізуємо залежність цього добутку

від молярної густини газу δ . Для цього обчислимо похідну $\partial(PV)/\partial\delta$ для рівняння Ван-дер-Ваальса та прирівняємо її нулю, щоб визначити те значення δ , за якого добуток PV має мінімум:

$$\left. \frac{\partial(PV)}{\partial\delta} \right|_{\delta_*} = \frac{\mu RTb}{(\mu - b\delta_*)^2} - \frac{a}{\mu} = 0. \quad (2.3.6)$$

Рівняння (2.3.6) можна переписати в наступний спосіб:
 $a(\mu - b\delta_*)^2 = b\mu^2 RT$; або так: $\mu - b\delta_* = \mu \sqrt{\frac{bRT}{a}}$. Це дозволить знайти значення δ_* , при якому реалізується умова екстремуму:

$$\delta_* = \frac{\mu}{b} \left[1 - \sqrt{\frac{bRT}{a}} \right]. \quad (2.3.7)$$

Знайдемо другу похідну $\frac{\partial^2(PV)}{\partial\delta^2}$, щоб пересвідчитися, що δ_* не є точкою перегину:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2(PV)}{\partial\delta^2} &= 2 \frac{\mu RTb^2}{(\mu - b\delta)^3} \Rightarrow \\ \left. \frac{\partial^2(PV)}{\partial\delta^2} \right|_{\delta_*} &= \frac{2\mu RTb^2 a^{3/2}}{(\mu^2 bRT)^{3/2}} > 0. \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

Оскільки ця похідна в точці δ_* є додатною, значить, на графіку ізотерм Амага реального газу реалізується мінімум добутку PV .

Ізотерми Амага мають вигляд, що наведено на рис. 2.3.2. Проаналізуємо їх. При стисканні реального газу (тобто при зростанні δ) він спочатку стискається сильніше, ніж ідеальний газ, а після проходження мінімуму (значення δ_*) він стискається слабкіше, ніж ідеальний газ. Це пов'язано з тим, що спочатку для реальних газів (коли $\delta \sim 0$, тобто $V \rightarrow \infty$) головну роль

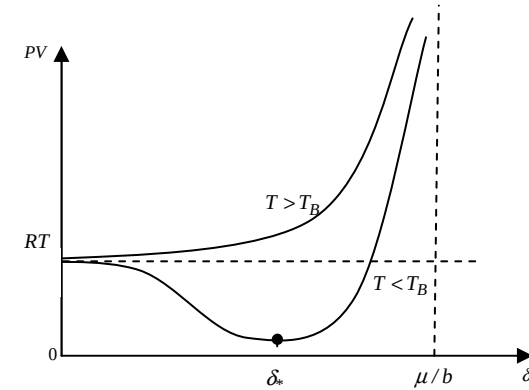


Рис. 2.3.2. Ізотерми Амага для різних значень температури реального газу порівняно з температурою Бойля

відіграють сили притягання, а потім (при зменшенні об'єму внаслідок стискання) переважаючими стають сили відштовхування.

З аналізу виразу (2.3.7) для молярної густини газу видно, що існує особливе значення температури, для якого $\delta_* = 0$. Ця температура називається **температурою Бойля**, вона дорівнює:

$$T_B = a/(bR). \quad (2.3.9)$$

Цікаво, що коли температура газу $T = T_B$, тоді, як видно з рівняння (2.3.5), добуток тиску на об'єм газу дорівнює: $PV = RT_B$. Якщо температура реального газу є меншою за температуру Бойля: $T < T_B$, тоді при стисканні газу графік добутку PV проходить через мінімум (при $\delta = \delta_*$) та починає необмежено зростати при $\delta \rightarrow \mu/b$. Якщо температура реального газу є більшою за температуру Бойля: $T > T_B$, тоді величина δ_* зменшується та стає від'ємною. Тобто за цих умов зростає роль сил відштовхування частинок газу, вони переважають сили притягання між ними, тому добуток PV зростає монотонно із збільшенням δ .

Для більшості газів кімнатна температура є меншою за температуру Бойля. Але існують деякі гази, наприклад, гелій He та водень H_2 , для яких кімнатна температура є більшою за температуру Бойля.

2.3.2. Ізотерми газу Ван-дер-Ваальса

Розглянемо, як змінюється тиск реального газу за умов незмінності його температури в залежності від об'єму, який він займає, на прикладі рівняння Ван-дер-Ваальса та побудуємо графік залежності $P = P(V)$. Для спрощення викладок візьмемо випадок $\nu=1$ моль, тоді можна скористатися рівнянням (2.3.1). При великих температурах ізотерма ($T = \text{const}$) виглядає як гіпербола з асимптотами $P=0$ та $V=b$. Помножимо (2.3.1) на V^2 та запишемо результат у вигляді полінома третього порядку за об'ємом:

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0. \quad (2.3.10)$$

Рівняння (2.3.10), якщо в ньому покласти температуру константою, аналітично описує ізотерми Ван-дер-Ваальса. Порахуємо кількість точок перетину ізобари $P = \text{const}$ з ізотермою (2.3.10). Рівняння (2.3.10) є кубічним для V , а його коефіцієнти є реальними, значить, воно має або один, або три реальні корені. За певної температури, назвемо її критичною, $T = T_k$, усі три корені зливаються в один. Та точка критичної ізотерми, де

$$\frac{dP}{dV} = \frac{d^2P}{dV^2} = 0, \quad \text{називається критичною точкою, відповідні}$$

значення тиску та об'єму називають критичними, тобто в цій точці $P=P_k$ та $V=V_k$. Це критичний стан даної термодинамічної системи. Зазначимо, що наявність критичного стану не є специфічною ознакою рівняння Ван-дер-Ваальса, такий стан спостерігають експериментально. Інші моделі реальних газів також у свій спосіб вказують на існування такого стану. Формально рівняння Ван-дер-Ваальса вже не можна використовувати для таких малих об'ємів, якими є V_k . Але не зважаючи на це, скористаємося моделлю газу Ван-дер-Ваальса, щоб на такому, найпростішому прикладі подивитися, що відбувається у критичному стані з термодинамічною системою (виключно з фізичної точки зору, не надто переймаючись при цьому числовими значеннями параметрів системи).

Знайдемо аналітичні вирази для критичних значень параметрів системи: T_k , P_k та V_k . Для цього слід обчислити першу похідну від тиску за об'ємом:

$$\partial P / \partial V = -RT / (V - b)^2 + 2a / V^3, \quad (2.3.11)$$

а також і другу похідну:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V - b)^3} - \frac{6a}{V^4}. \quad (2.3.12)$$

Прирівнявши ці дві похідні до нуля, знайдемо значення критичних параметрів системи. З рівняння (2.3.11) отримаємо формулу: $2aV_k^{-3} = RT_k(V_k - b)^{-2}$, яку можна підставити до рівняння, яке здобувається з (2.3.12) шляхом прирівнювання другої похідної $\partial^2 P / \partial V^2$ до нуля. Звідси здобудемо:

$$\frac{RT_k}{(V_k - b)^3} = \frac{3}{V_k} \frac{RT_k/2}{(V_k - b)^2}. \quad (2.3.13)$$

З рівняння (2.3.13) тепер просто знайти аналітичний вираз для критичного об'єму:

$$V_k = 3b. \quad (2.3.14)$$

Якщо скористатися (2.3.11) та (2.3.14), можна здобути вираз для критичної температури:

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}. \quad (2.3.15)$$

Знаючи аналітичні вирази (2.3.14) та (2.3.15) для критичних значень об'єму та температури, можна з рівняння Ван-дер-Ваальса у формі (2.3.1) знайти вираз для критичного тиску $P_k = RT_k / (V_k - b) - aV_k^{-2}$. Його величина дорівнює:

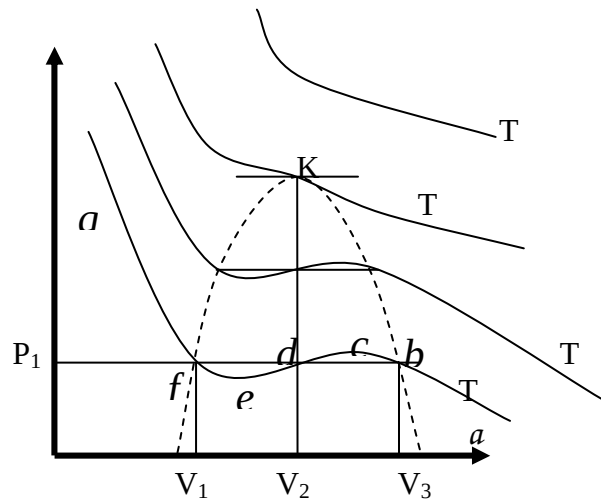


Рис. 2.3.3. Ізотерми Ван-дер-Ваальса

$$P_k = \frac{a}{27b^2} . \quad (2.3.16)$$

Таким чином, можна побудувати типові графіки ізотерм Ван-дер-Ваальса для принципово різних значень температури (більше T_k , менше T_k та при $T = T_k$). Ці ізотерми представлено на рис. 2.3.3.

З виразів (2.3.14), (2.3.15) та (2.3.16) можна визначити величину критичного коефіцієнта: $K_{kp} = RT_k / (P_k V_k)$, $K_{kp} = 8/3 \approx 2.67$. На практиці K_{kp} є дещо більшим: 3,03 (для водню H_2), 3,43 (для кисню O_2), 4,46 (для води H_2O).

В критичному стані параметр стискуваності газу нескінченно зростає: $V^{-1}(\partial V / \partial P)_T \rightarrow \infty$.

Ізотермічним стискуванням газ можна сконденсувати у рідину тільки за умови, що його температура є меншою за критичну: $T < T_k$. Але цього не можна зробити при жодних значеннях тиску за протилежних умов, тобто якщо $T > T_k$.

2.3.3. Правило важеля

Правило важеля відповідає на запитання: “Як співвідносяться маси рідини та газу на горизонтальній ділянці ізотерми Ван-дер-Ваальса?” Бо реально в експериментах ніякого хвилястого поведіння $P = P(V)$ при $T < T_k$ (як це показано на рис. 2.3.3) не спостерігають.

Найчастіше ізотермічне зменшення об’єму під час конденсації газу відбувається ізобарично (див. рис. 2.3.4). Положення горизонтальної ділянки ізотерми Ван-дер-Ваальса, яка відповідає двофазовому стану речовини, визначимо, спираючись на рівність Клаузіуса. Розглянемо цикл, який складається з двох ізотерм: ізотермічно-ізобаричного розширення $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ та ізотермічного стискування за кривою ізотерми Ван-дер-Ваальса $3 \rightarrow 5 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 1$. Оскільки цей цикл є квазістатичним та оборотним, тоді з рівності Клаузіуса маємо: $\oint \delta Q / T = 0$. Оскільки усі ділянки цього циклу відбуваються за однієї тієї самої

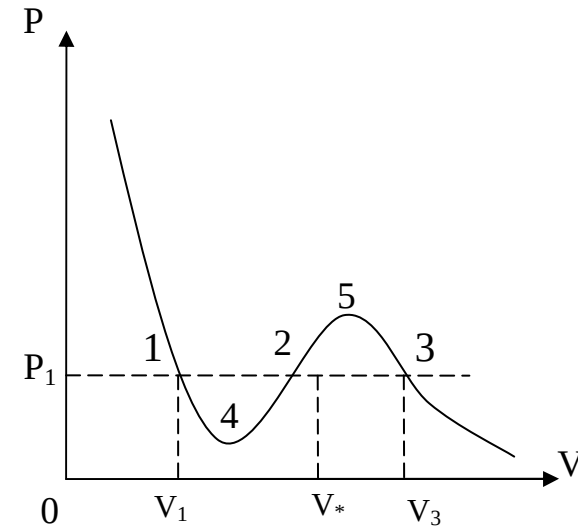


Рис. 2.3.4. Ізобаричний перехід від газової до рідинної фази на діаграмі ізотерми Ван-дер-Ваальса

температури ($T=const$), дістаємо: $\oint \delta Q = 0$. Оскільки внутрішня енергія термодинамічної системи є функцією стану, то інтеграл уздовж замкненого контуру: $\oint dU = 0$, що, в свою чергу, означає справедливість ще одного інтегрального рівняння: $\oint PdV = 0$. Таким чином, для обраного циклу дістаємо:

$$\int_{123} PdV + \int_{34251} PdV = 0 \Rightarrow \int_{123} PdV = \int_{15243} PdV. \quad (2.3.17)$$

Виходячи з геометричного сенсу інтегралів Рімана, можна зробити висновок, що площі над та під горизонтальною лінією (ізобарою) є однаковими: $S_{152} = S_{243}$.

Слід чітко усвідомлювати, що процеси $1 \rightarrow 4 \rightarrow 2$ та $3 \rightarrow 5 \rightarrow 2$ не реалізуються на практиці. Максимально, чого можна домогтися, – це пройти по фазовій діаграмі $P = P(V)$ від точки 1 до точки 4 (ця крива відповідає метастабільному стану перегрітої рідини) та від точки 3 до точки 5 (ця крива описує метастабільний стан перенасиченої пари). Метастабільним називають стан, що є дуже нестійким: достатньо в системі відбутися будь-якій флуктуації і система перейде в іншу фазу. Крім означених існують також інші метастабільні стани, наприклад, переохолоджені рідини (це рідини, що перебувають при температурі, яка є меншою за температуру кристалізації, наприклад, мед і таке інше). Достатньо у перенасиченій парі пролетіти будь-якій зарядженій частинці або з'явитися порошинці, і у ній одразу почнеться конденсація. Затягти існування фази рідини можна, наприклад, для надчистої води, яка до того ж не містить у собі газу: таку воду можна приготувати шляхом багаторазового довгого кипіння, за умов нагрівання її у спеціальному посуді для хімічних дослідів – чисте рівне спеціальне скло).

Знайдемо співвідношення між масою газу m_G і масою рідини m_P у довільній точці на ділянці ізобаричного стиснення ізотерми реального газу, коли речовина займає об'єм V_* , для якого має місце нерівність: $V_1 < V_* < V_3$. В точці V_1 уся термодинамічна система перебуває у фазі рідини, а в точці V_3 вся речовина перебуває в газовому стані. Під час конденсації густина газової ρ_G та рідинної ρ_P фаз не змінюються: $\rho_G = m/V_3$ і $\rho_P = m/V_1$, тут

$$m = m_G + m_P \quad (2.3.18)$$

m – повна маса речовини. Об'єм V_G , що його займає газова фаза, можна порахувати як частку маси газу до його густини, $V_G = m_G/\rho_G$. Аналогічно знаходять об'єм, що його займає рідинна фаза, $V_P = m_P/\rho_P$. Поточне значення об'єму речовини складатиметься з об'ємів газу та рідини:

$$V_* = V_G + V_P = \frac{m_G}{\rho_G} + \frac{m_P}{\rho_P} = \frac{m_G}{m} V_3 + \frac{m_P}{m} V_1. \quad (2.3.19)$$

З (2.3.18) та (2.3.19) маємо: $(m_G + m_P) V_* = m_G V_3 + m_P V_1$, звідки просто знайти співвідношення між масами газу та рідини для довільного значення об'єму V_* цього фазового переходу:

$$\frac{m_P}{m_G} = \frac{V_3 - V_*}{V_* - V_1}. \quad (2.3.20)$$

Залучаючи аналогію з вагами, рівняння (2.3.20) зручно переписати у вигляді: $m_P(V_* - V_1) = m_G(V_3 - V_*)$. В такій формі ця умова набуває наступного механістичного змісту. Горизонтальна ділянка 1-2-3 виглядає як коромисло терезів, яке перебуває в рівновазі. На ліву шальку покладено рідину, на праву – газ. Тоді довжина плеча терезів, на якому зважують рідину, дорівнює $(V_* - V_1)$. Відповідно довжина плеча, на якому буцімто зважують газ, дорівнює $(V_3 - V_*)$. У рівновазі добутки маси на плече ліворуч (для рідини) і праворуч (для газу) мають дорівнювати один одному. Тому правило (2.3.20) дістало назву правила важеля.

Зауваження: струнку та якісно вірну картину фазового перетворення газ-рідина здобуто на базі рівняння Ван-дер-Ваальса, яке було виведено для достатньо розріджених газів.

2.3.4. Метод термодинамічних функцій

Математичний апарат термодинаміки складається з того розділу математичного аналізу, який вивчає теорію функцій багатьох змінних. Наведемо кілька математичних положень з цього розділу, які широко використовуються в термодинаміці.

По-перше, покажемо, що для трьох довільних параметрів, що зв'язані функціонально залежністю $f(x, y, z) = 0$ добуток частинної похідної від першого параметра за другим параметром, на частинну похідну від другого параметра – за третім і на частинну похідну від третього параметра – за першим дорівнює мінус одиниці. Зробимо це на прикладі рівняння стану $f(P, V, T) = 0$, яке записано у певному довільному вигляді. Розв'яжемо це рівняння, наприклад, відносно об'єму, $V = V(P, T)$. Для диференціала об'єму маємо наступний вираз:

$$dV = \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T dP + \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P dT.$$

Далі, за умов сталого об'єму:

$$dV|_V = 0 = \left(\left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T dP + \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P dT \right) \Big|_V.$$

Тепер знайдемо звідси похідну $\partial P / \partial T|_V$, вона дорівнює:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = \frac{(-\partial V / \partial T)|_P}{(\partial V / \partial P)|_T}. \quad (2.3.21)$$

При цьому $\left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T = \frac{1}{(\partial P / \partial V)|_T}$. Значить,

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = - \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P.$$

Таким чином, отримуємо дуже корисне співвідношення для частинних похідних від одних термодинамічних параметрів за іншими параметрами:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_V = -1. \quad (2.3.22)$$

Це дозволяє просто обчислювати різні корисні для термодинаміки класичних термодинамічних систем співвідношення між різними параметрами цих систем та їхніми похідними.

По-друге, виведемо співвідношення Максвелла для цих параметрів, виходячи з того математичного факту, що друга частинна перехресна похідна не залежить від порядку диференціювання. Слід підкреслити, що метод термодинамічних

функцій широко використовується в термодинаміці. Він базується на тому, що коли відома певна функція стану f , якою характеризується термодинамічна система у стані рівноваги, і при цьому вона залежить від двох інших параметрів x та y так, що існує повний диференціал функції f : $df = X(x, y)dx + Y(x, y)dy$, тоді функції X та Y визначаються через частинні похідні в наступний спосіб:

$$X = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y; \quad Y = \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x.$$

В математиці доводять, що звідси виходить

таке рівняння: $\left. \frac{\partial Y}{\partial x} \right|_y = \left. \frac{\partial X}{\partial y} \right|_x$. Це рівнозначно тому, що

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}.$$

Скористаємося цим для потреб термодинаміки.

У квазістатичних процесах $\delta Q = TdS$, тому для таких процесів перший закон термодинаміки має вигляд: $\delta Q = TdS = dU + PdV$. Звідси дістаємо, що внутрішня енергія $dU = TdS - PdV$. Кажуть, що ентропія S і об'єм V є власними змінними внутрішньої енергії. Беручи перші частинні похідні від внутрішньої енергії за власними змінними, дістаємо наступні співвідношення, що визначають температуру та тиск термодинамічної системи:

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V; \quad P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S. \quad (2.3.23)$$

Прирівнявши другі перехресні частинні похідні від внутрішньої енергії за власними змінними $\left. \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right| = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S$ і $\left. \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right| = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_V$, дістаємо перше з співвідношень Максвелла:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_V. \quad (2.3.24)$$

Окрім основних параметрів P, V, T , які описують макростан термодинамічної системи, в термодинаміці використовуються також наступні термодинамічні потенціали: ентальпія $I = U + PV$ (інша назва – теплова функція); вільна енергія $\Psi = U - TS$ (інша

назва – потенціал Гельмгольца); термодинамічний потенціал $\Phi = \Psi + PV = U - TS + PV$ (інша назва – потенціал Гіббса).

Для диференціала ентальпії можна записати рівняння: $dI = dU + PdV + VdP$. Скориставшись першим законом термодинаміки, дістанемо: $dI = TdS + VdP$. Тобто, власними змінними ентальпії є ентропія S та тиск P . Перші похідні від ентальпії за власними змінними визначають температуру та об'єм термодинамічної системи:

$$T = \left. \frac{\partial I}{\partial S} \right|_P; \quad V = \left. \frac{\partial I}{\partial P} \right|_S. \quad (2.3.25)$$

Узявши другі перехресні частинні похідні від ентальпії за її власними змінними $\frac{\partial^2 I}{\partial P \partial S} = \frac{\partial T}{\partial P} \Big|_S$ та $\frac{\partial^2 I}{\partial S \partial P} = \frac{\partial V}{\partial S} \Big|_P$, здобудемо друге співвідношення Максвелла:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P. \quad (2.3.26)$$

Зауважимо, що для випадку квазістатичного ізобаричного процесу (при $P = \text{const}$) маємо: $\Delta I = \Delta Q \Big|_P$. Звідси стає зрозумілою друга назва ентальпії – теплова функція, бо за нею можна визначити молярну теплоємність за умов сталого тиску C_P : $\nu C_P = \partial Q / \partial T \Big|_P = \partial I / \partial T \Big|_P$.

Для диференціала вільної енергії маємо: $d\psi = dU - TdS - SdT$. За допомогою першого закону термодинаміки цей вираз можна спростити: $d\psi = -SdT - PdV$. Отже, власними змінними вільної енергії є температура T та об'єм V . Перші частинні похідні від вільної енергії за власними змінними дозволяють визначити величину ентропії та тиску термодинамічної системи:

$$S = - \left. \frac{\partial \psi}{\partial T} \right|_V; \quad P = - \left. \frac{\partial \psi}{\partial V} \right|_T. \quad (2.3.27)$$

Беручи другі перехресні частинні похідні від вільної енергії за власними змінними $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V \partial T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T$ та $\frac{\partial^2 \psi}{\partial T \partial V} = - \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_S$, здобуємо третє співвідношення Максвелла:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_S. \quad (2.3.28)$$

Зауважимо, що при ізотермічному квазістатичному процесі ($T = \text{const}$) зменшення вільної енергії дорівнює роботі термодинамічної системи: $\Delta \psi \Big|_T = -P \Delta V$. Тобто, в ізотермічному квазістатичному процесі на роботу можна витратити не всю внутрішню енергію U , а лише її частину, а саме вільну енергію: $\psi = U - TS$.

Диференціал потенціалу Гіббса дорівнює: $d\Phi = VdP - SdT$, отже, його власними змінними є тиск P та температура T . Взявши перші частинні похідні від потенціалу Гіббса за власними змінними, можна здобути співвідношення, які визначають об'єм та ентропію термодинамічної системи:

$$V = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right|_T; \quad S = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_P. \quad (2.3.29)$$

Взявши другі перехресні частинні похідні від потенціалу Гіббса за власними змінними $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T} = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$ та $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial P} = - \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T$, дістаємо четверте, останнє, співвідношення Максвелла:

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = - \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T. \quad (2.3.30)$$

На додаток до співвідношень Максвелла знайдемо ще два корисні співвідношення для внутрішньої енергії та ентальпії. З першого закону термодинаміки для рівноважних процесів відомо: $TdS = dU + pdV$, що дозволяє вираховувати, як змінюється внутрішня енергія з температурою при сталому тиску:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P - P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = C_P - P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P. \quad (2.3.31)$$

Інше співвідношення, до якого входить інша теплоємність, що визначається за умов сталого об'єму, можна знайти, якщо скористатися термодинамічним потенціалом ентальпія: $I = U + PV$. Запишемо похідну $\partial I / \partial T|_V$:

$$\left. \frac{\partial I}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V + V \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = C_V + V \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V. \quad (2.3.32)$$

Порівняння співвідношень (2.3.31) та (2.3.32) дозволяє побачити певну аналогію між внутрішньою енергією та тепловою функцією.

2.3.5. Різниця $C_P - C_V$ для газу Ван-дер-Ваальса

Покажемо, що рівняння Майєра не є справедливим для реального газу. Скористаємося для цього щойно здобутими співвідношеннями Максвелла.

Обчислимо вираз для теплоємності реального газу за сталого об'єму, використовуючи перший закон термодинаміки:

$$\begin{aligned} \nu C_V &= \left. \frac{dU + PdV}{dT} \right|_V \\ &= \left. \frac{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT}{dT} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V. \end{aligned} \quad (2.3.33)$$

Обчислимо тепер вираз для теплоємності реального газу за сталого тиску:

$$\begin{aligned} \nu C_P &= \left. \frac{dU + PdV}{dT} \right|_P = \left. \frac{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + PdV}{dT} \right|_P = (2.3.34) \\ &= \nu C_V + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P + P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P. \end{aligned}$$

З рівняння (2.3.34) знайдемо вираз для різниці зазначених теплоємностей:

$$\nu (C_P - C_V) = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P + P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P. \quad (2.3.35)$$

З першого закону термодинаміки $dU = TdS - PdV$ можна визначити величину похідної $\partial U / \partial V|_T$, яка входить до (2.3.35):

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - P. \quad (2.3.36)$$

Тоді різниця зазначених теплоємностей набуває вигляду:

$$\nu (C_P - C_V) = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P. \quad (2.3.37)$$

Для знаходження похідної $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T$, що входить до виразу (2.3.37), скористаємося співвідношенням Максвелла (2.3.28). Це дозволить переписати різницю теплоємностей $C_P - C_V$ в такий спосіб:

$$\nu (C_P - C_V) = T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P. \quad (2.3.38)$$

Оскільки похідну від об'єму за температурою знаходити дуже незручно, то через співвідношення (2.3.22) замінімо її на добуток двох інших похідних: $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = - \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$. Тоді для різниці зазначених теплоємностей замість (2.3.38) можна записати інший вираз:

$$\nu (C_P - C_V) = -T \left(\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \right)^2 \left(\left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \right) = - \frac{T \left(\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \right)^2}{\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T}. \quad (2.3.39)$$

З рівняння Ван-дер-Ваальса досить просто можна вирахувати дві частинні похідні від тиску, що входять до виразу (2.3.39). У випадку одного моля речовини:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = \frac{R}{V-b};$$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = \frac{2a(V-b)^2 - RTV^3}{(V-b)^2 V^3}. \quad (2.3.40)$$

Підставимо (2.3.40) до виразу (2.3.39) та знайдемо різницю теплоємностей при сталому тиску та сталому об'єму для газу Ван-дер-Ваальса:

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{R}{V-b} \right)^2 \frac{(V-b)^2 V^3}{2a(V-b)^2 - RTV^3}$$

$$= \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}. \quad (2.3.41)$$

Для розрідженого газу ($V \gg b$) з формули (2.3.41) дістаємо закон Майєра: $C_p - C_V = R$. Використовуючи модель газу Ван-дер-Ваальса, для різниці теплоємностей $(C_p - C_V)|_{кр}$ в критичному стані маємо співвідношення:

$$(C_p - C_V)_{кр} = \frac{R}{1 - \frac{2a(2b)^2}{RT_k V_k^3}} = \frac{R}{1 - \frac{27b^3}{27b^3}} \rightarrow \infty. \quad (2.3.42)$$

Отже, для реального газу, на відміну від моделі ідеального газу, коли мав місце закон Майєра, різниця теплоємностей $C_p - C_V$ не є сталою величиною. Вона залежить від об'єму, який займає газ, і за певних умов навіть прямує до нескінченності.

2.3.6. Внутрішня енергія та ентропія газу Ван-дер-Ваальса

Нагадаємо, що для ідеального газу внутрішня енергія не залежить від об'єму: $U = \text{const}(V)$, тобто виконується закон Джоуля. А ось для реального газу це не так: $\partial U / \partial V \neq 0$. Знайдемо диференціал внутрішньої енергії $U = U(T, V)$ з урахуванням співвідношення (2.3.36):

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT = (T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - P) dV + C_V dT. \quad (2.3.43)$$

За допомогою співвідношення Максвелла (2.3.28) тепер замінимо частинну похідну, що входить до (2.3.43):

$$dU = (T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V - P) dV + C_V dT. \quad (2.3.44)$$

З рівняння Ван-дер-Ваальса знайдемо похідну: $\partial P / \partial T|_V = R / (V - b)$, що дозволить спростити вираз (2.3.44). Для газу Ван-дер-Ваальса:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = \frac{R}{V-b} - P = \frac{a}{V^2}. \quad (2.3.45)$$

Значить, $dU = aV^{-2} dV + C_V dT$, а отже, з точністю до константи внутрішня енергія реального газу дорівнює:

$$U = C_V T - \frac{a}{V}. \quad (2.3.46)$$

Зміна величини внутрішньої енергії реального газу в ізотермічному процесі при переході від нескінченно великого об'єму газу $+\infty$ до певної скінченної величини V_0 пов'язана з виконанням роботи проти сили взаємодії частинок газу, що спричиняють внутрішній тиск:

$$\Delta U = \int_{\infty}^{V_0} \frac{dV_1}{V_1^2} \Big|_{T=\text{const}} = \frac{-a}{V_0},$$

або

$$A = \int_{\infty}^{V_0} p_{\text{int}} dV = \int_{V_0}^{\infty} a d \frac{1}{V} = \frac{-a}{V_0}. \quad (2.3.47)$$

Зміна ентропії газу Ван-дер-Ваальса обумовлена зміною об'єму та температури даної термодинамічної системи:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T dV + \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V dT = \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V dV + \frac{C_V}{T} dT, \quad (2.3.48)$$

тобто повний диференціал ентропії газу Ван-дер-Ваальса дорівнює:

$$dS = \frac{RdV}{V-b} + C_V d(\ln T). \quad (2.3.49)$$

Для ν молів газу Ван-дер-Ваальса маємо наступний вираз для ентропії:

$$S = \nu [R \ln(V - \nu b) + C_V \ln(T)] + \text{const}. \quad (2.3.50)$$

З (2.3.50) просто знайти зміну ентропії:

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} + \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.3.51)$$

Порівняння виразів (2.3.46) та (2.3.50) для внутрішньої енергії та ентропії реального газу з відповідними виразами, здобутими для моделі ідеального газу, свідчить про появу в них доданків, що пропорційні константам Ван-дер-Ваальса.

2.3.7. Закон відповідних станів

Зведене рівняння стану термодинамічної системи є однаковим для усіх речовин. Зведеним називають рівняння, яке записано в безрозміреному вигляді. Користуючись критичними значеннями параметрів газу Ван-дер-Ваальса, введемо наступні безрозмірні змінні: $\pi = P/P_k$; $\tau = T/T_k$; $\varphi = V/V_k$. Тоді:

$$P = a\pi/27b^2; T = 8a\tau/27Rb; V = 3b\varphi. \quad (2.3.52)$$

Тому зведене рівняння Ван-дер-Ваальса матиме вигляд:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8\tau}{3}. \quad (2.3.53)$$

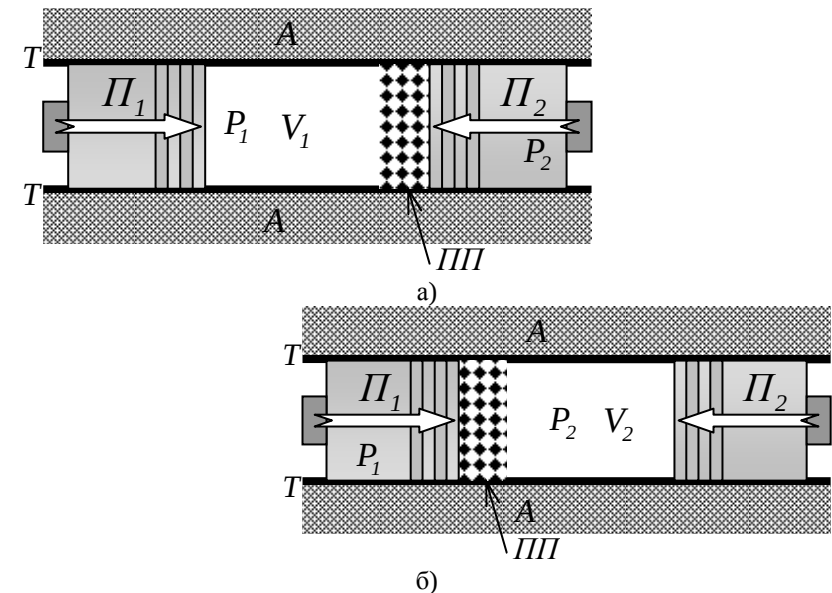


Рис. 2.3.5. Протікання газу крізь пробку для спостереження диференціального ефекту Джоуля–Томсона: а) положення поршнів на початку дослідів, б) положення поршнів наприкінці дослідів

Відповідними називають стани різних речовин, які мають однакові значення зведених параметрів. Якщо для різних речовин збігаються значення двох зведених параметрів, то обов'язково співпаде і значення третього параметра.

2.3.8. Ефект Джоуля–Томсона для газу Ван-дер-Ваальса

Процес Джоуля–Томсона полягає в стаціонарному перетіканні газу з камери, де газ має сталий високий тиск P_1 , до камери, де газ має сталий низький тиск P_2 , за умови адіабатичної ізоляції як камер, так і з'єднувального газопроводу.

У дослідах Джоуля–Томсона брали циліндричну трубку T , яку було оточено адіабатною оболонкою A (теплоізолюючим матеріалом). Всередині трубки містився пористий переділ $ПП$ з щільної вати. Поршень $П1$ створював сталий тиск P_1 , внаслідок чого газ з камери об'ємом V_1 перетікав до камери об'ємом V_2 , де він перебував під сталим тиском P_2 , що його створював поршень $П2$. Обидва поршні було також теплоізолювано.

При протіканні газу зберігається величина ентальпії I . Покажемо це. Оскільки процес є адіабатичним, то $\Delta Q = 0$. Оскільки внутрішня енергія є функцією стану, то її зміна $\Delta U = U_2 - U_1$. У камері, де газ має сталий низький тиск P_2 , при розширенні від $V = 0$ до $V = V_2$ газ виконує роботу $P_2(V_2 - 0) = P_2 V_2$. У камері, де газ має сталий високий тиск P_1 , при стисканні від $V = V_1$ до $V = 0$ газ виконує від'ємну роботу $P_1(0 - V_1) = -P_1 V_1$. За першим законом термодинаміки $\Delta Q = \Delta U + \Delta A$, звідки маємо $0 = U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1$, тобто $U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$, що якраз і означає незмінність ентальпії в процесі Джоуля–Томсона, $I_1 = I_2$.

Для ідеального газу $I = U + PV = \nu C_V T + \nu RT = \nu C_P T$. Тому для ідеальних газів незмінність ентальпії в процесі Джоуля–Томсона, $I_1 = I_2$, є рівнозначною до незмінності температури: $T_1 = T_2$. А для реальних газів це не так: їхня внутрішня енергія залежить не лише від температури газів, але й від їхніх об'ємів, тому їхня температура змінюється: $T_1 \neq T_2$. Зміну температури реального газу в процесі Джоуля–Томсона називають *ефектом Джоуля–Томсона*.

В термодинаміці розрізняють диференціальний ефект Джоуля–Томсона, коли реальний газ стаціонарним чином протікає крізь пробку, бо зміна тиску при цьому є дуже малою величиною. Відповідно зміна температури при цьому також є малою величиною. Ефект Джоуля–Томсона називають інтегральним, коли зміна тиску є великою, наприклад, $\Delta P \sim 10 \div 100$ атм. При цьому газ перетікає крізь маленький отвір, який називається дроселем, і процес перетікання є турбулентним, нерівноважним, але ентальпія при цьому все одно зберігається, бо кінцевий та початковий стани газу є рівноважними. Інтегральний ефект Джоуля–Томсона використовують для отримання зріджених газів.

Розглянемо диференціальний ефект Джоуля–Томсона. Різницю тисків $\Delta P = P_2 - P_1$ вважаємо відомою з експериментальних умов. За відомою різницею ΔP порахуємо зміну температури ΔT реального газу в моделі Ван-дер-Ваальса, $\Delta T = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_I \Delta P$. Оскільки в

процесі Джоуля–Томсона газ перетікає з області високого тиску до області малого тиску, то $\Delta P < 0$. Знак зміни температури визначається знаком похідної $\left(\partial T / \partial P \right)_I$. Коли ця похідна є позитивною (в цьому разі ефект Джоуля–Томсона називають позитивним), газ в процесі Джоуля–Томсона охолоджується, $\Delta T < 0$. І навпаки, коли ця похідна є негативною (в цьому випадку ефект Джоуля–Томсона називають негативним), газ нагрівається, $\Delta T > 0$.

Для обчислення похідної $\left(\partial T / \partial P \right)_I$ слід установити зв'язок між тиском P і температурою T в процесі Джоуля–Томсона. Тому розглянемо спочатку ентальпію (яка є незмінною в цьому процесі) як функцію цих змінних, $I = I(P, T)$. Диференціал ентальпії в процесі Джоуля–Томсона дорівнює нулю, $dI = \left. \frac{\partial I}{\partial P} \right|_T dP + \left. \frac{\partial I}{\partial T} \right|_P dT = 0$.

Звідси знаходимо частинну похідну:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_I = - \left(\frac{\partial I}{\partial P} \right)_T / \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_P. \quad (2.3.54)$$

Диференціал ентальпії у власних змінних було отримано в підрозділі 2.3.4: $dI = TdS + VdP$. Звідси дістаємо першу з частинних

похідних, що входять до виразу (2.3.54): $\frac{\partial I}{\partial P}|_T = T \frac{\partial S}{\partial P}|_T + V$. Для обчислення похідної $\partial S / \partial P|_T$ скористаємося співвідношенням Максвелла (2.3.30). Іншу частинну похідну, $\partial I / \partial T|_P$, яка входить до (2.3.52), було пораховано в підрозділі 2.3.4: $\partial I / \partial T|_P = \nu C_P$. Це дозволить визначити $(\partial T / \partial P)|_I$ в такому вигляді:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{\nu C_P}. \quad (2.3.55)$$

Похідну $\partial V / \partial T|_P$ для рівняння Ван-дер-Ваальса прямо порахувати неможливо. Але можна скористатися термодинамічною тотожністю (2.3.22) і переписати $\partial V / \partial T|_P$ через похідні від тиску:

$$\frac{\partial V}{\partial T}|_P = -\frac{\partial P}{\partial T}|_V \frac{\partial V}{\partial P}|_T = \frac{(-\partial P / \partial T)_V}{(\partial P / \partial V)_T}. \quad (2.3.56)$$

Для газу Ван-дер-Ваальса похідні, які входять до (2.3.56) вже обчислено раніше (див. (2.3.40)). З урахуванням цього формула (2.3.55) набуває вигляду:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I = \frac{T \frac{\partial P}{\partial T}|_V + V \frac{\partial P}{\partial V}|_T}{-\nu C_P \frac{\partial P}{\partial V}|_T} \Big|_{\nu=1} = \frac{\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_P \frac{\partial P}{\partial V}|_T}. \quad (2.3.57)$$

Теплоємність C_P завжди є додатною, похідна $\partial P / \partial V|_T$ в знаменнику (2.3.57) завжди є від'ємною, тому знак похідної $(\partial T / \partial P)_I$ залежить від знака чисельника у виразі (2.3.57). Іншими словами, яким буде ефект Джоуля–Томсона, залежить від співвідношення сил притягання та відштовхування частинок

реального газу (з точки зору математики це визначається співвідношенням констант Ван-дер-Ваальса).

Нехай газ є розрідженим, тоді: $(V-b)^2 \approx V^2$, значить, з рівняння Ван-дер-Ваальса $\frac{\partial P}{\partial V} \approx -\frac{RT}{V^2}$. За цих умов співвідношення (2.3.57) можна наближено переписати в такий спосіб:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p}|_I \cong \frac{\frac{bRT}{V^2} - \frac{2a}{V^2}}{-RT C_P / V^2} = \frac{2a/RT - b}{C_P}. \quad (2.3.58)$$

З (2.3.58) видно, що існує температура інверсії T_{inv} , при переході через яку ефект Джоуля–Томсона змінюється. Температурою інверсії називають:

$$T_{inv} = \frac{2a}{Rb}. \quad (2.3.59)$$

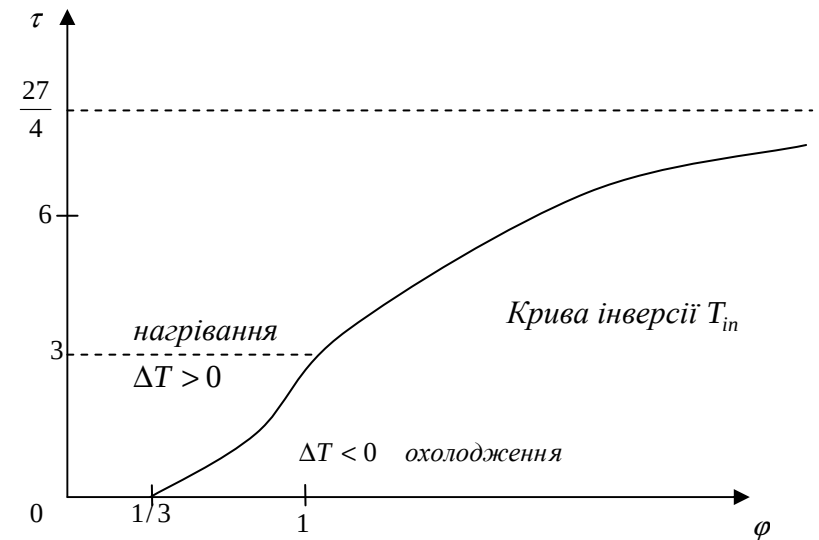


Рис. 2.3.6. Крива інверсії для ефекту Джоуля–Томсона

Якщо температура, за якої відбувається процес Джоуля–Томсона, є низькою, $T < T_{inv}$, тоді в процесі Джоуля–Томсона реальні гази охолоджуються. Якщо експеримент відбувається за високих температур, $T > T_{inv}$, тоді реальні гази нагріваються.

Якщо $b \rightarrow 0$ (температура інверсії є високою), тоді більшість газів (для них кімнатна температура є нижчою за T_{inv}) за нормальних умов охолоджується, що пояснюється виконанням роботи проти сил молекулярного притягання. Якщо $a \rightarrow 0$ (температура інверсії є низькою), тоді більшість газів нагрівається, що не є очевидним, бо не впливає з фізичних міркувань.

Цікаво, що такі гази, як водень H_2 та гелій He , в процесі Джоуля–Томсона нагріваються, бо для них температура інверсії є значно меншою за кімнатну температуру. У загальному випадку від’ємний ефект Джоуля–Томсона спостерігається при

температурах: $T > \frac{2a}{Rb} \left(\frac{V-b}{V} \right)^2$. Нагадаємо, що рівняння Ван-дер-

Ваальса при $V \geq b$ є не зовсім придатним.

Корисним є графічне зображення кривої інверсії, яку зручно представити аналітично в безрозмірних змінних (2.3.52). Тоді для ефекту Джоуля–Томсона $\tau = 27(1 - 1/(3\phi))^2 / 4$ – це є крива інверсії (див. рис. 2.3.6), вище якої лежить область нагрівання реальних газів, а нижче – область їхнього охолодження.

Питання для самоконтролю до розділу

§2.3. Реальні гази

1. Які сили враховує поправка a в рівнянні Ван-дер-Ваальса?
2. Яка розмірність поправки a в рівнянні Ван-дер-Ваальса?
3. Який порядок величини поправки a в рівнянні Ван-дер-Ваальса в системі СІ?
4. Які сили враховує поправка b в рівнянні Ван-дер-Ваальса?
5. Яка розмірність поправки b в рівнянні Ван-дер-Ваальса?
6. Який порядок величини поправки b в рівнянні Ван-дер-Ваальса в системі СІ?
7. В яких фазових координатах побудовано ізотерму Амага?

8. Спираючись на які фізичні міркування, на ізотермі Ван-дер-Ваальса будують той відтинок лінії, що описує процес конденсації та випаровування?
9. Чим відрізняється критична ізотерма Ван-дер-Ваальса від інших ізотерм?
10. В яких змінних прийнято записувати рівняння Ван-дер-Ваальса в зведеній формі?
11. Сформулюйте закон відповідних станів.
12. Чим відрізняється вираз для внутрішньої енергії реального газу від відповідного виразу у випадку ідеального газу?
13. Чим відрізняється вираз для ентропії реального газу від відповідного виразу у випадку ідеального газу?
14. Що спостерігалось в дослідах Джоуля–Томсона?
15. Чим відрізняються дві області на діаграмі T - V , які розділені кривою інверсії процесу Джоуля–Томсона?

§2.4. Вступ до фізичної кінетики

Фізична кінетика вивчає різноманітні явища перенесення в термодинамічних системах. В даному курсі ми обмежимося вивченням тільки явищ стаціонарного перенесення в газових середовищах. До основних термінів, що ними оперує фізична кінетика, належать, передовсім, довжина вільного пробігу, ефективний переріз молекул.

1. Ефективний переріз молекул газу в даному курсі вводиться виключно для моделі розсіяння частинок (для явищ збудження частинок, іонізації чи розпаду їх на складові частини існують свої величини перерізів). Тому газокінетичний переріз розсіяння дорівнює $\sigma = \pi d^2$ у випадку, якщо молекули є однаковими, або $\sigma \equiv \sigma_{12} = \pi(R_1 + R_2)^2$ у випадку, якщо у газовій суміші присутні два типи частинок з радіусами R_1 та R_2 , відповідно. В ядерній фізиці добре зарекомендувала себе модель пучка частинок, який розсіюється на нерухомій мішені. Позначимо інтенсивність пучка: $I = nV_{\text{від}}$, де n – концентрація частинок, $V_{\text{від}}$ – відносна швидкість частинки, тоді переріз розсіяння дорівнюватиме:

$$\sigma = \Delta N / I, \quad (2.4.1)$$

де ΔN – середня кількість частинок, які за одну секунду вибувають з пучка через пружні зіткнення. Для частинок ідеального газу, які взаємодіють між собою виключно внаслідок пружних зіткнень, σ слабо залежить від $V_{\text{від}}$. Врахування сили взаємодії між молекулами газу зроблено в моделі твердих пружних кульок Сезерлендом: $\sigma = \sigma_0(1 + \text{const} / T)$.

2. Довжина вільного пробігу молекул як термін фізичної кінетики була введена Клаузіусом. Це – середня відстань, яку проходить частинка між двома послідовними зіткненнями. Скористаємося наступною моделлю: частинки газу є твердими кульками, які взаємодіють тільки пружно, тому відбуваються тільки процеси розсіювання. Частинки газу летять зі швидкістю, яка має порядок величини: $V_T(T = 0^\circ \text{C}) = 1700; 455$ та 425 м/с для водню, азоту та кисню, відповідно. Тоді $V = \sigma V_T$ – це об'єм, що описується перерізом σ в процесі руху частинки газу зі швидкістю V_T за 1сек. Обчислимо добуток $V \cdot n$ та отримаємо кількість зіткнень цієї частинки за одну секунду як кількість частинок, що їх зустріла молекула на своєму шляху за 1 сек: $z = nV = n\sigma V_T$. Тоді шлях, що буде долатися частинками між двома послідовними зіткненнями, дорівнюватиме:

$$\lambda = V_T / z = 1 / (n\sigma). \quad (2.4.2)$$

Якщо врахувати розподіл молекул за швидкостями, що зробив Максвелл, тоді вираз для довжини вільного пробігу дещо зменшиться порівняно з (2.4.2): $\lambda = 1 / (\sqrt{2}n\sigma)$.

3. Розподіл за довжиною вільного пробігу обумовлено пружним розсіюванням одних частинок на інших. Виділимо у газі частинки, що летять вздовж осі $\vec{X}$. Модельно вважаємо ці частинки “пучком”. Нехай в $x=0$ маємо інтенсивність пучка, який утворюють ці частинки, I_0 . Рухаючись у пучку, частинки зазнають пружного розсіювання на інших частинках, внаслідок чого інтенсивність пучка зменшується. Знайдемо значення інтенсивності як функцію координати: $I(x)$. Для цього розглянемо шар газу площею S ,

товщиною dx від координати $x=0$ до відстані d х. Кількість частинок газу у цьому прошарку дорівнює: $n S dx$. Середня кількість частинок пучка, які розсіюються на “мішені” (тобто на якійсь одній частинці з тих, що не рухаються вздовж осі $\vec{X}$, перебуваючи в об'ємі $S dx$) за одну секунду, дорівнює $I \sigma$. Кількість “мішеней” визначається добутком: $n S dx$, значить, кількість розсіяних за одну секунду в об'ємі $S dx$ частинок пучка дорівнює за абсолютною величиною: $|dN| = |I \sigma S n dx|$. Але диференціал кількості цих частинок є від'ємним, бо внаслідок розсіювання частинки вибувають з пучка, тому поставимо знак «мінус» та введемо позначення $\lambda \equiv 1 / (n\sigma)$. Це дозволить переписати вираз для розсіяних частинок в такий спосіб: $dN = -I S dx / \lambda$. Отже, $dN = -N dx / \lambda$, тобто імовірність dN/N частинці вибути з пучка внаслідок пружного зіткнення на відрізьку $[x, x+dx]$ є пропорційною до dx , а множник $1/\lambda$ відіграє роль густини імовірності. Проінтегрувавши диференціальний вираз для імовірності вибування частинки з пучка при пружному розсіюванні, можна знайти розподіл частинок вздовж осі $\vec{X}$: $N = N(x=0) \exp(-x / \lambda)$. Це, в свою чергу, дає можливість визначити інтенсивність “пучка” частинок газу:

$$I = I_0 \exp(-x / \lambda). \quad (2.4.3)$$

Наявність знака «мінус» у (2.4.3) вказує на те, що відбувається зменшення частинок пучка в процесі їхнього льоту.

Класичний експеримент, що його провели Борн та Борман, підтверджує цю теорію. Дослідна установка складалася з камери, в якій вздовж спільної осі було розташовано послідовно, один за одним, чотири диски з круглими отворами по центру. Тиск повітря в камері контролювався насосами, диски охолоджувалися рідким азотом. На кожному диску було закріплено скляний квадрант, що був повернутий відносно попереднього на $\pi/2$. В результаті експериментів з'ясували, що відносна кількість атомів срібла, які осіли на два перші квадранти з координатами $x_{1,2}$, дорівнює: $N_1 / N_2 = \exp[(x_2 - x_1) / \lambda]$. Змінюючи тиск в камері, було

отримано дані, які дозволили дійти висновку: $\lambda \propto P^{-1}$. Це підтверджує теоретичний результат (2.4.2).

2.4.1. Дифузія у газах

Дифузією називають процес перенесення речовини. Він виникає, коли порушено умови хімічної рівноваги. Розрізняють взаємну дифузію та самодифузію. Якщо камеру поділено на дві частини, в яких знаходяться гази 1 та 2, то після усунення заслінки між частинами камери ці гази через броунівський рух перемішаються, а їхні концентрації в усьому об'ємі вирівнюються. Це випадок взаємної дифузії. Якщо заслінка ділить камери так, що однаковий газ різної концентрації займає дві її частини, то прибравши заслінку, отримаємо можливість спостерігати явище самодифузії газу. Експериментально самодифузію досліджують так: або змішують радіоактивні ізотопи з неактивними, або беруть різні хімічні гази (нехай це буде CO та N₂), які мають однакові маси та майже однакові за розмірами молекули. І проводять дослідження з такими газами.

Для отримання рівняння, яке кількісно описує явище дифузії, слід ввести термін, який кількісно описує цей процес: густину дифузійного потоку. Під цим терміном будемо розуміти кількість молекул досліджуваного газу, які проходять крізь переріз з одиничною площею, що орієнтована перпендикулярно до градієнта концентрації, за одиницю часу. В теорії задачу дифузії зводять до знаходження густини цього потоку.

Молекулярно-кінетична теорія коефіцієнта дифузії ідеального газу полягає, головне, в наступному. Нагадаємо, що інтенсивність пучка концентрацією n , який рухається із швидкістю V , дорівнює: $I = nV$. Оскільки фізичним механізмом дифузії є хаотичний тепловий рух молекул газу, за характерну швидкість обираємо теплову швидкість молекул V_T . Молекули рухаються в усіх напрямках з однаковою імовірністю, але ми модельно поділимо їх на шість (!) потоків, вважаючи, що в кожній точці тривимірного простору є шість потоків, з яких тільки один рухається в потрібному (наприклад, $+\vec{x}$) напрямку. Тоді густина кожного з цих шести потоків ушестеро менша за густину газу в цілому, і кількість частинок N , що за одиницю часу перетинають площу S в напрямку нормалі до неї, дорівнює: $N = nV_T S / 6$. Кількість частинок, які при цьому русі розсіюються в прошарку елементарної довжини dx , описується виразом (2.4.3). Його диференціал дорівнює:

$$dN = \frac{-N(x)}{\lambda} e^{-x/\lambda} dx = \frac{-nV_T S}{6\lambda} e^{-x/\lambda} dx. \quad (2.4.4)$$

Кількість частинок, які переносяться за одну секунду через переріз S в напрямку $+\vec{x}$, дорівнює сумі всіх потоків, які стартували до перерізу S з різної відстані до нього: $\Gamma_+ = \int dN$. Розклавши у виразі для dN концентрацію $n(x)$ в ряд Тейлора: $n(x) = n(0) + x \frac{dn}{dx} \Big|_{x=0}$, з точністю до лінійних доданків за малим відхиленням x , знайдемо дифузійний потік в цьому напрямку ($+\vec{x}$):

$$\begin{aligned} \Gamma_+ &= \frac{V_T S}{6} \int_0^{+\infty} \left[n(0) + x \frac{dn}{dx} \Big|_{x=0} \right] d(e^{-x/\lambda}) \\ &= \frac{V_T S}{-6} n(0) - \frac{V_T S}{6} \int_0^{+\infty} e^{-x/\lambda} \frac{dn}{dx} \Big|_{x=0} dx \\ &= \frac{V_T S}{-6} n(0) - \frac{V_T S}{6} \frac{dn}{dx} \Big|_{x=0} \lambda. \end{aligned} \quad (2.4.5)$$

В аналогічний спосіб знайдемо дифузійний потік Γ_- в протилежному напрямку ($-\vec{x}$):

$$\begin{aligned} \Gamma_- &= \int_{-\infty}^0 \frac{nV_T S}{6\lambda} e^{+x/\lambda} dx = \frac{V_T S}{6} \int_{-\infty}^0 \left[n(0) + x \frac{dn}{dx} \Big|_{x=0} \right] d(e^{x/\lambda}) \\ &= \frac{V_T S}{6} \left[n(0) - \frac{dn}{dx} \Big|_{x=0} \lambda \right]. \end{aligned} \quad (2.4.6)$$

Повний дифузійний потік складається з цих двох (Γ_+ та Γ_-) потоків, що поширюються у протилежних напрямках:

$$\Gamma_{diff} = \Gamma_+ + \Gamma_- = \frac{V_T \lambda S}{-3} \frac{dn}{dx} \Big|_{x=0}. \quad (2.4.7)$$

Введемо коефіцієнт дифузії ідеального газу: $D = V_T \lambda / 3$. Тоді вираз для стаціонарного дифузійного потоку можна переписати в наступний спосіб:

$$\Gamma_{\text{диф}} = -DS \frac{dn}{dx} \Big|_{x=0}. \quad (2.4.8)$$

Закон, який визначає залежність величини дифузійного потоку від градієнта концентрації частинок газу, називається *першим законом Фіка*: $\Gamma_{\text{диф}} \propto \text{grad}(n)$. Попри те, що ми здобули вираз (2.4.8) теоретично для моделі ідеального газу, **закон Фіка** було встановлено експериментально, він є справедливим для більшості речовин. Таким чином, необхідною умовою виникнення явища дифузії є наявність градієнта концентрації частинок. Внаслідок дифузії виникає потік речовини в напрямку, що є протилежним до градієнта концентрації.

Коефіцієнт дифузії пов'язано з рухливістю частинок газу. У випадку, коли газ знаходиться у зовнішньому стаціонарному потенціальному полі, на хаотичний рух частинок накладається їхній регулярний рух у напрямку сили $\vec{F}$. У випадку досить слабкої сили швидкість в лінійний спосіб залежить від сили: $\vec{u} = B\vec{F}$, тут B – це рухливість частинок. У стаціонарному стані частинки газу під дією цієї сили розташовуються у просторі так, що для їхньої концентрації реалізується розподіл Больцмана за потенціальною енергією: $n = n_0 \exp(-E_p/kT)$, де потенціальна енергія $E_p = -Fx$ (детально про розподіл Больцмана йтиметься у підрозділі 2.5.10). Тоді у стані рівноваги дифузійний потік (2.4.8) дорівнює силовому потоку: $\Gamma_F = unS$. Наприклад, у випадку гравітаційного поля $E_p = -m_0gx$, де m_0 – це маса частинки газу, градієнт концентрації обчислюється досить просто. Тоді з рівності потоків $\Gamma_{\text{диф}} = \Gamma_F$ для коефіцієнта дифузії маємо співвідношення Ейнштейна–Смолуховського:

$$D = BkT. \quad (2.4.9)$$

Воно пов'язує рухливість B (молекулярний параметр) з коефіцієнтом дифузії D та температурою T (це – макропараметри).

2.4.2. Термодифузія

Явища дифузії не обмежуються розглянутою вище дифузією. Наповнимо камеру однорідною сумішшю двох різних газів з масами молекул m_j та радіусами R_j . Якщо протилежні стінки камери тримати при різних температурах T_1 та T_2 , тоді в системі виникає явище *термодифузії*. Воно полягає в тому, що в цьому випадку масивні частинки прямують до холодної стінки, а легкі – до гарячої. Якщо $m_1 \approx m_2$, тоді великі частинки, наприклад, з радіусом R_2 ($R_2 > R_1$), прямують до холодної стінки, а дрібні – до гарячої. Напрямок термодифузійного потоку залежить від сили взаємодії між частинками. Теорію термодифузії розроблено для моделі твердих кульок, які відштовхуються за певним законом. Потік частинок типу 1, що за одиницю часу перетинають контур з одиничною площею, складається з термодифузійного та дифузійного потоків. Його аналітичний вираз має вигляд:

$$\Gamma_1 = n \frac{D_T}{T} \frac{dT}{dx} - nD_{12} \frac{dC_1}{dx}, \quad (2.4.10)$$

тут D_T – термодифузійний коефіцієнт, $n = n_1 + n_2$ – це сумарна концентрація частинок, $C_1 = n_1/n$ – відносна концентрація частинок першого типу.

В стаціонарному стані (камеру закрито) величина потоку дорівнює нулю: $\Gamma_1 = 0$. Значить, $(D_T/T)dT/dx = D_{12}dC_1/dx$, звідки для відносної концентрації маємо наступний аналітичний вираз:

$$C_1(T) = C_1(T_1) + k_T \ln T / T_1, \quad (2.4.11)$$

де $k_T = D_T / D_{12} \cong \text{const}$. Це явище можна використати для розділення речовин.

Існує метод Клаузіуса–Дікеля для розділення ізоотопів, який використовує явище термодифузії. Пристрій в цьому методі складається з дуже довгої, але тонкої труби ($h \sim 10\text{м}$, $d \sim 1\text{см}$), вздовж осі якої протягнуто металевий дріт з температурою, що перевищує тисячу градусів за Цельсієм. Тоді внаслідок термодифузії поблизу зовнішньої холодної стінки збираються важкі ізотопи, а біля гарячого дроту – легкі ізотопи однієї речовини.