

Министерство образования Республики Беларусь  
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

Кафедра «Техническая физика»

## **ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ**

Учебное пособие по физике  
для студентов дневной и заочной форм обучения

*Электронное учебное издание*

**М и н с к 2 0 1 0**

УДК 539.19(075.8)

**С о с т а в и т е л и :**

*В.И. Кудин, В.А. Мартинович*

**Р е ц е н з е н т ы :**

*В.Р. Соболев*, зав. кафедрой «Общая и теоретическая физика» БГПУ,  
доктор физико-математических наук;

*А.А. Баранов*, доцент кафедры «Физика» БНТУ

В пособии рассмотрены основы термодинамики, реальные газы, фазовые переходы первого рода, а также методы получения низких температур и сжижения газов. Для проверки усвоения изложенного материала приведены контрольные вопросы. Материал изложен в объеме программы курса физики для технического университета и окажет помощь студентам в освоении лекционного курса, на практических занятиях, а также при подготовке к выполнению лабораторных работ физического практикума по данному разделу физики.

Белорусский национальный технический университет  
пр-т Независимости, 65, г. Минск, Республика Беларусь  
Тел.(017) 292-77-52 факс (017) 292-91-37  
Регистрационный № БНТУ/ФИТР47 – 9.2010

© БНТУ, 2010

© Кудин В.И., Мартинович В.А., 2010

## СОДЕРЖАНИЕ

1. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.....	4
1.1. Термодинамика изохорического процесса: $V=\text{const}$ .....	5
1.2. Термодинамика изобарического процесса: $P=\text{const}$ . Соотношение Майера ...	6
1.3. Термодинамика изотермического процесса: $T=\text{const}$ .....	8
1.4. Термодинамика адиабатического процесса: $dQ=0$ .....	9
1.5. Политропические процессы .....	12
1.6. Теплоемкость идеального газа .....	13
Контрольные вопросы.....	15
2. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.....	16
2.1. Цикл Карно и его КПД.....	18
2.2. Энтропия. Примеры вычисления энтропии .....	20
2.3. Энтропия и второе начало термодинамики .....	22
2.4. Третье начало термодинамики.....	24
2.5. Термодинамические потенциалы или функции состояния.....	24
Контрольные вопросы.....	26
3. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ .....	28
3.1. Уравнение состояния реального газа .....	28
3.2. Изотермы Ван-дер-Ваальса. Параметры критического состояния вещества ..	30
3.3. Внутренняя энергия реального газа.....	34
3.4. Эффект Джоуля - Томсона .....	35
4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ .....	40
4.1. Фазовые превращения реального газа.....	41
4.2. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и фазовая диаграмма для превращения жидкость-газ ( $J\leftrightarrow G$ ).....	42
4.3. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и фазовая диаграмма для превращения твердое тело-жидкость ( $T\leftrightarrow J$ ).....	44
4.4. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и фазовая диаграмма для превращения твердое тело-газ ( $T\leftrightarrow G$ ). Тройная точка. Диаграмма состояния .....	45
5. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР И СЖИЖЕНИЯ ГАЗОВ ...	47
5.1. Метод испарения жидкостей .....	47
5.2. Метод адиабатического расширения газа .....	48
5.3. Получение низких температур и сжижение газов .....	50
Литература.....	54

# 1. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

В основе термодинамики лежат три фундаментальных закона, называемых началами термодинамики.

**Первое начало термодинамики:**

*Количество теплоты, сообщённое газу, идёт на приращение внутренней энергии газа и на совершение газом работы над внешними телами.*

$$dQ = dU + dA - \text{первое начало термодинамики.} \quad (1.1)$$

Определим физические величины, входящие в этот закон.

а) *Внутренняя энергия* идеального газа равна

$$U = \nu \frac{i}{2} RT,$$

где  $\nu = \frac{m}{M}$  – количество вещества;

$i$  – число степеней свободы молекул газа;

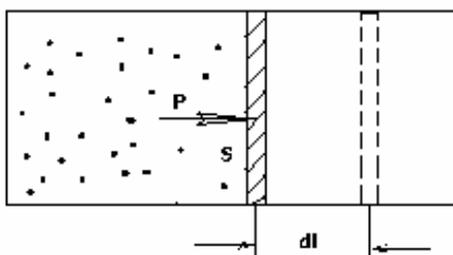
$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – термодинамическая температура.

Тогда

$$dU = \nu \frac{i}{2} R dT - \text{изменение внутренней энергии газа.} \quad (1.2)$$

б) Вычислим *работу*, совершаемую газом при изменении объёма. Для этого



рассмотрим газ, находящийся в цилиндре под поршнем, который может свободно перемещаться. При нагревании давление газа  $P$ , будет оставаться постоянным, и, как видно из рисунка, работа, которую совершает газ, будет равна:

**Рис. 1.1. К вычислению работы, совершаемой газом**

$$dA = Fdl = PSdl = PdV,$$

где  $dV = S dl$  – изменение объёма газа.

$$dA = PdV - \text{работа, совершаемая газом при изменении его объёма.} \quad (1.3)$$

в) Найдём формулу для подсчёта количества теплоты, сообщенной газу массы  $m$  при его нагревании на  $dT$ . Для этого введем понятие молярной теплоёмкости газа:

$$C = \frac{dQ}{\nu dT}. \quad (1.4)$$

Молярная теплоёмкость газа – это количество теплоты, сообщённой одному молу газа, для увеличения его температуры на один градус Кельвина.

Тогда формула для подсчёта теплоты будет иметь вид

$$dQ = \nu C dT \text{ – теплота, сообщённая газу для увеличения его температуры на } dT. \quad (1.5)$$

Применим первое начало термодинамики к изопроцессам в газе.

Изопроцесс – это процесс, происходящий в газе, когда один из параметров, описывающих газ, является постоянным.

### 1.1. Термодинамика изохорического процесса: $V = \text{const}$

Рассмотрим закон, описывающий этот процесс, и его график в координатах  $(P, V)$ . Этот закон является частным случаем уравнения Менделеева-Клапейрона (уравнения состояния идеального газа)  $PV = \nu RT$ . Запишем это уравнение для состояний газа 1 и 2 и, разделив одно на другое, получим:

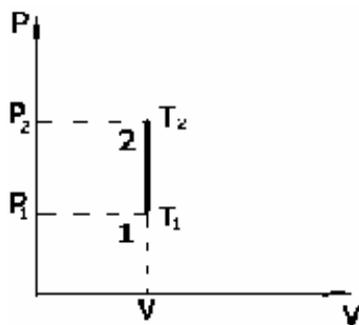


Рис. 1.2. График изохорического процесса (изохора)

$$\left. \begin{array}{l} 1: P_1 V = \nu R T_1 \\ 2: P_2 V = \nu R T_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ – закон Шарля.}$$

График изохорического процесса в координатах  $(P, V)$  представлен на рис. 1.2.

Так как  $V = \text{const}$ , то  $dV = 0$  и  $dA = PdV = 0$ , т.е.  $A = 0$  – работа, совершаемая газом при изохорическом процессе, равна нулю.

Тогда

$$dQ = dU \text{ – первое начало термодинамики для изохорического процесса.}$$

Поскольку количество теплоты, сообщенное газу, равно

$$dQ = \nu C_v dT,$$

где  $C_v$  – молярная теплоёмкость газа при постоянном объёме, то мы получаем полезную формулу для подсчёта приращения внутренней энергии газа:

$$dU = \nu C_v dT \text{ – изменение внутренней энергии газа.} \quad (1.6)$$

Сравнивая формулы (1.2) и (1.6), получим выражение для молярной теплоёмкости газа при постоянном объёме:

$$C_v = \frac{i}{2} R. \quad (1.7)$$

## 1.2. Термодинамика изобарического процесса: $P = \text{const}$ . Соотношение Майера

Рассмотрим закон, описывающий этот процесс, и его график в координатах  $(P, V)$ . Запишем уравнение состояния идеального газа для состояний 1 и 2 и, разделив одно уравнение на другое, получим:

$$\left. \begin{array}{l} 1: PV_1 = \nu RT_1 \\ 2: PV_2 = \nu RT_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ – закон Гей-Люссака.}$$

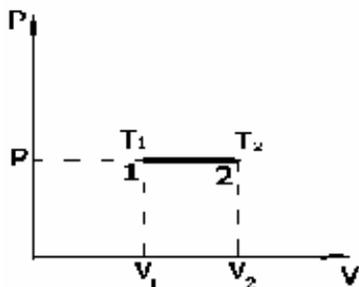


Рис. 1.3. График изобарического процесса (изобара)

График изобарического процесса в координатах  $(P, V)$  представлен на рис. 1.3.

Работа, совершаемая газом,  $dA = PdV \neq 0$ , приращение внутренней энергии газа также не равно нулю  $dU \neq 0$ , и первое начало термодинамики сохраняет вид (1.1):

$$dQ = dU + dA \text{ – первое начало термодинамики для изобарического процесса.}$$

Формула для подсчёта теплоты при изобарическом процессе принимает вид:

$$dQ = \nu C_p dT,$$

где  $C_p$  – молярная теплоёмкость газа при постоянном давлении.

Воспользовавшись уравнением Менделеева-Клапейрона, представим работу, совершаемую газом, в следующем виде:

$$dA = PdV = \nu R dT .$$

Из выражения для работы следует размерность и физический смысл универсальной газовой постоянной  $R$ :

$$R = \frac{dA}{\nu dT}, \quad [R] = 1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} .$$

*Универсальная газовая постоянная  $R$  численно равно работе, совершённой одним молем газа при изобарическом процессе при увеличении его температуры на один градус Кельвина.*

Подставим выражения для  $dQ$ ,  $dU$  (1.6),  $dA$  в первое начало термодинамики:

$$\nu C_p dT = \nu C_v dT + \nu R dT .$$

Сокращая на  $\nu dT$ , получим соотношение между молярными теплоёмкостями газа при постоянном объёме  $C_v$  и постоянном давлении  $C_p$ :

$$C_p = C_v + R - \text{соотношение Майера}. \quad (1.8)$$

Учитывая, что  $C_v = \frac{i}{2} R$ , выражение для  $C_p$  будет иметь вид:

$$C_p = \frac{i+2}{2} R . \quad (1.9)$$

Приведем также выражение для отношения молярных теплоёмкостей  $C_p$  и  $C_v$ :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i} .$$

Например, для двухатомных молекул при невысоких температурах  $i = 5$ , тогда  $\gamma = 1,4$ .

Вычислим работу, совершаемую газом при изобарическом процессе:

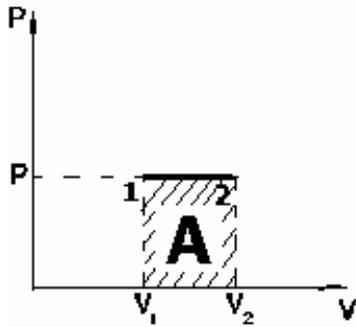


Рис. 1.4. Работа при изобарическом процессе

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1), \text{ т.е.}$$

$A = P(V_2 - V_1)$  – работа, совершаемая газом при изобарическом процессе.

На графике изобарического процесса в координатах  $(P, V)$  работа, совершаемая газом, численно равна площади прямоугольника, построенного под изобарой (рис. 1.4).

### 1.3. Термодинамика изотермического процесса: $T = \text{const}$

Приведем закон, описывающий этот процесс, и его график в координатах  $(P, V)$ . Рассмотрим два состояния идеального газа 1 и 2, получим

$$\left. \begin{array}{l} 1: P_1V_1 = \nu RT \\ 2: P_2V_2 = \nu RT \end{array} \right\} \Rightarrow P_1V_1 = P_2V_2 = \text{const} - \text{закон Бойля-Мариотта.}$$

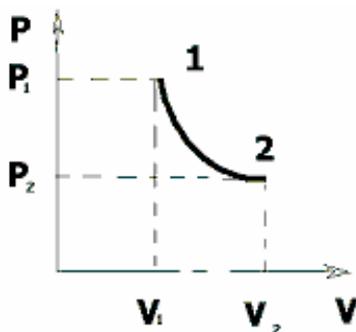


Рис. 1.5. График изотермического процесса (изотерма)

График изотермического процесса в координатах  $(P, V)$  представлен на рис. 1.5.

Так как  $T = \text{const}$ , то  $dU = \nu \frac{i}{2} R dT = 0$ , т.е.

$dU = 0$  – изменение внутренней энергии газа при изотермическом процессе равно нулю.

Тогда

$dQ = dA$  – первое начало термодинамики при изотермическом процессе.

Таким образом, при изотермическом процессе вся теплота, сообщенная газу, идет на работу, совершаемую газом:  $Q = A$ .

Вычислим работу, совершаемую газом при изотермическом процессе. Используя уравнение Менделеева-Клапейрона:  $PV = \nu RT$ , представим элементарную работу в виде:

$$dA = PdV = \nu RT \frac{dV}{V}.$$

Тогда

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \text{ т.е.}$$

$A = Q = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$  – работа, совершаемая газом при изотермическом процессе.

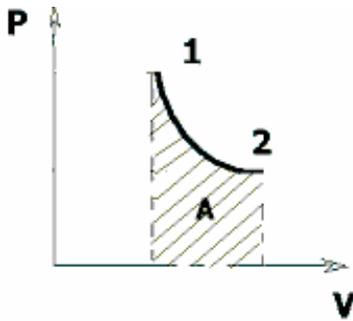


Рис. 1.6. Работа при изотермическом процессе

Учитывая то, что при изотермическом процессе  $P_1V_1 = P_2V_2$ , работу можно вычислить также по формуле:

$$A = \nu RT \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

На графике изотермического процесса в координатах  $(P, V)$  работа, совершаемая газом, численно равна площади под кривой, описывающей изотермический процесс (рис. 1.6).

#### 1.4. Термодинамика адиабатического процесса: $dQ=0$

*Адиабатический процесс* – это процесс, протекающий без теплообмена с окружающей средой.

Поскольку  $dQ = 0$ , то первое начало термодинамики принимает вид:

$$dU + dA = 0 \text{ – первое начало термодинамики при адиабатическом процессе.}$$

Первое начало термодинамики позволяет легко вычислить работу, совершаемую газом:

$$dA = -dU = -\nu C_V dT,$$

или для конечного адиабатического процесса:

$$A = \nu C_V (T_1 - T_2) = \nu \frac{i}{2} R (T_1 - T_2) = \frac{i}{2} (P_1V_1 - P_2V_2) \text{ – работа, совершаемая газом при адиабатическом процессе.}$$

Выведем закон, которому удовлетворяют параметры газа при адиабатическом процессе. Для этого  $dU$  и  $dA$  представим в виде:

$$\begin{aligned}dU &= \nu C_V dT, \\dA &= \nu RT \frac{dV}{V}.\end{aligned}$$

Подставив эти выражения в первое начало термодинамики, получим дифференциальное уравнение:

$$\nu C_V dT + \nu RT \frac{dV}{V} = 0,$$

которое, разделив на  $\nu C_V T$  и используя соотношения,

$$R = C_P - C_V, \quad \frac{C_P}{C_V} = \gamma,$$

можно записать в виде:

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0.$$

Это дифференциальное уравнение приводится к полному дифференциалу:

$$d(\ln(TV^{\gamma-1})) = 0.$$

Решение дифференциального уравнения имеет вид:

$$\ln(TV^{\gamma-1}) = \ln \text{const},$$

или

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \text{ — уравнение адиабатического процесса в переменных } (T, V).$$

Воспользовавшись уравнением Менделеева-Клапейрона, можно перейти к переменным  $(P, V)$  и  $(T, P)$ .

Например, из  $PV = \nu RT \Rightarrow \frac{T}{V} = \frac{P}{\nu R}$ . Подставляя это в уравнение  $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ ,

получим

$$\frac{T}{V} V^\gamma = \frac{PV^\gamma}{\nu R} = const,$$

или

$$PV^\gamma = const \text{ — уравнение Пуассона, т.е.} \\ \text{уравнение адиабатического процесса в переменных } (P, V). \quad (1.10)$$

Аналогичным образом можно получить уравнение адиабатического процесса в переменных  $(T, P)$ :

$$\frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = const \text{ — уравнение адиабатического процесса в переменных } (T, P).$$

В уравнениях адиабатического процесса  $\gamma$  — показатель адиабаты или коэффициент Пуассона, который равен

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}.$$

Графики адиабатического и изотермического процессов в переменных  $(P, V)$ ,  $(T, V)$  и  $(T, P)$  представлены на рис. 1.7.

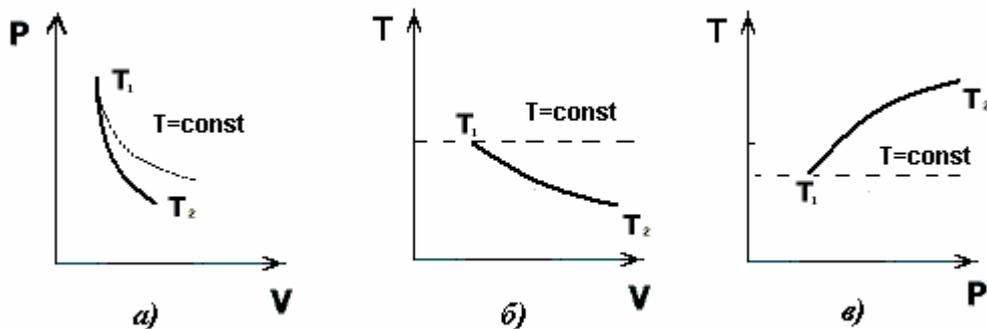


Рис. 1.7. Графики адиабатического и изотермического процессов в переменных:  
а)  $(P, V)$ , б)  $(T, V)$ , в)  $(T, P)$

Как видно из графиков, при адиабатическом расширении температура газа уменьшается, т.е. газ охлаждается и, наоборот, при адиабатическом сжатии газ нагревается.

### 1.5. Политропические процессы

*Политропическими процессами* называются процессы, при которых теплоемкость газа остается постоянной.

Найдем уравнение состояния идеального газа при политропическом процессе, т.е. *уравнение политропы*. Для простоты записи возьмем один моль газа:  $\nu = 1$ . Будем исходить из первого начала термодинамики:

$$dQ = dU + dA,$$

которое в случае одного моля газа представим в виде

$$C dT = C_V dT + PdV. \quad (1.11)$$

Один из параметров  $P$ ,  $V$ ,  $T$  в этом уравнении можно исключить, если воспользоваться уравнением состояния идеального газа ( $PV = RT$ ) и продифференцировать его:

$$PdV + VdP = RdT. \quad (1.12)$$

Уравнения (1.11), (1.12) запишем в виде:

$$\begin{aligned} (C - C_V)dT &= PdV, \\ RdT &= PdV + VdP. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Для того чтобы исключить  $dT$  из этих уравнений, умножим первое уравнение на  $R$ , а второе – на  $(C - C_V)$ , и вычтем второе уравнение из первого. В результате получим:

$$(C - C_V)(PdV + VdP) = RPdV.$$

Пользуясь соотношением Майера (1.8), перепишем это уравнение в виде:

$$(C - C_P)PdV + (C - C_V)VdP = 0.$$

После деления на  $PV$  получаем дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными:

$$(C - C_P)\frac{dV}{V} + (C - C_V)\frac{dP}{P} = 0,$$

решение которого и является уравнением политропы:

$$PV^n = \text{const} - \text{уравнение политропы}, \quad (1.14)$$

где

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_v} - \text{показатель политропы}. \quad (1.15)$$

Заметим, что все рассмотренные ранее изопроцессы являются политропическими. При этом каждому изопроцессу соответствует определенный показатель политропы  $n$ .

Прежде чем вычислить  $n$  для каждого изопроцесса, остановимся подробнее на молярной теплоемкости идеального газа ( $C = \frac{dQ}{\nu dT}$ ). Величина теплоемкости

зависит от условий, при которых происходит нагревание газа. Наибольший интерес представляет теплоемкость для случаев, когда нагревание происходит при постоянном объеме или постоянном давлении. Для первого случая теплоемкость обозначается  $C_v$  и равна  $C_v = \frac{i}{2}R$ , для второго случая теплоемкость обозначается  $C_p$  и равна  $C_p = \frac{i+2}{2}R$ , где  $i$  – число степеней свободы молекулы. Для изотермического процесса теплоемкость  $C_T = \infty$ , а для адиабатического процесса теплоемкость  $C_{\text{адиаб.}} = 0$ .

Тогда, подставляя указанные значения теплоемкостей газа в (1.15), получим:

- a)  $V = \text{const}$  – *изохорический процесс*:  $C = C_v \Rightarrow n = \infty$ ;
- b)  $P = \text{const}$  – *изобарический процесс*:  $C = C_p \Rightarrow n = 0$ ;
- c)  $T = \text{const}$  – *изотермический процесс*:  $C = \infty \Rightarrow n = 1$ ;
- d)  $dQ = 0$  – *адиабатический процесс*:  $C = 0 \Rightarrow n = \gamma$ , где  $\gamma = C_p / C_v$ .

### 1.6. Теплоемкость идеального газа

Согласно рассмотренной нами теории теплоемкости  $C_v$  и  $C_p$  газов должны быть целыми числами, кратными  $R/2$ , поскольку число степеней свободы может быть только целым. Поэтому даже малые расхождения между теоретическими и экспериментальными значениями  $C_v$  и  $C_p$  играют принципиальную роль. Такое расхождение можно обнаружить, если обратится к температурной зависимости теплоемкости газа. На рис. 1.8 изображена кривая зависимости молярной теплоемкости  $C_v$  от температуры  $T$ , полученная опытным путем для водорода. Согласно теории теплоемкость не должна зависеть от температуры. Из рисунка 1.8 видно, что это оказывается справедливым только в пределах отдельных тем-

пературных интервалов, причем в различных интервалах теплоемкость имеет значения, соответствующие различному числу степеней свободы молекулы. Так, на участке  $1 - 1'$   $C_v$  равно  $3/2 R$ . Это означает, что молекула ведет себя, как система, обладающая только поступательными степенями свободы. На участке  $2 - 2'$   $C_v$  равно  $5/2 R$ . Следовательно, при температурах, соответствующих этому участку, у молекулы, в дополнение к проявившимся при более низких температурах трем поступательным степеням свободы, добавляются еще две вращательные. Наконец, при достаточно больших температурах ( $T > 1000$  К) теплоемкость  $C_v$  становится равной  $7/2 R$ , что свидетельствует о наличии при этих температурах колебаний молекулы. В промежутках между указанными интервалами теплоемкость монотонно растет с температурой.

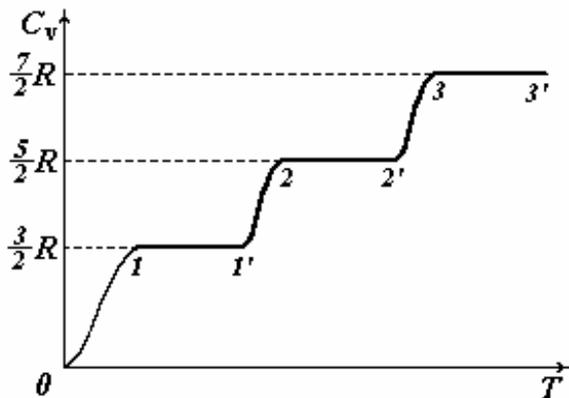


Рис. 1.8. Зависимость теплоемкости  $C_v$  от температуры  $T$

Объяснение такого поведения теплоемкости дается квантовой механикой. Как устанавливает квантовая теория, энергия вращательного и колебательного движений молекул оказывается квантованной. Это означает, что энергия вращения и энергия колебания молекулы могут иметь не любые значения, а только дискретные (т.е. отдельные, отличающиеся друг от друга на конечную величину) значения. Следовательно, энергия, связанная с этими видами движения, может меняться только скачками. Для энергии поступательного движения такого ограничения не существует.

Интервалы между колебательными уровнями энергии примерно в десять раз больше, чем между вращательными. Этим и объясняется тот факт, что при низких температурах молекулы участвуют только в поступательном движении, и  $C_v = 3/2 R$ . При повышении температуры наступает такой момент, когда молекулы вовлекаются во вращательное движение, и  $C_v = 5/2 R$ . Наконец, при дальнейшем повышении температуры ( $T > 1000$  К) молекулы будут участвовать также и в колебательном движении, и  $C_v = 7/2 R$ . Участки кривой  $1' - 2$ ,  $2' - 3$  означают, что не все молекулы сразу вовлекаются во вращательное (участок  $1' - 2$ ) движение, а также в колебательное (участок  $2' - 3$ ) движение.

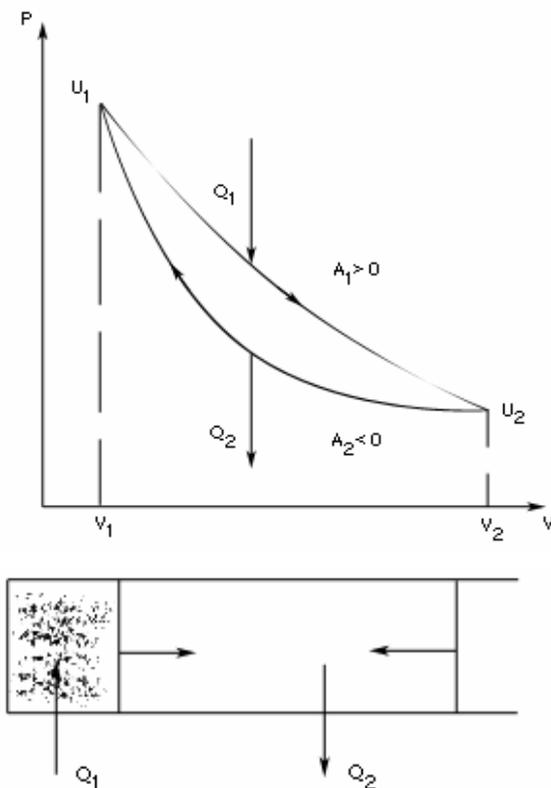
Таким образом, классическая теория теплоемкости приблизительно верна лишь для отдельных температурных интервалов, причем каждому интервалу соответствует свое число степеней свободы молекулы.

### **Контрольные вопросы**

1. Сформулируйте первое начало термодинамики. Как вычисляются величины, входящие в первое начало термодинамики?
2. Дайте определение полной, молярной и удельной теплоемкостей газа.
3. Запишите первое начало термодинамики для всех изопроцессов. Как вычисляются работа, совершаемая газом, при этих изопроцессах?
4. Получите соотношение Майера.
5. Какой процесс в идеальном газе описывается уравнением состояния:  $PV^\gamma = const$ ? Как зависит  $\gamma$  от молекулярно-кинетических параметров газа? Начертите график этого процесса в координатах  $P$  и  $V$ .
6. Какой процесс в идеальном газе описывается уравнением состояния:  $TV^{\gamma-1} = const$ ? Как зависит  $\gamma$  от молекулярно-кинетических параметров газа? Начертите график этого процесса в координатах  $T$  и  $V$ .
7. Какой процесс в идеальном газе описывается уравнением состояния:  $T^\gamma/P^{\gamma-1} = const$ ? Как зависит  $\gamma$  от молекулярно-кинетических параметров газа? Начертите график этого процесса в координатах  $T$  и  $P$ .
8. При каком изопроцессе вся теплота, подведенная к идеальному газу, идет на совершение работы над внешними телами?
9. При каком изопроцессе вся теплота, подведенная к идеальному газу, идет на увеличение его внутренней энергии?
10. На что расходуется теплота, подведенная к идеальному газу, при изобарическом процессе?
11. При каком изопроцессе работа, совершаемая газом, равна нулю?
12. Как изменится температура идеального газа при адиабатическом сжатии?
13. Как изменится температура идеального газа при адиабатическом расширении?
14. За счет чего идеальный газ совершает работу при адиабатическом расширении?
15. Идеальный газ расширился от объема  $V_1$  до  $V_2$ . При каком изопроцессе внутренняя энергия газа уменьшилась?
16. Идеальный газ расширился от объема  $V_1$  до  $V_2$ . При каком изопроцессе внутренняя энергия газа возросла?
17. Идеальный газ расширился от объема  $V_1$  до  $V_2$ . При каком изопроцессе внутренняя энергия газа не изменилась?

## 2. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

В термодинамике большую роль играют понятия равновесного состояния и обратимого процесса. *Равновесным состоянием* системы называется такое состояние, при котором параметры системы имеют определённые значения, остающиеся при неизменных внешних условиях постоянными сколько угодно долго. Процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний, называется *равновесным или квазистатическим*. Из сказанного следует, что равновесным может быть только бесконечно медленный процесс. При достаточно медленном протекании реальные процессы могут приближаться к равновесному процессу сколько угодно близко. Равновесный процесс может быть проведен в обратном направлении, причём система будет проходить через те же состояния, что и при прямом ходе, но в обратной последовательности. Поэтому равновесные процессы называют также *обратимыми процессами*. В случае обратимого процесса при возвращении в исходное состояние ни в самой системе, ни в окружающих телах не остаётся никаких изменений. Если такие изменения появляются, то такой процесс называется *необратимым процессом*. Все реальные процессы необратимы. В механических процессах необратимость вызывается трением.



**Рис. 2.1.** К определению КПД тепловой машины

Процесс, при котором система переходит из состояния 1 в состояние 2, а затем возвращается в состояние 1 через другие промежуточные состояния, называется *круговым процессом или циклом*. Графически цикл изображается замкнутой кривой.

Всякая тепловая машина представляет собой систему, совершающую многократно некий круговой процесс (цикл). Пусть в ходе цикла рабочее вещество (например, газ) сначала расширяется до объёма  $V_2$ , а затем сжимается до первоначального объёма  $V_1$  (рис. 2.1). Чтобы работа за цикл была больше нуля, давление, (а, следовательно, и температура) в процессе расширения должно быть больше, чем при сжатии. Для этого рабочему веществу нужно в ходе расширения сообщать теплоту, а в ходе сжатия отнимать от него теплоту. Совершив цикл, рабочее вещество возвращается в исходное состояние. По-

этому изменение внутренней энергии за цикл равно нулю:

$$\Delta U = \oint_L dU = 0.$$

Это означает, что внутренняя энергия  $U$  является функцией состояния. Количество теплоты, сообщаемой рабочему телу за цикл, равно

$$Q_1 - Q_2,$$

где  $Q_1$  – теплота, получаемая рабочим телом при расширении, а  $Q_2$  – теплота, отдаваемая при сжатии. Работа  $A$ , совершаемая за цикл, равна площади цикла.

Таким образом, первое начало термодинамики, написанное для цикла, имеет вид:

$$Q_1 - Q_2 = A. \quad (2.1)$$

Как следует из этого выражения, не вся получаемая извне теплота  $Q_1$  используется для получения полезной работы.

*Коэффициентом полезного действия*  $\eta$  (сокращённо КПД) тепловой машины называется отношение совершаемой за цикл работы  $A$  к полученной за цикл теплоте  $Q_1$ :

$$\eta = \frac{A}{Q_1}.$$

Приняв во внимание соотношение (2.1), выражение для КПД можно записать в виде:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

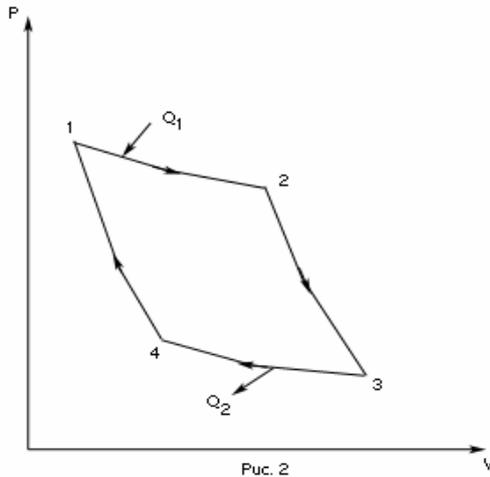
Поскольку не вся теплота  $Q_1$ , получаемая рабочим телом, используется для получения работы  $A$ , КПД тепловой машины меньше единицы или меньше 100%. Попытки построить тепловую машину с КПД близким к единице оказались безрезультатными, так как существует закон природы, утверждающий, что всегда  $\eta < 1$ . Это и составляет одну из формулировок второго начала термодинамики.

### **Второе начало термодинамики:**

*Невозможно построить периодически действующую тепловую машину, которая бы всю подводимую к ней теплоту превращала в работу, т.е. всегда  $\eta < 1$ .*

## 2.1. Цикл Карно и его КПД

Французский инженер Сади Карно предложил идеальный цикл, который даёт максимальное значение КПД. Этот цикл состоит из двух изотерм и двух адиабат и носит название *цикла Карно*.



- 1 → 2 - изотермическое расширение при  $T_1$ ,
- 2 → 3 - адиабатическое расширение  $dQ = 0$ ,
- 3 → 4 - изотермическое сжатие при  $T_2$ ,
- 4 → 1 - адиабатическое сжатие  $dQ = 0$ .

Рис. 2.2 Цикл Карно в координатах (P, V)

Вычислим КПД цикла Карно для идеального газа. При изотермическом процессе внутренняя энергия идеального газа остаётся постоянной. Поэтому количество полученной газом теплоты  $Q_1$  равно работе  $A_{12}$ , совершаемой газом при переходе из состояния 1 в состояние 2 (рис. 2.2). Эта работа равна

$$Q_1 = A_{12} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1},$$

где  $m$  – масса идеального газа в тепловой машине.

Количество отдаваемой холодильнику теплоты  $Q_2$  равно работе  $A_{34}$ , затраченной на сжатие газа при переходе его из состояния 3 в состояние 4. Эта работа равна

$$Q_2 = A_{34} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Для того, чтобы цикл был замкнутым, состояние 1 и 4 должны лежать на одной и той же адиабате. Отсюда вытекает условие:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}.$$

Аналогично для состояний 2 и 3 справедливо условие:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}.$$

Разделив одно соотношение на другое, приходим к *условию замкнутости цикла*:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Подставляя  $Q_1$  и  $Q_2$  в выражение для КПД, получим:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (2.2)$$

В результате получим формулу для КПД цикла Карно:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

где  $T_1$  – температура нагревателя;

$T_2$  – температура холодильника.

КПД цикла Карно является максимальным КПД из всех возможных циклов, осуществляемых в данных температурных интервалах  $T_1$  и  $T_2$ .

Соотношение (2.2) составляет содержание *теоремы Карно для обратимого цикла*:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Для *необратимого цикла* теорема Карно принимает вид:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

В общем случае можно объединить эти две записи *теоремы Карно*:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (2.3)$$

Преобразуем (2.3) следующим образом:

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}, \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1}.$$

В результате получим

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0.$$

Для обратимого цикла Карно:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

для необратимого цикла Карно:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0.$$

Тогда в случае произвольного обратимого цикла можно получить:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad (2.4)$$

а в случае произвольного необратимого цикла:

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0.$$

Соотношение (2.4) показывает, что величина, стоящая под знаком интеграла, является функцией состояния. Эта функция состояния обозначается буквой  $S$  и называется *энтропией*. Наряду с внутренней энергией  $U$  энтропия  $S$  играет важную роль в термодинамике.

## 2.2. Энтропия. Примеры вычисления энтропии

Энтропия  $S$  – это такая функция состояния, дифференциал которой определяется отношением:

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

В СИ энтропия  $S$  измеряется в Дж/К.

Приведём формулы для подсчёта изменения энтропии в случае изопроцессов для идеального газа:

а) изохорический процесс:  $V = const$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{\nu C_V dT}{T}, \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1};$$

б) изобарический процесс:  $P = const$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{\nu C_p dT}{T}, \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1};$$

в) изотермический процесс:  $T = const$

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1};$$

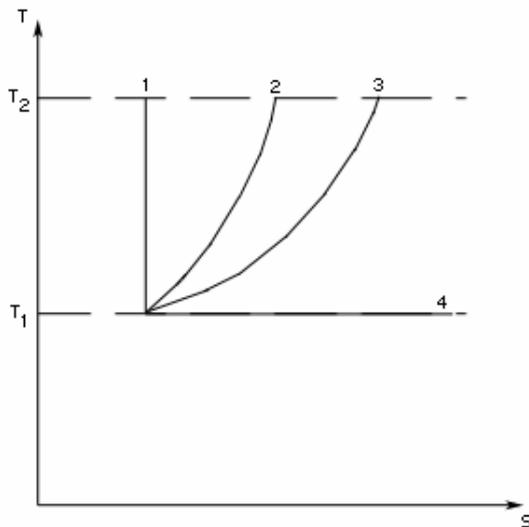
г) адиабатический процесс:  $dQ = 0$

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad dS = 0, \quad S = const.$$

Из определения энтропии  $S$  следует удобная формула для подсчета количества теплоты  $dQ$ :

$$dQ = T dS.$$

Если построить график газового процесса в координатах  $T$  и  $S$ , то количество теплоты при этом процессе будет численно равно площади под кривой. На рис. 2.3 представлены графики всех изопроцессов в координатах  $T$  и  $S$ .



- 1 - адиабатический процесс,
- 2 - изохорический процесс,
- 3 - изобарический процесс,
- 4 - изотермический процесс.

Рис. 2.3 Графики изопроцессов в координатах  $T, S$

### 2.3. Энтропия и второе начало термодинамики

Понятие энтропии имеет статистическое толкование. Состояние макроскопического тела (т.е. тела, образованного огромным количеством молекул) может быть задано с помощью объёма, давления, температуры, внутренней энергии и других макроскопических величин. Охарактеризованное таким способом состояние называется *макросостоянием*. Состояние макроскопического тела, охарактеризованное настолько подробно, что оказываются заданными состояния всех образующих тело молекул, называется *микросостоянием*. Всякое макросостояние может быть осуществлено различными способами, каждому из которых соответствует некоторое микросостояние тела. Число различных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, называется *статистическим весом*  $\Omega$  или *термодинамической вероятностью макросостояния*. В статистической физике существует теорема, которая утверждает о равновероятности всех микросостояний данной системы. В качестве характеристики вероятности состояния можно было бы выбрать статистический вес  $\Omega$ , однако такая характеристика не обладала бы свойствами аддитивности. Поэтому в качестве характеристики состояния принимается величина  $S$ , пропорциональная логарифму статистического веса  $\Omega$ .

$$S = k \ln \Omega, \quad (2.5)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана. Эту величину называют *энтропией*.

Определённая таким образом энтропия обладает следующими свойствами:

1. Энтропия изолированной системы при протекании необратимого процесса возрастает. Действительно, изолированная, т.е. предоставленная самой себе, система переходит из менее вероятных в более вероятные состояния, что сопровождается ростом энтропии (см. 2.5).

2. Энтропия системы, находящейся в равновесном состоянии, максимальна.

Эти утверждения и составляют содержание **второго начала термодинамики**:

|| Энтропия изолированной системы может только возрастать, (или при достижении максимального значения оставаться неизменной), т.е.  $dS \geq 0$ .

Покажем, что энтропия изолированной системы при протекании необратимого процесса возрастает. Для этого возьмем замкнутую систему и рассмотрим внутренний теплообмен. Блок-схема этого процесса показана на рис. 2.4, где 1 – начальное неравновесное состояние системы, состоящей из двух частей, имеющих температуру  $T_1$  и  $T_2$ ; 2 – конечное равновесное состояние с температурой  $T$ .

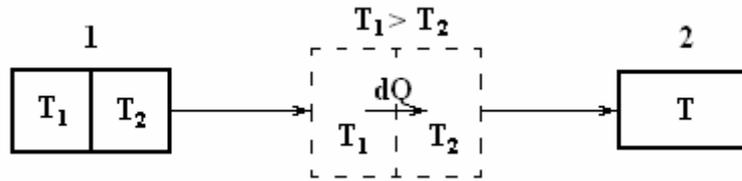


Рис. 2.4. К вычислению изменения энтропии при внутреннем теплообмене

Представим этот процесс как последовательность бесконечно малых равновесных процессов и вычислим изменение энтропии для этих процессов:

$$dS = dS_{r_1} + dS_{r_2} = -\frac{dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2} = dQ \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0.$$

Суммируя изменения энтропии по всем бесконечно малым процессам, получаем, что также при протекании в изолированной системе конечного *необратимого процесса* энтропия возрастает, т.е.

$$dS > 0. \quad (2.6)$$

В статистической физике доказывается, что в ходе *обратимого процесса*, сопровождающегося сообщением системе количества теплоты  $dQ$ , энтропия системы получает приращение

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (2.7)$$

что совпадает с принятым ранее определением энтропии  $S$ .

В определении (2.7) весьма существенна обратимость процесса, в ходе которого системе сообщается теплота  $dQ$ . Если количество теплоты  $dQ$  сообщается системе в ходе необратимого процесса, энтропия возрастает как вследствие сообщения тепла, так и вследствие необратимости процесса. Поэтому имеет место неравенство

$$dS > \frac{dQ}{T}. \quad (2.8)$$

Под  $T$  в (2.8) подразумевается температура резервуара, от которого данная система получает теплоту  $dQ$ .

Формулы (2.7) и (2.8) можно объединить вместе, написав

$$dS \geq \frac{dQ}{T}. \quad (2.9)$$

Знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства к необратимым процессам.

Соотношение (2.9), записанное в виде

$$TdS \geq dQ,$$

или

$$TdS \geq dU + PdV,$$

называется *основным термодинамическим неравенством Клаузиуса*.

### **2.4. Третье начало термодинамики**

При абсолютном нуле температуры всякое тело, как правило, находится в основном состоянии, статистический вес которого равен единице ( $\Omega = 1$ ). Формула (2.5) даёт в этом случае для энтропии значение равное нулю. Отсюда вытекает, что энтропия всякого тела стремится к нулю при стремлении к нулю температуры.

Это утверждение и представляет собой содержание **третьего начала термодинамики**:

*Энтропия всякого тела стремится к нулю при стремлении к нулю температуры, т.е.*

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

В литературе третье начало термодинамики известно, как теорема Нернста.

### **2.5. Термодинамические потенциалы или функции состояния**

Практически все вычисления в термодинамике основываются на использовании функций состояния, называемых *термодинамическими потенциалами*. Каждому набору независимых параметров соответствует свой термодинамический потенциал. Изменения потенциалов, происходящие в ходе каких-либо процессов, определяют либо совершаемую системой работу, либо получаемую системой теплоту.

При рассмотрении термодинамических потенциалов мы будем пользоваться соотношением

$$TdS \geq dQ.$$

**Внутренняя энергия.** С одним из термодинамических потенциалов мы уже хорошо знакомы. Это *внутренняя энергия* системы. Выражение первого начала термодинамики для обратимого процесса можно представить в виде

$$dU = TdS - PdV . \quad (2.10)$$

Как видно отсюда, в качестве естественных переменных для потенциала  $U$  выступают переменные  $S$  и  $V$ . Тогда

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

**Свободная энергия.** Согласно (2.10) работа, производимая телом при обратимом изотермическом процессе, может быть представлена в виде:

$$dA = -dU + TdS = -d(U - TS).$$

Функцию состояния

$$F = U - TS \quad (2.11)$$

называют *свободной энергией* тела. Возьмём дифференциал от функции (2.11). Приняв во внимание (2.10), получим

$$dF = TdS - PdV - TdS - SdT = -SdT - PdV .$$

Таким образом, естественными переменными для свободной энергии являются  $T$  и  $V$ . Тогда

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P .$$

**Энтальпия.** Если процесс происходит при постоянном давлении, то количество получаемой телом теплоты можно представить следующим образом

$$dQ = dU + PdV = d(U + PV) .$$

Функцию состояния

$$H = U + PV \quad (2.12)$$

называют *энтальпией* или *тепловой функцией*. Дифференцируя выражение (2.12) с учётом (2.10), получим

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP.$$

Отсюда заключаем, что энтальпия есть термодинамический потенциал в переменных  $S$  и  $P$ . Его частные производные равны

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

**Термодинамический потенциал Гиббса.** Так называется функция состояния, определяемая следующим образом:

$$G = H - TS. \quad (2.13)$$

Её полный дифференциал равен

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT.$$

Следовательно, естественными переменными для функции  $G$  являются  $P$  и  $T$ . Частные производные этой функции равны

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

Метод термодинамических потенциалов будет продемонстрирован в дальнейшем при изложении теории эффекта Джоуля-Томсона, а также метода адиабатического расширения реального газа.

### **Контрольные вопросы**

1. Дайте определение обратимого и необратимого процесса.
2. Что представляет собой тепловая машина? Чему равен КПД тепловой машины?
3. Из каких изопроцессов состоит цикл Карно? Начертите график цикла Карно в координатах  $P$  и  $V$ .
4. Получите формулу для КПД цикла Карно.

5. Дайте определение энтропии. Получите формулы для подсчета изменения энтропии идеального газа для изопроцессов.
6. Начертить графики изопроцессов в координатах  $T$  и  $S$ . Какой физический смысл имеет площадь под графиком газового процесса в координатах  $T$  и  $S$ ?
7. Начертить цикл Карно в координатах  $T$  и  $S$ . Приведите теорему Карно для обратимого и необратимого цикла Карно.
8. Сформулируйте второе начало термодинамики. Чему равно изменение энтропии для обратимых и необратимых процессов?
9. Получите основное термодинамическое неравенство Клаузиуса.
10. Объясните, в чем заключается статистический смысл второго начала термодинамики.
11. Перечислите термодинамические потенциалы и дайте определение каждого из них. Чему равен полный дифференциал данных термодинамических потенциалов?

### 3. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Поведение газов хорошо описывается уравнением Менделеева-Клайперона

$$PV = \nu RT \quad (3.1)$$

только при малых плотностях, т.е. при не слишком больших давлениях и достаточно высоких температурах. С повышением давления и уменьшением температуры наблюдаются значительные отступления от этого уравнения. Во втором столбце табл. 3.1 приведены значения произведений  $PV$ , для массы азота, занимающей при нормальных условиях объем, равный одному литру. Указанные значения даны для различных давлений и одной и той же температуры  $0^\circ\text{C}$ .

Таблица 3.1

$P$ , атм	$PV$ , атм·л	$(P + \frac{a'}{V^2})(V - b')$ , атм·л
1	1.000	1.000
100	0.994	1.000
200	1.048	1.009
500	1.390	1.014
1000	2.069	0.893

В соответствии с уравнением (3.1) произведение  $PV$  при неизменной температуре должно оставаться постоянным. В действительности, как видно из табл. 3.1, при давлениях порядка 200 атм. наблюдаются заметные отклонения, которые непрерывно возрастая с увеличением давления, достигают при 1000 атм. более 100%. Эти отклонения не представляются удивительными, поскольку при увеличении плотности начинают играть все большую роль объем молекул и взаимодействие между ними.

#### 3.1. Уравнение состояния реального газа

Для описания поведения газов в широком интервале плотностей было предложено много различных уравнений. Самым простым из них и вместе с тем дающим достаточно хорошие результаты оказалось уравнение Ван-дер-Ваальса. Это уравнение получено путем внесения поправок в уравнение (3.1):

$$(P + P_i)(V - V_i) = \nu RT. \quad (3.2)$$

1) Во-первых, из-за взаимного притяжения между молекулами газ как бы сжимается большим давлением, чем давление  $P$ , оказываемое на газ стенками сосуда, в котором он заключен. Поправка  $P_i$  характеризует ту добавку к внешнему давлению, которая обусловлена взаимным притяжением молекул друг к

другу. Заметное воздействие молекул друг на друга осуществляется в пределах небольших расстояний, называемых *радиусом молекулярного действия*. Сила взаимного притяжения двух элементарных объемов, имеющих радиусы порядка этого радиуса, пропорциональна как числу молекул, заключенных в одном из объемов, так и числу молекул, заключенных в другом объеме. Каждое из этих чисел в свою очередь пропорционально числу молекул в единице объема, т.е. обратно пропорционально объему газа. Этими соображениями можно пояснить то обстоятельство, что поправка к давлению имеет вид:

$$P_i = \nu^2 \frac{a}{V^2},$$

где  $a$  – постоянная.

2) Во-вторых, вследствие того, что молекулы обладают конечным объемом, пространство, доступное для движения молекул, оказывается меньшим, чем объем сосуда  $V$ . Поправка к объему  $V_i$  характеризует ту часть объема, которая недоступна для движения молекул. Она равна по порядку величины нескольким суммарным объемам молекул, и пропорциональна количеству вещества  $\nu$ .

$$V_i = \nu b,$$

где  $b$  – еще одна постоянная.

Тогда уравнение Ван-дер-Ваальса для данной массы газа примет вид:

$$\left(P + \nu^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT, \quad (3.3)$$

где  $a$  и  $b$  – константы Ван-дер-Ваальса, имеющие для разных газов различные значения, определяемые опытным путем (см. табличные значения). Если давление выражено в паскалях, а объем в  $\text{м}^3$ , то константа  $a$  измеряется в  $\text{Па} \cdot \text{м}^6 / \text{моль}^2$ , а константа  $b$  – в  $\text{м}^3 / \text{моль}$ . Можно ввести константы Ван-дер-Ваальса для данной массы газа:

$$a' = \nu^2 a, \quad b' = \nu b.$$

Насколько уравнение Ван-дер-Ваальса лучше передает поведение газов, чем уравнение (3.1) можно судить по данным, приведенным в табл. 3.1. В третьем столбце таблицы даны значения величины  $\left(P + \frac{a'}{V^2}\right)(V - b')$  для той же массы азота, для которой даны во втором столбце значения  $PV$ . Как видно из табл. 3.1, уравнение Ван-дер-Ваальса (3.3) гораздо лучше согласуется с экспериментом, чем уравнение (3.1).

В соответствии с тем фактом, что все реальные газы с уменьшением плотности приближаются по своим свойствам к идеальному газу, уравнение Ван-дер-Ваальса в пределе, при стремлении объема к бесконечности, переходит в уравнение (3.1). В этом можно убедиться, вынося в уравнение Ван-дер-Ваальса  $P$  и  $V$  за скобки:

$$PV\left(1 + \frac{1}{PV} \frac{a'}{V}\right)\left(1 - \frac{b'}{V}\right) = \nu RT,$$

и приняв во внимание, что произведение  $PV$  остается примерно постоянным.

### 3.2. Изотермы Ван-дер-Ваальса.

#### Параметры критического состояния вещества

Наиболее содержательные результаты получаются из уравнения Ван-дер-Ваальса путем анализа его изотерм. Для одного моля газа ( $\nu = 1$ ) уравнение изотермы можно представить в виде

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT = \text{const}, \quad (3.4)$$

если считать температуру  $T$  постоянной. Перепишем уравнение (3.4) в виде:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (3.5)$$

При высоких температурах последний член в (3.5) можно опустить, и тогда изотерма будет гиперболой, асимптотами которой являются изобара ( $P = 0$ ) и изохора ( $V = b$ ).

Для исследования изотерм при любых значениях  $T$  умножим уравнение (3.4) на  $V^2$ . После раскрытия скобок уравнение изотермы примет вид

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0. \quad (3.6)$$

Это уравнение третьей степени по  $V$ , в которое давление  $P$  входит в качестве параметра. Поскольку его коэффициенты вещественны, уравнение имеет либо один вещественный корень, либо три корня. Каждому корню на плоскости  $(V, P)$  соответствует точка, в которой изобара  $P = \text{const}$  пересекает изотерму. В первом случае, когда корень один, точка пересечения будет одна. Так будет, как мы видели, при любых давлениях, если температура достаточно высокая. Изотерма имеет вид монотонно опускающейся кривой  $MN$  (рис. 3.1).

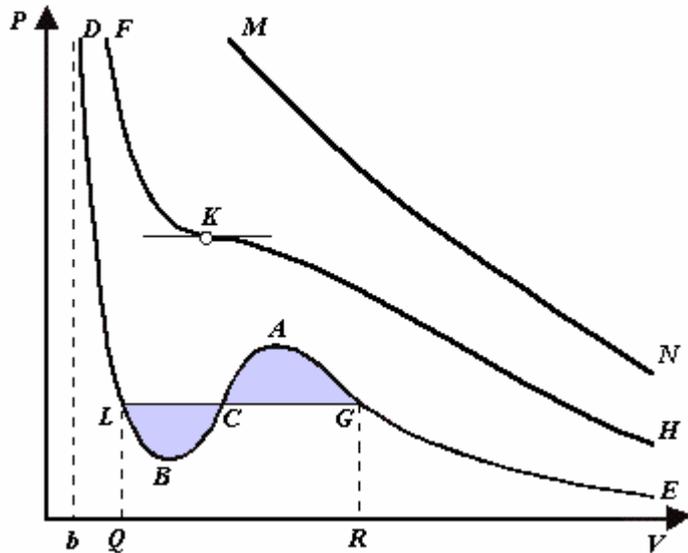


Рис. 3.1. Изомеры Ван-дер-Ваальса

При более низких температурах и надлежащих значениях давления  $P$  уравнение (3.6) имеет три корня  $V_1, V_2, V_3$ . В таких случаях изобара  $P = const$  пересекает изотерму в трех точках  $L, C, G$  (рис. 3.1). Изотерма содержит волнообразный участок  $LBCAG$ . Она сначала монотонно опускается вниз (участок  $DB$ ), затем на участке  $BA$  монотонно поднимается вверх, а за точкой  $A$  снова монотонно опускается.

При некоторой промежуточной температуре три корня  $V_1, V_2, V_3$  становятся равными. Такая температура и соответствующая ей изотерма называются *критическими*. Критическая изотерма  $FKH$  всюду монотонно опускается вниз, за исключением одной точки  $K$ , являющейся точкой перегиба изотермы. В ней касательная к изотерме горизонтальна. Точка  $K$  называется *критической точкой*. Соответствующие ей давление  $P_k$ , объем  $V_k$  и температура  $T_k$  называются также *критическими*. Говорят, что вещество находится в *критическом состоянии*, если его объем и давление (а следовательно, и температура) равны критическим.

Для нахождения критических параметров  $P_k, V_k, T_k$  учтем, что в критической точке уравнение (3.6) переходит в уравнение:

$$P_k V^3 - (RT_k + P_k b)V^2 + aV - ab = 0. \quad (3.7)$$

Поскольку в этом случае все три корня совпадают и равны  $V_k$ , уравнение должно приводиться к виду:

$$P_k (V - V_k)^3 = 0. \quad (3.8)$$

Возводя в куб и сравнивая коэффициенты уравнений (3.7) и (3.8), получим три уравнения:

$$P_k V_k^3 = ab, \quad 3P_k V_k^2 = a, \quad 3P_k V_k = RT_k + P_k b.$$

Решая их, найдем выражения для параметров критического состояния вещества:

$$V_k = 3b, \quad P_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}. \quad (3.9)$$

К тем же результатам можно прийти, заметив, что критическая точка  $K$  является точкой перегиба изотермы, касательная в которой горизонтальна, а поэтому в точке  $K$  должны соблюдаться соотношения

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Решая эти уравнения совместно с уравнением изотермы (3.4) придем к формулам (3.9).

Не все состояния вещества, совместимые с уравнением Ван-дер-Ваальса, могут быть реализованы в действительности. Для этого необходимо еще, чтобы они были термодинамически устойчивы. Одно из необходимых условий термодинамической устойчивости физически однородного вещества состоит в выполнении неравенства  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ . Физически оно означает, что при изотермическом увеличении давления объем тела должен уменьшаться. Иными словами, при возрастании  $V$  все изотермы должны монотонно опускаться. Между тем, ниже критической температуры на изотермах Ван-дер-Ваальса имеются поднимающиеся участки типа  $BCA$  (рис. 3.1). Точки, лежащие на таких участках, соответствуют неустойчивым состояниям вещества, которые практически реализованы быть не могут. При переходе к практическим изотермам эти участки должны быть выброшены.

Таким образом, реальная изотерма распадается на две ветви  $EGA$  и  $BLD$ , отделенные друг от друга. Естественно предположить, что этим двум ветвям соответствуют различные агрегатные состояния вещества. Ветвь  $EA$  характеризуется относительно большими значениями объема или малыми значениями плотности, она соответствует *газообразному состоянию вещества*. Напротив, ветвь  $BD$  характеризуется относительно малыми объемами, а следовательно, большими плотностями, она соответствует *жидкому состоянию вещества*. Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса распространяется и на область жидкого состояния. Таким путем удается получить удовлетворительное качественное описание явления перехода газа в жидкость и обратно.

Таким образом, реальная изотерма распадается на две ветви  $EGA$  и  $BLD$ , отделенные друг от друга. Естественно предположить, что этим двум ветвям соответствуют различные агрегатные состояния вещества. Ветвь  $EA$  характеризуется относительно большими значениями объема или малыми значениями плотности, она соответствует *газообразному состоянию вещества*. Напротив, ветвь  $BD$  характеризуется относительно малыми объемами, а следовательно, большими плотностями, она соответствует *жидкому состоянию вещества*. Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса распространяется и на область жидкого состояния. Таким путем удается получить удовлетворительное качественное описание явления перехода газа в жидкость и обратно.

Возьмем достаточно разреженный газ при температуре ниже критической. Исходное состояние его на диаграмме  $PV$  изображается точкой  $E$  (рис. 3.1). Будем сжимать газ квазистатически, поддерживая температуру  $T$  постоянной. Тогда точка, изображающая состояние газа, будет перемещаться по изотерме вверх. Можно было думать, что она достигает крайнего положения  $A$ , где изотерма обрывается. В действительности, однако, начиная с некоторой точки  $G$ ,

давление в системе перестает повышаться, и она распадается на две *физически однородные части*: газообразную и жидкую.

Процесс изотермического сжатия такой двухфазной системы изображается участком  $GL$  горизонтальной прямой. При этом во время сжатия плотности жидкости и газа остаются неизменными и равными их значениям в точках  $L$  и  $G$  соответственно. По мере сжатия количество вещества в газообразной фазе непрерывно уменьшается, а в жидкой фазе - увеличивается, пока не будет достигнута точка  $L$ , в которой все вещество перейдет в жидкое состояние.

Такой ход изотерм впервые был обнаружен на опыте в конце XVIII века голландским ученым Ван Марумом (1750-1837). Ван Марум провел серию опытов с целью проверки закона Бойля-Мариотта. Одним из исследуемых газов был аммиак. С увеличением давления объем газа сначала уменьшался обратно пропорционально давлению, как того требовал закон Бойля-Мариотта. Однако, когда давление достигло 7 атм., оно неожиданно перестало расти при дальнейшем сжатии, хотя объем и продолжал уменьшаться. При давлении 7 атм. произошло сжижение газообразного аммиака. Начиная с этого момента, сжатие вещества приводило лишь к увеличению количества жидкого и уменьшению газообразного аммиака.

После Ван Марума последовали многочисленные попытки путем сжатия газов перевести их в жидкое состояние. Особенно больших успехов в этом направлении достиг Фарадей (1791-1867). Он применял комбинированный метод, сочетая сжатие газа с его охлаждением. Однако все эти исследования производились вслепую. Оставалось неясно, почему при сжатии одних газов происходит сжижение, а других - нет. Влияние охлаждения и сама возможность сжижения газов не были ясны. Положение разъяснилось после классических работ английского физика Томаса Эндрюса (1813-1885), выполненных в течение 1861-1869 гг. Эндрюс систематически исследовал ход изотерм углекислоты ( $CO_2$ ) при различных температурах и на основе этих исследований ввел понятие критической температуры. Углекислота им была выбрана сознательно, так как она обладает критической температурой ( $31^\circ C$ ), лишь незначительно превышающей комнатную, и сравнительно невысоким критическим давлением (72,9 атм.). Оказалось, что при температуре выше  $31^\circ C$  изотермы углекислоты монотонно опускаются вниз, т.е. имеют гиперболический вид. Ниже этой температуры на изотермах углекислоты появляются горизонтальные участки, на которых изотермическое сжатие газа приводит к его конденсации, но не к увеличению давления. Таким путем было установлено, что *сжатием газ можно превратить в жидкость только тогда, когда его температура ниже критической*.

При специальных условиях могут быть реализованы состояния, изображаемые участками изотермы  $GA$  и  $BL$ . Эти состояния называются *метастабильными*. Участок  $GA$  изображает так называемый *пересыщенный пар*, участок  $BL$  - *перегретую жидкость*. Обе фазы обладают ограниченной устойчивостью. Ка-

жда из них может существовать до тех пор, пока она не граничит с другой более устойчивой фазой. Например, пересыщенный пар переходит в насыщенный пар, если в него ввести капли жидкости. Перегретая жидкость закипает, если в нее попадают пузырьки воздуха или пара.

### 3.3. Внутренняя энергия реального газа

Внутренняя энергия реального газа должна включать в себя, кроме кинетической энергии молекул, энергию взаимодействия между молекулами. Для нахождения внутренней энергии реального газа воспользуемся тем обстоятельством, что работа, совершаемая при расширении газа против сил взаимного притяжения молекул друг к другу, равна приращению энергии взаимодействия:

$$dA = dE_p.$$

Силы взаимного притяжения между молекулами учтены в уравнении (3.3) с помощью добавки к давлению  $P_i = \nu^2 \frac{a}{V^2}$ . Соответственно работа против сил взаимодействия между молекулами может быть представлена в виде  $dA = P_i dV$ .

Таким образом,

$$dE_p = \nu^2 \frac{a}{V} dV.$$

Интегрирование этого выражения дает, что

$$E_p = -\nu^2 \frac{a}{V} + const. \quad (3.10)$$

Внутренняя энергия реального газа  $U$  зависит как от объема, так и от температуры. Следовательно, выражение для  $U$  имеет вид:

$$U = f(T) - \nu^2 \frac{a}{V}$$

( $const$  из выражения (3.10) включена в  $f(T)$ ).

Это выражение в пределе, при стремление объема к бесконечности, должно переходить в выражение  $U = \nu C_V T$  для внутренней энергии идеального газа. Следовательно,  $f(T) = \nu C_V T$ .

Итак, внутренняя энергия реального газа определяется формулой

$$U = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V}. \quad (3.11)$$

### 3.4. Эффект Джоуля - Томсона

Различают дифференциальный и интегральный эффекты Джоуля-Томсона. В технике для получения низких температур применяется интегральный эффект Джоуля-Томсона, но рассмотрение мы начнем с дифференциального эффекта или опытов Джоуля-Томсона (1852-1862 гг.). В этих опытах бралась цилиндрическая трубка, окруженная теплоизолирующим материалом. В середине трубки между двумя сетками  $MN$  и  $M_1N_1$  (рис. 3.2) помещалась пробка из плотной ваты или очесов шелка. Исследуемый газ под действием разности давлений медленно протекал через пробку. В этих условиях в каждый момент времени газ по обе стороны пробки находился в термодинамически равновесных состояниях. Давления газа по разные стороны пробки  $P_1$  и  $P_2$  поддерживались постоянными. При стационарном течении по одну сторону пробки устанавливалась постоянная температура газа  $T_1$ , по другую - постоянная температура  $T_2$ . Эти температуры и измерялись в опыте. Изменение температуры газа при стационарном течении газа через пробку и называется *эффектом Джоуля-Томсона*.

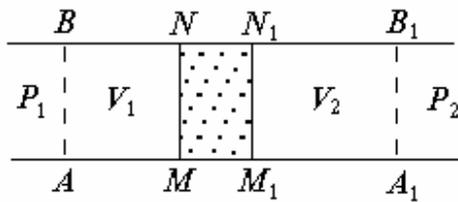


Рис.2

Рис. 3.2. Дифференциальный эффект Джоуля-Томсона

Выделим мысленно по левую сторону пробки объем газа  $V_1$ . После прохождения через пробку выделенная порция газа займет объем  $V_2$ . В левой части над газом производилась работа  $P_1V_1$ , в правой части газ производит работу  $P_2V_2$ . Полная работа, совершенная газом, равна  $A = P_2V_2 - P_1V_1$ . Применим к выделенной порции газа первое начало термодинамики. Теплоты газ не получал, так как стенки трубки теплоизолированы, физическое состояние пробки и ее внутренняя энергия остались неизменными. Поэтому

$$U_2 - U_1 + A = 0, \text{ или} \quad (3.12)$$

$$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2,$$

где  $U_2 - U_1$  – изменение внутренней энергии выделенной массы газа.

По определению, величина  $H = U + PV$  есть термодинамическая функция газа – *энтальпия*. Поэтому последнее равенство означает, что в опыте Джоуля-Томсона энтальпия газа не меняется, т.е.  $H_1 = H_2$ .

Это соотношение является основным в теории эффекта Джоуля-Томсона. Пусть по разные стороны пробки поддерживается малая разность давлений  $\Delta P$ . Соответствующая ей разность температур  $\Delta T$  измеряется в опыте. Течение газа предполагается установившимся. Задача теории состоит в том, чтобы, зная  $\Delta P$  и уравнение состояния газа, вычислить  $\Delta T$ . При первом чтении можно опустить дальнейшие выкладки и сразу перейти к формуле (3.19). Однако, вывод соот-

ношения (3.19) представляет интерес с точки зрения дальнейшего знакомства с вычислениями в термодинамике.

Поскольку в опыте Джоуля-Томсона энтальпия  $H$  не меняется то, рассматривая ее как функцию температуры и давления, можно написать:

$$\Delta H = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \Delta P = 0. \quad (3.13)$$

По определению энтальпии

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial' Q}{\partial T} \right)_P = C_p.$$

Для вычисления частной производной  $\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$  обратимся к первому началу термодинамики, записанному в виде:

$$TdS = dU + PdV. \quad (3.14)$$

Используя определение энтальпии  $H = U + PV$ , перепишем уравнение (3.14) следующим образом:

$$TdS = dH - VdP, \quad \text{или} \\ TdS = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP - VdP. \quad (3.15)$$

Разделив выражение (3.15) на  $T$ , получим приращение энтропии:

$$dS = \left\{ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right\} dT + \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] \right\} dP. \quad (3.16)$$

Рассматривая энтропию как функцию параметров  $T$  и  $P$ , можно представить приращение энтропии в виде

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP.$$

Сравнение этого выражения с (3.16) дает, что

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right]. \quad (3.17)$$

Смешанные частные производные некоторой функции  $f(x, y)$  удовлетворяют условию:

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

В соответствии с этим:

$$\frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T.$$

Подстановка в это равенство выражений (3.17) приводит к соотношению:

$$\frac{\partial}{\partial P} \left\{ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right\} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] \right\}.$$

Осуществив дифференцирование, получим:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] + \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right].$$

Приняв во внимание, что  $\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P}$ , приходим к формуле

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (3.18)$$

Тогда уравнение (3.13) примет вид:

$$C_p \Delta T + \left( V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) \Delta P = 0,$$

откуда следует

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{T \left( \partial V / \partial T \right)_P - V}{C_p}, \quad (3.19)$$

где  $C_p$  – молярная теплоемкость газа при постоянном давлении.

При выводе (3.19) не предполагалось знания явного вида уравнения состояния газа. Для получения конкретных результатов надо знать уравнение состояния газа. Если газ идеальный, то для одного моля газа из уравнения Менделеев-

ва-Клапейрона имеем  $V = \frac{RT}{P}$ , и тогда  $T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V$ , и из соотношения (3.19) следует  $\Delta T = 0$ , т.е. для идеального газа эффект Джоуля-Томсона не имеет места.

Но для реальных газов, вообще говоря, происходит либо нагревание, либо охлаждение. В качестве уравнения состояния реального газа возьмем уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (3.20)$$

где  $a$  и  $b$  – константы Ван-дер-Ваальса.

Рассмотрим простейший случай разреженного газа, когда члены, содержащие  $a$  и  $b$ , являются малыми поправками. Можно ограничиться линейным приближением, отбросив все члены с высшими степенями  $a$  и  $b$ . В этом приближении соотношение (3.19) приводит к выражению

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{2a/RT - b}{C_p}. \quad (3.21)$$

Если  $2a/RT - b > 0$ , то  $\Delta T/\Delta P > 0$  и газ охлаждается. Если, напротив,  $2a/RT - b < 0$ , то  $\Delta T/\Delta P < 0$  и газ нагревается. В частности, при  $b = 0$ ,  $a \neq 0$  газ всегда охлаждается; при  $a = 0$ ,  $b \neq 0$  – всегда нагревается. Первый результат понятен, так как при расширении кинетическая энергия теплового движения газа расходуется на работу против сил молекулярного притяжения. Второй результат не столь очевиден.

При  $T = \frac{2a}{Rb}$  изменение температуры равно нулю. Температура  $T_i = \frac{2a}{Rb}$  называется *температурой инверсии* дифференциального эффекта Джоуля-Томсона. При  $T < T_i$  в опыте Джоуля-Томсона газ охлаждается, при  $T > T_i$  газ нагревается. Для большинства газов  $T_i$  лежит значительно выше комнатной температуры. Такие газы в опыте Джоуля-Томсона охлаждаются. Для водорода и гелия  $T_i$  лежит значительно ниже комнатной температуры ( $T_i = -80^\circ\text{C}$ ), и эти газы нагреваются.

Перейдем теперь к рассмотрению интегрального эффекта Джоуля-Томсона. Интегральный эффект Джоуля-Томсона получают, заставляя газ, находящийся под высоким давлением (порядка сотен атмосфер), перетекать в пространство с низким давлением (порядка атмосферного) через вентиль или узкое отверстие (рис. 3.3). Такой процесс называется *дросселированием* газа.

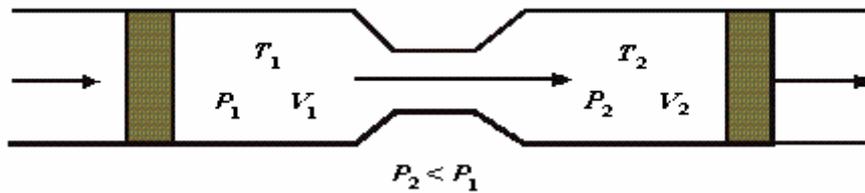


Рис. 3.3. Интегральный эффект Джоуля-Томсона

Изменение температуры газа  $T_2 - T_1$  при интегральном эффекте определяется формулой:

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T(\partial V / \partial T)_P - V}{C_P} dP. \quad (3.22)$$

В зависимости от знака подынтегрального выражения изменение температуры  $T_2 - T_1$  может быть как положительным, так и отрицательным. В частности, если во всем диапазоне давлений дифференциальный эффект приводит к  $\Delta T < 0$ , то и интегральный эффект будет приводить к  $T_2 - T_1 < 0$ , т.е. в результате дросселирования газ должен охлаждаться. При комнатной температуре это имеет место для большинства газов, в частности, для воздуха и углекислоты. Совсем иначе ведет себя водород. Для него при комнатных температурах интегральный эффект Джоуля-Томсона приводит к нагреванию газа. Такое нагревание иногда приводит к катастрофам, в которых сильно сжатый водород самопроизвольно воспламеняется при истечении из поврежденных труб. При внезапном расширении водород может охлаждаться лишь тогда, когда его температура ниже минус  $80^\circ\text{C}$ .

## 4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

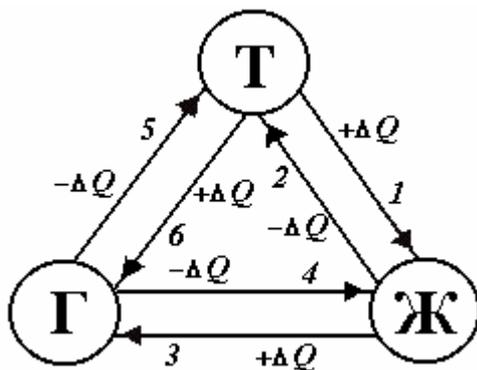
В термодинамике *фазой* называется совокупность однородных, одинаковых по своим свойствам частей системы. Поясним понятие фазы на следующих примерах. В закрытом сосуде находится вода и над ней смесь воздуха и паров воды. В этом случае мы имеем дело с системой, состоящей из двух фаз: одну фазу образует вода, вторую – смесь воздуха и паров воды. Если в воду добавить несколько кусочков льда, то все эти кусочки образуют третью фазу. Различные кристаллические модификации какого-либо вещества также представляют собой разные фазы. Так, например, алмаз и графит является различными твердыми фазами углерода.

При определенных условиях разные фазы одного и того же вещества могут находиться в равновесии друг с другом, соприкасаясь между собой. Равновесие двух фаз может иметь место лишь в определенном интервале температур, причем каждому значению температуры  $T$  соответствует вполне определенное давление  $P$ , при котором возможно равновесие. Таким образом, состояние равновесия двух фаз изобразится на диаграмме  $(P, T)$  линией

$$P = f(T).$$

Переход из одной фазы в другую обычно сопровождается поглощением или выделением некоторого количества теплоты, которое называется скрытой теплотой перехода, или просто теплотой перехода. Такие переходы называются *фазовыми переходами первого рода*. Существуют переходы из одной кристаллической модификации в другую, которые не связаны с поглощением или выделением теплоты. Такие переходы называются *фазовыми переходами второго рода*. Фазовые переходы второго рода не исчерпываются переходами между различными кристаллическими модификациями. К их числу принадлежит переход в сверхпроводящее состояние, совершаемый в отсутствие магнитного поля, а также переход между двумя жидкими фазами гелия, называемыми гелием I и гелием II. Мы ограничимся рассмотрением только переходов первого рода.

Классификацию фазовых переходов первого рода удобно провести с помощью блок-схемы, представленной на рис.4.1.



- 1 плавление;
- 2 кристаллизация;
- 3 испарение;
- 4 конденсация;
- 5 конденсация;
- 6 сублимация.

Рис. 4.1. Блок-схема фазовых переходов первого рода

Теплота фазового превращения  $\Delta Q$  пропорциональна изменению массы фазы  $\Delta m$ , т.е.  $q = \frac{\Delta Q}{\Delta m}$  – удельная теплота фазового превращения.

#### 4.1. Фазовые превращения реального газа

Рассмотрим процесс сжатия вещества при постоянной температуре  $T$ , которую выберем ниже критической  $T_{кр}$ . Первоначально вещество предполагают газообразным. Вначале по мере уменьшения объема давление газа будет расти (рис. 4.2).

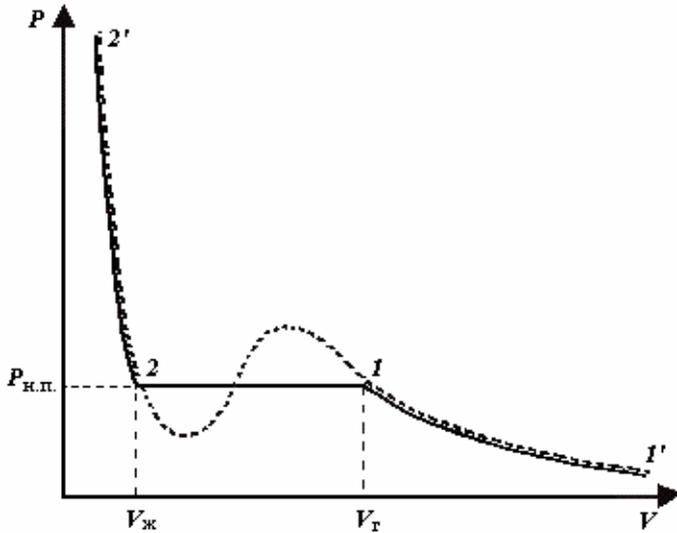


Рис. 4.2. Изотерма реального газа

По достижении объема  $V_г$  давление перестает изменяться, а вещество перестает быть однородным – часть газа конденсируется в жидкость. Происходит расслоение вещества на две фазы: жидкую и газообразную. По мере дальнейшего уменьшения объема все большая часть вещества переходит в жидкую фазу, причем переход осуществляется при постоянном давлении  $P_{н.п.}$  (давлении насыщенного пара). После того как процесс конденсации вещества заканчивается (это происходит при достижении объема  $V_ж$ ), дальнейшее

уменьшение объема начинает сопровождаться быстрым ростом давления.

На рис. 4.2 штриховой линией изображена изотерма Ван-дер-Ваальса, соответствующая данной температуре. Если проведем линию через крайние точки горизонтальных участков экспериментальных изотерм, получается колоколообразная, кривая, ограничивающая область двухфазных состояний вещества. Нарисуем на диаграмме  $(P, V)$  также изотерму, соответствующую критической температуре  $T_{кр}$ . Тогда колоколообразная кривая и критическая изотерма делят диаграмму  $(P, V)$  на четыре области (рис. 4.3).

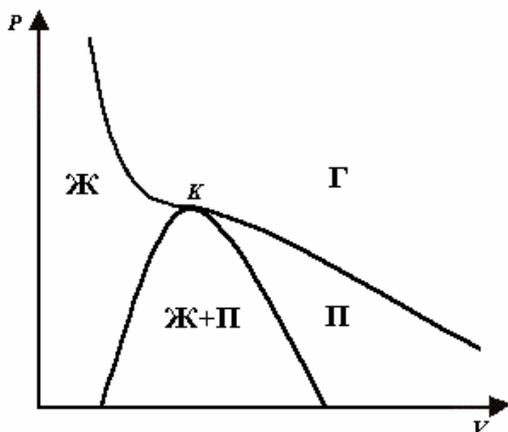


Рис. 4.3. Диаграмма фазовых состояний реального газа

Под колоколообразной кривой располагается область двухфазных состояний (жидкость + пар). Область, лежащая слева от колоколообразной кривой, представляет собой область однородных жидких состояний, и наконец, область, лежащая справа от колоколообразной кривой и верхней ветви критической изотермы, представляет собой область однородных газообразных состояний вещества. Здесь можно особо выделить часть, лежа-

шую под правой ветвью критической изотермы, назвав ее областью пара. Любое состояние в этой области отличается от остальных газообразных состояний в том отношении, что при изометрическом сжатии вещество, первоначально находившееся в таком состоянии, претерпевает процесс сжижения. Вещество, находящееся в одном из состояний при температуре выше критической, не может быть сжато никаким сжатием. Подразделение газообразных состояний на газ и пар не является общепринятым, поэтому в дальнейшем мы оба этих состояний будем называть газом.

#### **4.2. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и фазовая диаграмма для превращения жидкость-газ (Ж↔Г)**

Как уже указывалось, две любые фазы вещества могут находиться в равновесии лишь при определенном давлении, величина которого зависит от температуры. Общий вид этой зависимости можно получить, воспользовавшись методом цикла Карно. Возьмем две близко расположенные изотермы реального газа при температурах  $T$  и  $T' = T - dT$ . Построим на этих изотермах цикл Карно, как показано на рис.4.4. По теореме Карно имеем:

$$\frac{A}{Q} = \frac{T - T'}{T}. \quad (4.1)$$

В случае элементарного цикла Карно

$$A = (V_2 - V_1) dP, \quad T - T' = dT.$$

Подставляя это в уравнение (4.1), получим:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}. \quad (4.2)$$

Представим входящие в (4.2) величины следующим образом:

$$Q = \nu r, \quad V_1 = \nu V_{ж}, \quad V_2 = \nu V_{г},$$

где  $r$  – теплота испарения 1 моля жидкости;

$V_{ж}$  – объем 1 моля жидкости;

$V_{г}$  – объем 1 моля газа.

Тогда уравнение (4.2) примет вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r}{T(V_{\Gamma} - V_{\text{ж}})}. \quad (4.3)$$

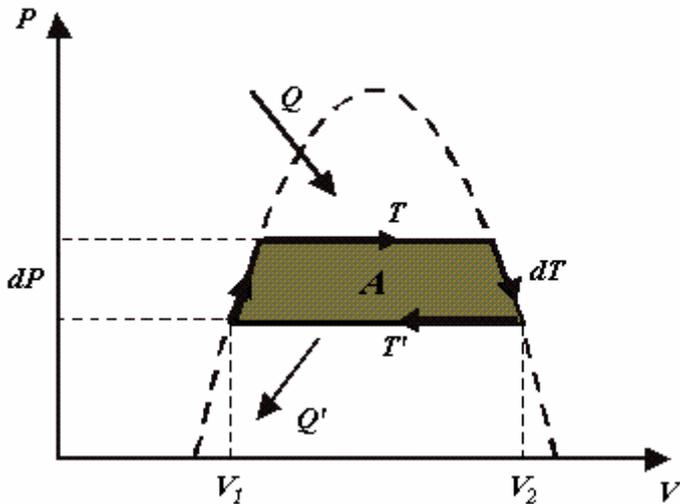


Рис. 4.4. К выводу уравнения Клапейрона-Клаузиуса

водит к увеличению равновесного давления.

Это уравнение Клапейрона-Клаузиуса для фазового превращения  $\text{Ж} \leftrightarrow \Gamma$ .

Фазовая диаграмма – это график, выражающий кривую  $P = P(T)$ , на которой две фазы находятся в равновесии. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса (4.3) определяет характер этой кривой.

Поскольку  $(V_{\Gamma} - V_{\text{ж}}) > 0$ , то  $\frac{dP}{dT} > 0$ ,

т.е. повышение температуры при-

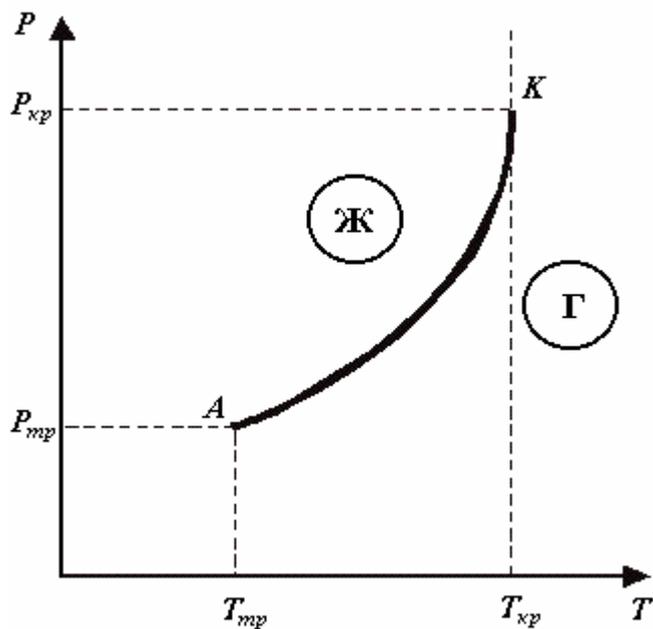


Рис. 4.5. Фазовая диаграмма  $\text{Ж} \leftrightarrow \Gamma$

Возьмем вещество в виде жидкости и находящегося в равновесии с ней насыщенного пара и, не изменяя объема, станем отнимать от него тепло. Этот процесс будет сопровождаться понижением температуры вещества и соответственно уменьшением давления. Поэтому точка, изображающая состояние вещества на диаграмме  $(P, T)$ , перемещается вниз по кривой  $P = P(T)$ . Это продолжается до тех пор, пока не будет достигнута температура кристаллизации вещества, отвечающая равновесному значению давления (рис. 4.5).

Обозначим эту температуру  $T_{\text{тр}}$ .

Все время, пока идет процесс кристаллизации, температура и давление остаются неизменными. Отводимая при этом теплота представляет собой теплоту, выделяющуюся при кристаллизации. Температура  $T_{\text{тр}}$  и соответствующее равновесное давление  $P_{\text{тр}}$  – единственные значения температуры и давления, при которых могут находиться в равновесии три фазы вещества: твердая, жидкая и газообразная. Соответствующая точка на диаграмме  $P(T)$  называется тройной точкой  $A$ .

### 4.3. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и фазовая диаграмма для превращения твердое тело-жидкость ( $T \leftrightarrow Ж$ )

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса в этом случае имеет вид аналогичный уравнению (4.3):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(V_{Ж} - V_{Т})}, \quad (4.4)$$

где  $l$  – теплота плавления 1 моля твердого тела;

$V_{Ж}$  – объем 1 моля жидкости;

$V_{Т}$  – объем 1 моля твердого тела.

$P = P(T)$  – фазовая диаграмма, т.е. условие равновесия фаз. Обычно  $V_{Ж} > V_{Т}$ , и поэтому  $\frac{dP}{dT} > 0$ , но для некоторых веществ (например, вода, чугун)  $V_{Ж} < V_{Т}$ , и тогда  $\frac{dP}{dT} < 0$ . Вид фазовых диаграмм, для обоих случаев показан на рис.4.6 а и рис.4.6 б.

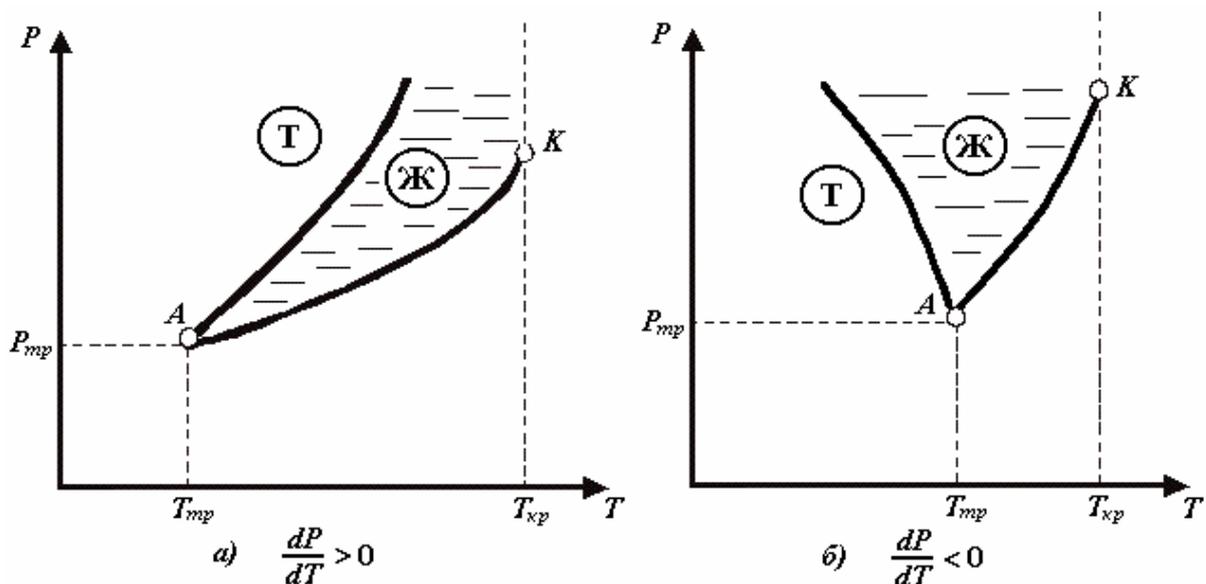


Рис. 4.6. Фазовая диаграмма  $T \leftrightarrow Ж$

#### 4.4. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и фазовая диаграмма для превращения твердое тело-газ ( $T \leftrightarrow \Gamma$ ). Тройная точка. Диаграмма состояния

Возьмем вещество, которое находится в состоянии, когда три фазы вещества находятся в равновесии, т.е. в состоянии, заданным тройной точкой  $A$ . Будем продолжать отнимать от вещества теплоту. По окончании процесса кристаллизации в равновесии будут находиться твердая и газообразная фазы. И если и дальше продолжать отнимать теплоту, то температура снова начнет понижаться. Соответственно уменьшается давление паров, находящихся в равновесии с кристаллической фазой. Точка, изображающая состояние вещества будет перемещаться вниз по фазовой диаграмме  $T \leftrightarrow \Gamma$ .

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для фазового превращения  $T \leftrightarrow \Gamma$  имеет вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r}{T(V_{\Gamma} - V_T)}, \quad (4.5)$$

где  $r$  – теплота сублимации 1 моля твердого тела;

$V_T$  – объем 1 моля твердого тела;

$V_{\Gamma}$  – объем 1 моля газа (пара).

Поскольку  $V_{\Gamma} > V_T$ , то  $\frac{dP}{dT} > 0$ , т.е. фазовая диаграмма имеет вид возрастающей кривой. Далее в этом случае  $V_{\Gamma} \gg V_T$ , и можно положить  $V_{\Gamma} - V_T \approx V_{\Gamma} = V$ .

Из уравнения состояния идеального газа  $PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P}$ .

Тогда уравнение (4.5) примет вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r}{TV} \quad \text{или} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{r}{R} \frac{P}{T^2}. \quad (4.6)$$

Это уравнение с разделяющимися переменными:

$$\frac{dP}{P} = \frac{r}{R} \frac{dT}{T^2}. \quad (4.7)$$

Решение уравнения (4.7) имеет вид:

$$P = \text{const} \cdot e^{-\frac{r}{RT}},$$

или учитывая, что

$$\frac{r}{R} = \frac{N_A \varepsilon}{N_A K} = \frac{\varepsilon}{K},$$

$$P = \text{const} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}, \quad (4.8)$$

где  $\varepsilon$  — энергия связи отдельного атома с кристаллом.

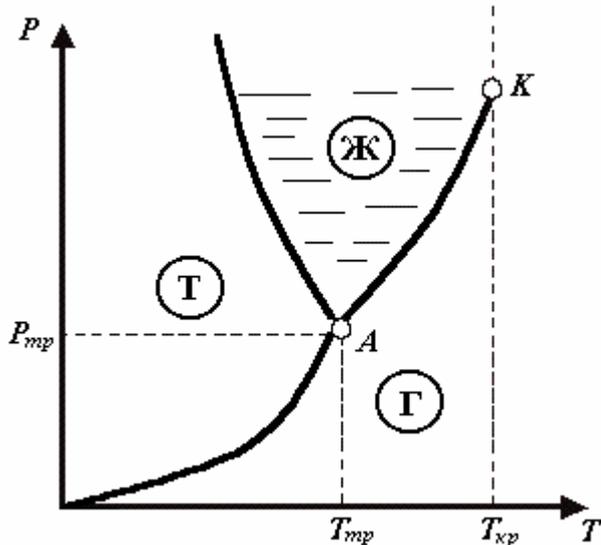


Рис. 4.7. Фазовые диаграммы Ж↔Г, Т↔Ж, Т↔Г

Вид фазовой диаграммы  $P=P(T)$  для превращения  $T \leftrightarrow \Gamma$  приведен на рис. 4.7. Как видно из рис. 4.7, все три фазовые диаграммы сходятся в одной точке (тройной точке  $A$ ) и разбивают координатную плоскость на три области: область твердой фазы, область жидких состояний и область газообразных состояний вещества. Любая точка в одной из этих областей изображает соответствующее однофазное состояние вещества. Всякая точка, лежащая на одной из разграничивающих области кривых, изображает состояние равновесия двух соответствующих фаз вещества. Тройная точка изображает

состояние равновесия всех трех фаз. Таким образом, каждая точка на диаграмме изображает определенное равновесное состояние вещества. Поэтому ее называют диаграммой состояния.

Для вещества с несколькими кристаллическими модификациями диаграмма состояния имеет более сложный характер. На рис. 4.8 изображена диаграмма для случая, когда число различных кристаллических модификаций равно двум. В этом случае имеются две тройные точки. В точке  $A$  в равновесии находятся жидкость, газ и первая кристаллическая модификация вещества, в точке  $A'$  находятся в равновесии жидкость и обе кристаллические модификации.

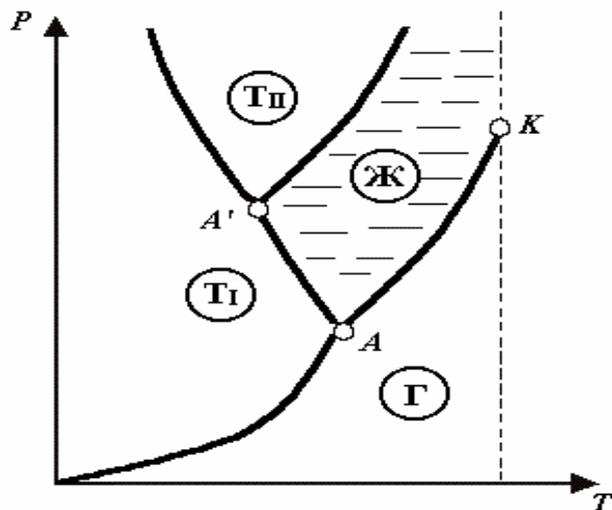


Рис. 4.8. Диаграмма состояния вещества с двумя кристаллическими модификациями

жидкость, газ и первая кристаллическая модификация вещества, в точке  $A'$  находятся в равновесии жидкость и обе кристаллические модификации.

Диаграмма состояния для каждого конкретного вещества строится на основе экспериментальных данных. Зная диаграмму состояния, можно предсказать, в каком состоянии будет находиться вещество при различных условиях (при различных значениях  $P$  и  $T$ ), а также какие превращения будет претерпевать вещество при различных процессах.

## 5. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР И СЖИЖЕНИЯ ГАЗОВ

В современной технике применяются три основных метода для получения низких температур: 1) испарение жидкостей, 2) адиабатическое расширение газа с совершением внешней работы, 3) использование эффекта Джоуля-Томсона. Эффект Джоуля-Томсона рассматривался в 3 главе, посвященной реальному газу, поэтому остановимся описании только первых двух методов.

Применяются также различные охлаждающие смеси. Так, путем смешивания поваренной соли со снегом можно получить температуру ниже минус  $20^{\circ}\text{C}$ , а смешиванием хлороформа или эфира с твердой углекислотой – минус  $77^{\circ}\text{C}$ .

### 5.1. Метод испарения жидкостей

При испарении жидкость покидают наиболее быстрые молекулы, вследствие чего средняя кинетическая энергия оставшихся молекул уменьшается, и тело охлаждается. По принципу испарения жидкостей работают домашние холодильники. В качестве примера рассмотрим принцип работы парокомпрессионной холодильной машины. В этой холодильной машине для получения охлаждения используется испарение низкокипящих жидкостей. Основными элементами машин этого типа являются (рис.5.1): 1 – испаритель, 2 – холодильный компрессор, 3 – конденсатор, 4 – теплообменник, 5 – терморегулирующий вентиль, которые соединены трубопроводом.

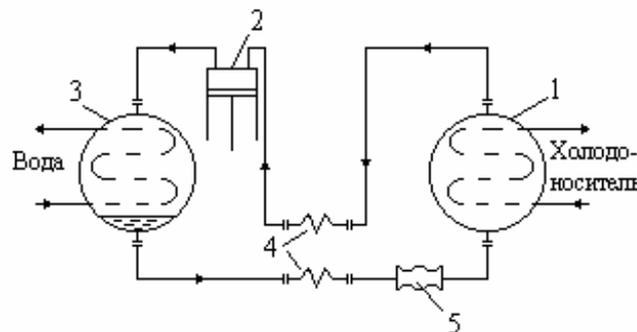


Рис. 5.1. Схема парокомпрессионной холодильной машины

В парокомпрессионной холодильной машине осуществляется замкнутый цикл циркуляции хладагента. В испарителе хладагент кипит (испаряется) при пониженном давлении и низкой температуре. Необходимая для кипения теплота отнимается от охлаждаемого тела, вследствие чего его температура понижается (вплоть до температуры кипения хладагента). Образовавшийся пар отсасывается компрессором, сжимается в нем до давления конденсации и подается в конденсатор, где охлаждается водой или воздухом. Вследствие отвода теплоты от пара он конденсируется. Полученный жидкий хладагент через терморегули-

рующий клапан, в котором происходит снижение его температуры и давления, возвращается в испаритель для повторного испарения, замыкая таким образом цикл работы машины. Первая парокомпрессионная холодильная машина, работавшая на эфире, была построена Дж. Перкинсом (Англия, 1834 г.). В 1874 году К. Линде (Германия) построил аммиачную парокомпрессионную холодильную машину, которая положила начало холодильному машиностроению.

## 5.2. Метод адиабатического расширения газа

Как указывалось ранее, *адиабатическим процессом* называется процесс, происходящий без подвода и отвода теплоты. Адиабатический процесс описывается одним из трех уравнений:

$$PV^\gamma = const, \quad (5.1)$$

$$TV^{\gamma-1} = const, \quad (5.2)$$

$$\frac{P^{\gamma-1}}{T^\gamma} = const, \quad (5.3)$$

где введено обозначение

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}. \quad (5.4)$$

Теплоемкости  $C_P$  и  $C_V$  для идеальных газов могут зависеть от температуры. Но во многих случаях они остаются практически постоянными в широких температурных интервалах. Если это так, то постоянно также и их отношение  $\gamma$ .

Так как  $\gamma > 1$ , то из уравнения (5.2) следует, что при адиабатическом сжатии газ нагревается, а при расширении - охлаждается. На этом основано явление *пневматического огня*. Это явление находит применение в дизелях, где воспламенение горючей смеси осуществляется путем адиабатического сжатия. Эти выводы следуют из уравнения Пуассона (5.2), которое справедливо только для идеальных газов. При низких температурах, в особенности вблизи температуры сжижения газа оно не справедливо. Поэтому необходимо термодинамическое рассмотрение без предположения об идеальности газа.

При адиабатическом процессе остается постоянной *энтропия* газа  $S$ , которая является термодинамической функцией газа, и дифференциал которой по определению равен  $dS = \frac{\delta Q}{T}$ . Рассматривая энтропию  $S$  как функцию температуры и давления, можно написать для элементарного обратимого адиабатического процесса расширения:

$$\Delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \Delta P = 0 . \quad (5.5)$$

Далее

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P &= \frac{1}{T} \left( T \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P = \frac{C_P}{T} , \\ \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T &= - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P . \end{aligned}$$

Второе соотношение можно получить методом термодинамических функций (см. Д. В. Сивухин, т.2 , §45). Тогда уравнение (5.5) примет вид:

$$\frac{C_P}{T} \Delta T - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta P = 0 ,$$

откуда следует

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{T(\partial V / \partial T)_P}{C_P} . \quad (5.6)$$

Если температурный коэффициент объемного расширения положителен (как у газов), то при адиабатическом расширении получается охлаждение.

Соответствующий интегральный эффект описывается формулой:

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T}{C_P} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP . \quad (5.7)$$

Сравним эту формулу с аналогичной формулой (3.22), полученной для интегрального эффекта Джоуля-Томсона:

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T(\partial V / \partial T)_P - V}{C_P} dP . \quad (5.8)$$

Из сравнения видно, что при прочих равных условиях охлаждение при обратимом адиабатическом расширении будет больше, чем при дросселировании. Охлаждение будет происходить не только в случае реальных, но также в случае идеальных газов.

### 5.3. Получение низких температур и сжижение газов

Состояние реального газа хорошо описывается уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (5.9)$$

где  $a$  и  $b$  – константы Ван-дер-Ваальса, и рассматривается 1 моль газа. Это уравнение было получено Ван-дер-Ваальсом теоретически в 1873 г. Вывод уравнение (5.9) применим при выполнении условий:

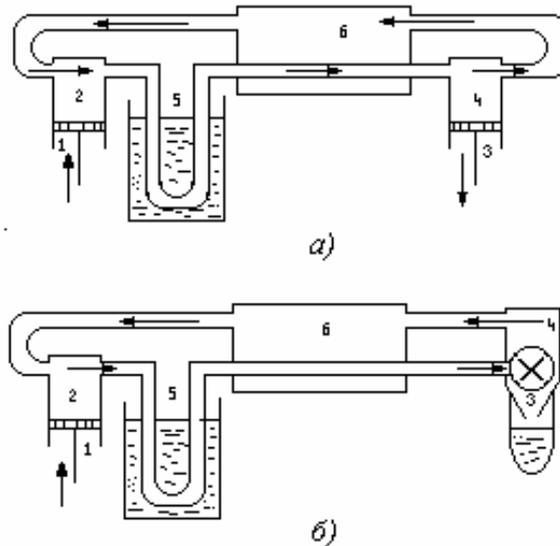
1) поправка на объем  $b \ll V$  и 2) поправка на давление  $\frac{a}{V^2} \ll P$ .

Наиболее содержательные результаты получаются из уравнения Ван-дер-Ваальса путем анализа его изотерм. Изотерма Ван-дер-Ваальса была представлена в главе 3 на рис. 3.1.

Возьмем достаточно разреженный газ при температуре ниже критической. Исходное состояние его на диаграмме  $PV$  изображается точкой  $E$  (рис. 3.1). Будем сжимать газ квазистатически, поддерживая температуру  $T$  постоянной. Тогда точка, изображающая состояние газа, будет перемещаться по изотерме вверх. Можно было думать, что она достигает крайнего положения  $A$ , где изотерма обрывается. В действительности, однако, начиная с некоторой точки  $G$ , давление в системе перестает повышаться, и она распадается на две фазы: газообразную и жидкую.

Процесс изотермического сжатия такой двухфазной системы изображается участком  $GL$  горизонтальной прямой. При этом во время сжатия плотности жидкости и газа остаются неизменными и равными их значениям в точках  $L$  и  $G$  соответственно. По мере сжатия количество вещества в газообразной фазе непрерывно уменьшается, а в жидкой фазе – увеличивается, пока не будет достигнута точка  $L$ , в которой все вещество перейдет в жидкое состояние.

На рис. 5.2 изображены принципиальные схемы холодильных циклов, работающих по принципу адиабатического расширения и дросселирования. Цикл с применением дросселирования газа (рис. 5.2 б) был независимо друг от друга предложен в 1895 г. Хемпсоном (1840-1900) в Англии и Линде (1842-1934) в Германии. Цикл с адиабатическим расширением газа (рис. 5.2 а) был фактически запатентован Сименсом (1816-1892) еще в 1857 г. Однако только французскому инженеру Клоду удалось в 1902 г. с помощью такого цикла получить жидкий воздух. Поэтому метод получения низких температур и сжижения газов с использованием этого цикла получил название *метода Клода*.



**Рис. 5.2. Схемы холодильных циклов, работающих по принципу  
а) адиабатического расширения и б) дросселирования**

Мы совершенно не будем касаться конструктивных деталей реальных холодильных установок. Ограничимся только схематическим рассмотрением принципов их действия. Поршень компрессора *1* сжимает газ в цилиндре *2*. При этом газ нагревается. Сжатый и нагретый газ, покидая цилиндр *2*, охлаждается водой *5*. Далее в установках типа Клода газ поступает в цилиндр детандора *4*, т.е. поршневой машины, в которой осуществляется адиабатическое расширение газа – газ производит работу над поршнем *3*. В установках типа Хемпсона-Линде вместо детандора применяется вентиль *3*, через который производится дросселирование газа. В обоих случаях газ охлаждается. Охлажденный газ, прежде чем вернуться в цилиндр *2*, проходит через вспомогательное устройство *б*, называемое *теплообменником*. Обычно теплообменник представляет собой двойную трубу: наружную и вставленную в нее внутреннюю. Трубы свернуты в спираль (змеевик). По внутренней трубе поступает газ в детандор, или в вентиль, по наружной возвращается газ, охлажденный в детандоре или после дросселирования через вентиль. Охлажденный поток газа в наружной трубе дополнительно охлаждает новую порцию газа, текущего навстречу по внутренней трубе к детандору или вентилю. Это охлаждение и является назначением теплообменника. Таким образом, после каждого хода поршня в детандор или к вентилю будет поступать все более холодный газ. Наконец, наступает такой момент, когда поступающий газ охлаждается настолько сильно, что после очередного адиабатического расширения или дросселирования он начнет сжижаться.

По сравнению с методом адиабатического охлаждения метод, основанный на эффекте Джоуля-Томсона, обладает большей простотой. В нем не возникает проблемы смазки, поскольку используемая аппаратура не содержит никаких подвижных частей, работающих при низких температурах. Однако за эту про-

стоту приходится расплачиваться дорогой ценой - огромной потерей эффективности охлаждения и необходимостью работать при высоких давлениях с использованием больших количеств газа. Охлаждение, которое можно получить адиабатическим расширением, обычно много больше того, что дает эффект Джоуля-Томсона. Но при этом встречаются трудности, связанные со смазкой подвижных узлов: при низких температурах масло замерзает. Клод применял прокладки из сухой обезжиренной кожи. Роль смазки играл сам воздух, просачивающийся в небольшом количестве между уплотнением поршня и стенками цилиндра. П.Л. Капица (1894-1984) в 1934 г. предложил применять в поршневых детандорах поршень без уплотнительных колец из кожи. В построенном им детандоре между боковой поверхностью цилиндра и поршнем имелся зазор  $\sim 0.035$  мм (при диаметре поршня 30 мм), заполненный газом, который играл роль смазки. Чтобы избежать "заклинивания поршня", на нем были сделаны кольцевые канавки глубиной и шириной по 0.25 мм, расположенные на расстоянии  $\sim 5$  мм друг от друга, обеспечивающие выравнивание давления газа на боковую поверхность поршня. Свой детандор Капица успешно применил для сжижения гелия. Предварительное охлаждение газообразного гелия производилось жидким азотом. Другое решение, снимающее проблему смазки, состоит в замене поршневого детандора турбиной. Это было предложено еще Рэлеем (1842-1919) в 1898 г. Однако первые работающие *турбодетандоры*, по видимому, были изготовлены только в начале 30-х годов в Германии. Впервые анализ работы турбодетандора был произведен П.Л. Капицей. Он выявил преимущества турбодетандоров перед ранее применявшимися поршневыми детандорами. Современные мощные ожижители работают по принципу турбодетандора.

Циклы, описанные выше, предназначены для *непрерывного сжижения газов*. Однако значительно проще производить сжижение *периодически* методом *однократного адиабатического расширения сжатого газа*. Такой метод впервые был применен Кальте (1832-1913) в 1877 г. для сжижения воздуха, а затем Ольшевским (1846-1915) в 1887 г. для сжижения водорода. Сжатый газ подвергался сначала предельно возможному предварительному охлаждению, а затем адиабатически расширялся. Попытки названных ученых сжигать указанные газы лишь частично увенчались успехом. Кальте не удалось получить жидкий воздух, а Ольшевскому - жидкий водород. Они наблюдали только кратковременное появление тумана, состоящего из мельчайших капелек этих жидкостей. Успешное применение метода однократного адиабатического расширения относится к 1932 г., когда Симону удалось получить таким путем жидкий гелий. С тех пор этот метод широко применяется для получения небольших количеств жидкого гелия. Он получил название *экспансионного метода*. В 1935 г. Симон, Кук и Пирсон получили тем же методом жидкий водород. Экспансионный метод пригоден только в том случае, когда теплоемкость сосуда меньше теплоемкости находящегося в нем газа. Это условие выполняется лишь при очень низких темпе-

ратурах, когда теплоемкость твердых тел сильно падает. Поэтому экспансионный метод применяется практически только для сжижения водорода и гелия. Этим же объясняется неудача опытов Кальете по сжижению кислорода.

Имея в распоряжении сжиженный газ, можно добиться дальнейшего понижения температуры, заставляя жидкость кипеть под пониженным давлением. Этим воспользовались польские ученые Вроблевский (1845-1888) и Ольшевский (1820-1883), впервые получившие жидкий кислород. Они использовали тот же прием для сжижения газов, которым пользовался Фарадей. Была взята толсто-стенная изогнутая стеклянная трубка с запаянным концом. Запаянный конец трубки погружался в жидкий этилен, кипящий под пониженным давлением при температуре  $-130^{\circ}\text{C}$  (т.е. ниже критической температуры кислорода  $-118,8^{\circ}\text{C}$ ). Другой конец трубки соединялся с баллоном, в котором содержался сильно сжатый кислород. При открывании соединительного крана на стенках трубки появлялись капельки жидкого кислорода, которые, скатываясь, собирались на дне трубки.

Жидкий водород был впервые получен Дьюаром (1842-1923) в 1898 г. в Лондонском Королевском институте. Им был использован эффект Джоуля-Томсона. Сжатый до высокого давления водород предварительно охлаждался ниже температуры инверсии в змеевике, погруженном в жидкий воздух, кипящий под пониженным давлением, а затем подвергался дросселированию. понадобилось еще десять лет, прежде чем Камерлинг-Оннесу (1853-1926) и его сотрудникам в Лейденском университете удалось перевести в жидкое состояние гелий. Спустя еще 15 лет жидкий гелий стали производить и в других местах. В настоящее время жидкий гелий получают в больших количествах не только в научных лабораториях, но и на заводах.

Температура кипения обычного гелия ( $^4\text{He}$ ) при нормальном давлении равна 4,2 К. Заставляя  $^4\text{He}$  кипеть под пониженным давлением, можно достигнуть температуры 0,7 - 1К. Для получения температур ниже 1К употребляют ванны с жидким  $^3\text{He}$ , который имеет более низкую температуру кипения (3,2К). Откачивая ванну с жидким  $^3\text{He}$ , удается понизить температуру до 0,3К. Для получения еще более низких температур применяется метод *адиабатического размагничивания* парамагнитных солей и эффект охлаждения при растворении  $^3\text{He}$  в сверхтекучем  $^4\text{He}$ . Самая низкая температура, достигнутая таким методом, составляет 0.0014 К.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Савельев, И.В. Курс общей физики: учеб. пособие для втузов: в 3 т. / И.В. Савельев. – М.: Наука, 1989. – Т. 1: Механика. Молекулярная физика. – 432 с.
2. Сивухин, Д.В. Общий курс физики: учеб. пособие для физ. спец. вузов: в 5 т. / Д.В. Сивухин. – М.: Наука, 1990. – Т. 2: Термодинамика и молекулярная физика. – 591 с.
3. Матвеев, А.Н. Курс общей физики: в 5 т. / А.Н. Матвеев. – М.: Высшая школа, 1976-1989. – Т. 2: Молекулярная физика.
4. Кудин В.И., Мартинович В.А. Основы молекулярной физики [Электр. ресурс] 2009. – Электрон. данные (697 000 байт). – Мн.: БНТУ/ ФИТР 47-7.2009. – 1 CD-ROM.