

Внутренняя энергия идеального газа

А. ЧЕРНОУЦАН

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ – ВАЖнейший параметр любой *термодинамической системы*. Зависимость внутренней энергии системы от основных параметров, определяющих ее *равновесное состояние*, изучается как в рамках термодинамики, так и методами статистической физики.

Справка. В случае однородной однокомпонентной термодинамической системы основных параметров два – например, температура и объем. Говорят, что такая система обладает двумя *термодинамическими степенями свободы*. Значит, каждому равновесному состоянию системы можно сопоставить одну точку на координатной плоскости (V, T) , а равновесный (квазиравновесный) процесс изображается линией на этой плоскости. Значение третьего параметра – давления p – в каждой точке плоскости можно вычислить с помощью *уравнения состояния* (в случае идеального газа, например, с помощью уравнения Клапейрона–Менделеева).

Возникает естественный вопрос: существует ли какая-нибудь связь между уравнением состояния системы и зависимостью внутренней энергии U от параметров, определяющих это состояние? Можно ли, зная функцию $p(V, T)$, что-либо узнать о функции $U(V, T)$? Простейший (но очень важный) полигон для изучения этого вопроса – хорошо вам знакомый идеальный газ. Однако начнем мы с того, что вспомним и систематизируем сведения об идеальном газе, известные из школьного курса.

Идеальный газ в термодинамике. Закон Джоуля

Чем более разреженным является реальный газ, тем ближе он к идеальному. Многочисленные эксперименты действительно показывали, что чем более разрежен газ, тем точнее он подчиняется уравнению Клапейрона–Менделеева

$$pV = \nu RT. \quad (1)$$

Можно сказать, что с точки зрения термодинамики идеальным называет-

ся газ, точно подчиняющийся уравнению состояния (1).

В рамках первого закона (начала, постулата) термодинамики, выражающего закон сохранения энергии с учетом тепловых процессов, невозможно, исходя только из уравнения состояния (1), получить какую-либо информацию о виде функции $U(V, T)$. Крупнейшие физики прошлого столетия (Гей-Люссак, Джоуль, Томсон) затратили значительные экспериментальные усилия для установления этой зависимости. Из их экспериментов убедительно следовало, что внутренняя энергия идеального газа зависит *только от температуры*:

$$U(V, T) = U(T),$$

или

$$U(V_1, T) = U(V_2, T).$$

Это соотношение называют *законом Джоуля*. Оно выполняется тем точнее, чем более разреженным является газ, т.е. чем точнее он подчиняется уравнению состояния (1).

Закон Джоуля позволяет выразить внутреннюю энергию через другой параметр, более удобный для экспериментального определения, – теплоемкость при постоянном объеме C_V . Поскольку работа в изохорном процессе равна нулю, из первого закона термодинамики: $Q = \Delta U$ и определения теплоемкости: $Q = C_V \Delta T$ следует, что теплоемкость при постоянном объеме есть производная от внутренней энергии по температуре:

$$C_V = U'(T),$$

а внутренняя энергия, соответственно, – первообразная от теплоемкости:

$$U(T) = \int C_V dT.$$

Опыт показывает, что теплоемкость любого разреженного газа остается постоянной в широком диапазоне температур: от 10–40 К до 1000–2000 К. Теплоемкость одного моля (молярная теплоемкость) любого одноатомного газа в этом диапазоне тем-

ператур одна и та же и равна $1,5R$, двухатомного – $2,5R$, многоатомного – $3R$. В этом случае для внутренней энергии можно использовать простое выражение

$$U = C_V T \quad (2)$$

(напомним, что энергия всегда определяется с точностью до константы).

Экспериментальное подтверждение закона Джоуля

Эксперименты, приведшие к установлению закона Джоуля, интересны не только с исторической точки зрения. Опишем кратко физический смысл этих опытов.

а) Расширение газа в пустоту. Опыт Гей-Люссака и Джоуля. Что произойдет, если позволить газу свободно расширяться в пустоту? Например, можно соединить два сосуда – один с газом, другой откачанный – трубкой с краном (рис. 1) и наблюдать за изменением температуры газа после открывания крана. Как Гей-Люссак, так и повторивший его опыты (в усовершенствованном виде) Джоуль пришли к выводу, что температура достаточно разреженного газа в конечном состоянии такая же, как в началь-

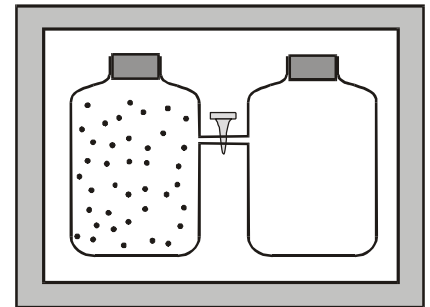


Рис. 1

ном. Однако только Джоуль сумел сделать из этого результата правильный вывод: *внутренняя энергия разреженного (идеального) газа не зависит от объема!*

При расширении в пустоту газ не получает тепла (теплообменом за малое время расширения можно пренебречь) и не совершает работы. Из первого закона термодинамики следует, что изменение внутренней энергии за время расширения также равно нулю. Из опытов получаем

$$U(V_1, T) = U(V_2, T),$$

где V_1, V_2 – начальный и конечный объемы газа.

При анализе расширения газа в пустоту многие школьники допускают характерную

ошибку. Исходя из того, что тепло в этом процессе не подводится, они делают вывод, что это не что иное, как адиабатический процесс, а при адиабатическом расширении, говорят они, газ охлаждается! Ошибка состоит в том, что адиабатический процесс — это равновесный процесс, происходящий при очень медленном расширении газа без подвода тепла. При таком расширении газ совершает работу над медленно перемещающейся перегородкой, и его внутренняя энергия действительно уменьшается. Расширение же в пустоту — процесс *неравновесный*, газ расширяется свободно, не совершая работы над стенками сосуда, которые остаются неподвижными.

А что же будет, если расширению в пустоту подвергнуть плотный газ, в поведении которого наблюдаются заметные отклонения от идеальности? Оказывается, температура такого (реального) газа при расширении уменьшается. Дело в том, что в реальных газах заметную роль играет притяжение между молекулами и связанная с этим притяжением потенциальная энергия взаимодействия между молекулами газа. При расширении среднее расстояние между молекулами увеличивается, силы притяжения совершают отрицательную работу, и потенциальная энергия увеличивается. А поскольку полная внутренняя энергия остается постоянной, кинетическая энергия молекул, а значит, и температура газа уменьшаются.

Справка. Наиболее удачной и широко применяемой моделью реального газа является газ Ван-дер-Ваальса, подчиняющийся уравнению состояния

$$(V - b) \left(p + \frac{a}{V^2} \right) = RT \quad (3)$$

(для одного моля газа). Постоянные Ван-дер-Ваальса a и b учитывают притяжение между молекулами на больших расстояниях (постоянная a) и сильное отталкивание на малых (постоянная b). Это отталкивание делает недоступным внутреннее пространство данной молекулы для остальных молекул и уменьшает общий свободный объем. Внутренняя энергия одного моля газа Ван-дер-Ваальса равна

$$U = C_V T - \frac{a}{V}. \quad (4)$$

Пример. Для кислорода $a = 0,137 \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2$. Один моль кислорода находится в сосуде объемом 10 л. На сколько понизится температура газа после соединения данного сосуда с другим сосудом объемом тоже 10 л, но полностью откачанным? (Напомним, что теплоемкость одного моля кислорода $C_V = 2,5R$.) **Ответ:** на 0,33 К.

б) **Процесс Джоуля–Томсона.** Опыты по расширению газа в пустоту

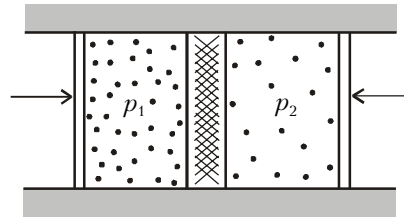


Рис. 2

не обладали высокой точностью и не могли служить надежным обоснованием закона Джоуля. Совместно с Томсоном Джоуль провел серию опытов по просачиванию газа через пористую перегородку. В двух частях теплоизолированного цилиндрического сосуда, разделенных пористой перегородкой (в опытах Джоуля–Томсона использовалась пробка из плотной ваты и очесов шелка), находится исследуемый газ (рис.2). Если в левой части сосуда поддерживать постоянное давление p_1 , а в правой — меньшее давление p_2 , то газ будет очень медленно просачиваться слева направо. Вначале весь газ находится слева от перегородки при температуре T_1 , а в опыте измеряется температура T_2 газа в правой части сосуда. Изменение температуры в таком процессе ($T_2 - T_1$) называется *эффектом Джоуля–Томсона*. При комнатной температуре для всех исследованных газов был обнаружен отрицательный эффект Джоуля – Томсона, кроме водорода, для которого эффект был положительный. Однако во всех случаях при переходе к более разреженному газам эффект Джоуля–Томсона стремился к нулю. В пределе, т.е. для сильно разреженных (идеальных) газов, эффект Джоуля–Томсона отсутствует: $T_1 = T_2$!

Легко убедиться, что из этого результата следует вывод о независимости внутренней энергии идеального газа от объема. Если начальный объем газа V_1 , а конечный V_2 , то работа газа в этом процессе равна $A = -p_1 V_1 + p_2 V_2$. Поскольку теплообмен в процессе отсутствует ($Q = 0$), из первого закона термодинамики следует

$$0 = U_2 - U_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1.$$

Так как $T_2 = T_1 = T$, из уравнения состояния идеального газа следует

$$p_1 V_1 = p_2 V_2.$$

Значит,

$$U_2(V_2, T) = U_1(V_1, T).$$

Изучение процесса Джоуля–Томсона для реальных газов имеет большое значение — как научное, так и практическое. Оказалось, что для каждого газа существует так называемая *тем-*

пература инверсии, ниже которой эффект Джоуля–Томсона становится отрицательным. Процесс Джоуля–Томсона используется для получения низких температур.

Идеальный газ в молекулярно-кинетической теории (МКТ)

С точки зрения МКТ, идеальным называется газ, в котором молекулы между соударениями не взаимодействуют друг с другом. Давление газа является результатом многочисленных ударов молекул о стенку. Если газ находится в тепловом равновесии со стенкой, эти соударения в среднем упругие. Исходя из этого, выводится основное уравнение МКТ идеальных газов

$$p = \frac{2}{3} n \langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle \quad (5)$$

— давление газа пропорционально его концентрации и средней кинетической энергии поступательного движения его молекул. Умножим обе части уравнения (5) на объем газа:

$$pV = \frac{2}{3} N \langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{2}{3} E_{\text{пост}}.$$

Сравнивая это уравнение с уравнением состояния (1), видим, что температура газа должна определяться средней кинетической энергией поступательного движения его молекул:

$$E_{\text{пост}} = \frac{3}{2} \nu RT. \quad (6)$$

Именно так определяется температура в молекулярно-кинетической теории — через среднюю кинетическую энергию поступательного движения в расчете на одну молекулу:

$$\langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (7)$$

(здесь $k = R/N_A$ — постоянная Больцмана).

Справка. Чтобы такое определение было законным, надо убедиться в том, что оно согласуется с основным свойством температуры: равенством температур двух тел, находящихся в тепловом равновесии. В МКТ строго доказывается, что если два газа находятся в тепловом равновесии друг с другом, то средние поступательные энергии поступательного движения молекул этих газов одинаковы. Это и позволяет дать энергетическое определение температуры идеального газа.

В случае одноатомного газа кинетическая энергия поступательного движения — это единственный вид внутренней энергии теплового движения (потенциальная энергия взаимодействия между молекулами идеального газа считается пренебрежимо малой).

Тогда для внутренней энергии газа из выражения (6) получаем

$$U = \frac{3}{2} \nu RT, \quad (8)$$

т.е. внутренняя энергия одноатомного газа, вычисленная в рамках МКТ, зависит только от температуры. Соответственно, теплоемкость одного моля одноатомного газа равна $C_V = (3/2)R$.

Обратим внимание на то, что в рамках МКТ и уравнение состояния идеального газа, и утверждение о независимости внутренней энергии от объема (для одноатомного газа) получаются при одном и том же предположении — пренебрежимой малости взаимодействия между молекулами. Это показывает, что выражение для внутренней энергии должно быть как-то связано с уравнением состояния.

Справка. В случае многоатомных газов надо учитывать кинетическую энергию не только поступательного, но и вращательного движения молекул, а в некоторых случаях и энергию колебаний атомов в молекуле относительно друг друга. Учесть эти виды энергии позволяет закон равномерного распределения энергии по степеням свободы. Этот закон можно считать обобщением энергетического определения температуры (7). Он утверждает, что на каждую степень свободы молекулы приходится в среднем энергия $(1/2)kT$ (в расчете на одну молекулу). Поступательному движению соответствуют 3 степени свободы, и поэтому средняя энергия поступательного движения равна $(3/2)kT$. У двухатомных молекул есть еще две степени свободы, отвечающие вращательному движению, поэтому полная кинетическая энергия этих молекул равна $(5/2)kT$. Что касается колебательного движения атомов, то энергия этих движений оказывается пренебрежимо малой вплоть до температур 1000–2000 К. Объяснение такому «замораживанию» определенных движений дает квантовая механика.

Закон Джоуля и второй закон термодинамики

Когда в середине прошлого века был сформулирован второй закон (начало, принцип) термодинамики, выяснилось, что он накладывает определенные ограничения на то, как может выглядеть внутренняя энергия $U(V, T)$ для вещества с определенным уравнением состояния $p(V, T)$. В частности, для идеального газа с уравнением состояния (1) может быть строго доказан закон Джоуля.

Второй закон термодинамики накладывает также строгие ограничения на возможность превращения внутренней

энергии хаотического теплового движения в механическую работу. В формулировке Томсона (лорда Кельвина) этот закон гласит: «Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара». Простейшим следствием этого закона, имеющим аналитическую формулировку, является теорема Карно. Сформулируем ее следующим образом: КПД тепловой машины Карно любого типа, получающей тепло только от нагревателя с температурой T_1 и отдающей тепло только холодильнику с температурой T_2 , не может превышать КПД обратимой машины Карно, равного

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (9)$$

Напомним, что Сади Карно, которого по праву считают основоположником второго закона термодинамики, сформулировал свою знаменитую теорему в 1824 году, задолго до окончательного утверждения не только второго, но и первого закона термодинамики.

С помощью теоремы Карно можно получать различные физические следствия. Покажем, например, как можно доказать закон Джоуля, исходя только из уравнения Клапейрона–Менделеева. (Другие примеры применения теоремы Карно можно найти в статьях «О ледниках, скороварках и теореме Карно» — см. Приложение к «Кванту» №4 за 1995 г. и «Как зависит U от p ?» — см. «Квант» №5 за 1998 г.)

Рассмотрим два состояния одного моля идеального газа, характеризующиеся одинаковой температурой T , но различными объемами V_1 и V_2 (рис.3). Вычислим разность внутренних энергий этих состояний $\Delta U = U_2 - U_1$ и докажем, что она равна нулю. Для этого построим цикл Карно, минимальная температура которого на очень малую величину ΔT отличается от максимальной температуры T . Рабо-

та, совершенная газом при изотермическом расширении, равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

а количество теплоты, полученное им в этом процессе, равно

$$Q_1 = \Delta U + A = \Delta U + RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Работа δA , совершенная газом за цикл, равна площади внутри цикла. Для подсчета этой площади можно, учитывая близость двух изотерм (малость ΔT), заменить два наклонных адиабатических участка вертикальными прямыми. Получим

$$\delta A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} - R(T - \Delta T) \ln \frac{V_2}{V_1} = R\Delta T \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Согласно теореме Карно, КПД этого цикла, равный $\delta A/Q_1$, должен быть равен $\Delta T/T$:

$$\frac{R\Delta T \ln \frac{V_2}{V_1}}{\Delta U + RT \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{\Delta T}{T},$$

откуда немедленно следует, что $\Delta U = 0$. (Отметим, что такой же результат получился бы для любого уравнения состояния вида $p = f(V)T$.)

Задание. Попробуйте применить теорему Карно к газу Ван-дер-Ваальса — а именно, из уравнения состояния (3) получить выражение (4).

Возникает вопрос: зачем же было тратить такие большие экспериментальные усилия на проверку закона Джоуля, если его можно просто вывести? Не говоря о самостоятельной ценности этих экспериментов (особенно опытов Джоуля–Томсона), отметим следующее. Несомненно, Джоуль и Томсон прекрасно знали не только первый закон термодинамики (одним из создателей и обоснователей которого был Джоуль), но и второй (одним из основоположников которого был Томсон) — ведь они приступили к своим опытам уже после их открытия. Однако именно в этих условиях экспериментальное подтверждение закона Джоуля приобретало исключительное значение — оно должно было теперь служить одновременно проверкой и уравнения состояния идеального газа (незадолго до этого установленного Клапейроном), и самого второго закона термодинамики!

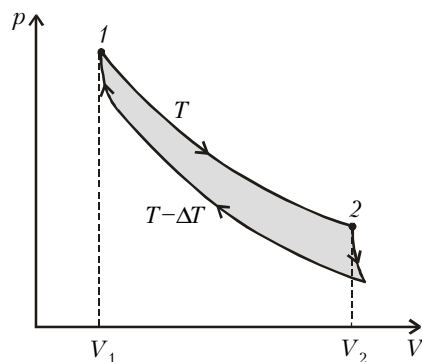


Рис. 3