

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

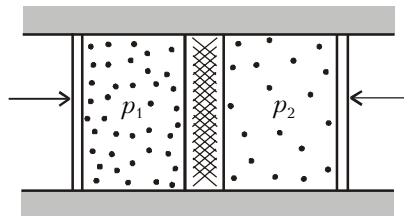


Рис. 2

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 разреженным 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).