

5. Уравнения на състоянието

Уравнение, което изразява връзка между зависими и независими параметри, се нарича *уравнение на състоянието*.

В случая на т.нар. *проста система* състоянието на системата се описва от два независими параметъра. Като такива обикновено избира два от следните три параметъра: двойка спрегнати параметъра от тип обобщена сила A и обобщена координата a , и температурата T . Нататък под проста система ще подразбираме такава с $A = -P$ и $a = V$.

Термично уравнение на състоянието на проста система наричаме функцията

$$P = P(V, T).$$

В общия случай на система с n обобщени сили и n обобщени координати съществуват n независими термични уравнения.

В случая на проста система *калорично уравнение на състоянието* се нарича връзката на вътрешната енергия U с обема V и температурата T

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

Както показва вторият принцип на термодинамиката, горните две уравнения на състоянието не са независими. Ако тези уравнения са известни, с помощта на принципите на термодинамиката могат да се намерят всички термодинамични свойства на простата система. Това може да се извърши и в общия случай на система с n обобщени сили и n обобщени координати.

За идеален газ термичното уравнение на състоянието е *уравнението на Клапейрон – Менделеев*

$$PV = \nu RT,$$

Тук $\nu = m/M$, m е масата на газа, M е моларната маса на газа, ν е количеството вещество на газа, а R е газовата константа ($R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$).

За идеален газ калоричното уравнение на състоянието се извежда с използване на закона на Джаул, според който вътрешната енергия на газа не зависи от обема при постоянна температура: $(\partial U/\partial V)_T = 0$. Оттук следва калоричното уравнение

$$U = \int C_V T + U_0.$$

За едноатомен идеален газ, както показват опитите, топлинният капацитет при постоянен обем C_V не зависи от температурата и затова $U = C_V T + U_0$.

От опита е известно, че реалните газове се подчиняват не на уравнението на Клапейрон – Менделеев, а на по-сложно уравнение. Добра емпирична формула, описваща състоянието на реалния газ, се дава с *уравнението на Ван дер Ваалс*

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

Това уравнение се отличава от уравнението на Клапейрон – Менделеев по следните две поправки: обема b на молекулите и вътрешното налягане a/V^2 (a и b са константи, различни за различните газове). Уравнението на Ван дер Ваалс остава качествено вярно и при преход от газ към течност.

Широко се използва и следната по-обща форма на термичното уравнение на реалните газове (т.нар. *вириално разложение*)

$$PV = \nu RT \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots \right).$$

Коефициентите B , C , D и т.н. се наричат втори, трети, четвърти и т.н. вириални коефициенти. В статистическата физика се показва, че тази форма на термичното уравнение отговаря на разложение на налягането в ред по степените на малкия параметър – отношението на радиуса на действие на междумолекулните сили и средното междумолекулно разстояние. Всеки реален газ клони към идеалния газ при високи температури и малки плътности.

6. Основни калорични свойства

Термодинамични свойства, които се определят или само от калоричното уравнение, или съвместно от термични уравнения и калоричното уравнение, се наричат *калорични*. Към тези свойства се отнасят топлинните капацитети и скритите топлини.

Топлинният капацитет се дефинира като количеството топлина, необходимо за изменение на температурата на системата с единица при определен процес

$$C = \frac{d'Q}{dT}.$$

Тъй като $d'Q$ зависи от характера на процеса, то от него зависи и C .

За проста система, като използваме уравнението на първия принцип за квазистатични процеси, $d'Q = dU + PdV$, намираме топлинните капацитети съответно при постоянен обем и постоянно налягане

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

$$C_P = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial(U + PV)}{\partial T} \right)_P.$$

Съгласно приетото понятие за по-висока температура имаме $C_V > 0$ и $C_P > 0$.

Отношението на топлинните капацитети C_P и C_V се означава с γ

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma.$$

Експериментално е установено, че $\gamma > 1$.

За едноатомен идеален газ $U = C_V T + U_0$, откъдето следва съотношението на Майер

$$C_P - C_V = \nu R.$$

В статистическата физика се показва, че $C_V = 3\nu R/2$. Тогава $C_P = 5\nu R/2$ и $\gamma = 5/3$.

Скритата топлина $l_V (l_P)$ на проста система се дефинира като количеството топлина, необходимо за изменение на обема (налягането) с единица при постоянна температура

$$l_V = \left(\frac{d'Q}{dV} \right)_T,$$

$$l_P = \left(\frac{d'Q}{dP} \right)_T.$$

Като използваме уравнението на първия принцип за квазистатични процеси, намираме

$$l_V = \left(\frac{d'Q}{dV} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P,$$

$$l_P = \left(\frac{d'Q}{dP} \right)_T = \left(\frac{\partial (U + PV)}{\partial P} \right)_T - V.$$

От дефинициите на топлинните капацитети и скритите топлини очевидно следва, че

$$d'Q = C_V dT + l_V dV = C_P dT + l_P dP.$$

За едноатомен идеален газ $U = C_V T + U_0$, откъдето следва, че $l_V = P$. Също така

$$U + PV = C_V T + U_0 + \nu RT, \text{ откъдето следва, че } l_P = -V.$$

Отбелязваме, че съгласно първия принцип на термодинамиката полученото количество топлина при постоянен обем е равно на изменението на U : $d'Q = dU + PdV = dU$.

Аналогично, полученото количество топлина при постоянно налягане е равно на изменението на друга величина H : $d'Q = dU + PdV = d(U + PV) \equiv dH$; H се нарича *енталпия*.

Тогава можем да напишем C_P и l_P така

$$C_P = (\partial H / \partial T)_P,$$

$$l_P = (\partial H / \partial P)_T - V.$$

За едноатомен идеален газ $H = U + PV = C_V T + U_0 + \nu RT$, откъдето достигаме отново до съотношението на Майер $C_P = C_V + \nu R$. Аналогично, отново намираме, че $l_P = -V$.

7. Основни термични свойства

Термодинамични свойства, които се определят само от термичните уравнения на състоянието, се наричат *термични*. Към тях се отнасят термичните коефициенти и модульът на всестранно свиване. При представянето на основните термични свойства ще се ограничим със случая на проста система.

Коефициентът на термично разширение α_V се дефинира като относителното изменение на обема на системата на единица изменение на температурата при постоянно налягане

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

За едноатомен идеален газ $PV = \nu RT$, откъдето следва $\alpha_V = 1/T$.

Изотермичния (адиабатния) коефициент на свиваемост α_T (α_S) се дефинира като относителното изменение на обема на единица изменение на налягането при изотермични (адиабатни) процеси

$$\alpha_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

$$\alpha_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S.$$

За едноатомен идеален газ $\alpha_T = 1/P$.

Изотермичния (адиабатния) модул на всестранно свиване K_T (K_S) се дефинира като изменението на налягането на единица изменение на относителния обем при изотермични (адиабатни) процеси

$$K_T = \frac{1}{\alpha_T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T,$$

$$K_S = \frac{1}{\alpha_S} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S.$$

За едноатомен идеален газ $K_T = P$.

Термичният коефициент на налягането α_P се дефинира като относителното изменение на налягането на единица изменение на температурата при постоянен обем

$$\alpha_P = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

За едноатомен идеален газ $\alpha_P = 1/T$.

Термичните свойства са свързани помежду си чрез съотношенията

$$\alpha_V = P \alpha_T \alpha_P = P \frac{\alpha_P}{K_T}.$$

Наистина, от дефинициите на термичните коефициенти и съотношението

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1,$$

следва

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

Накрая в дясната страна на горното уравнение въвеждаме термичните коефициенти и получаваме

$$\alpha_V = P \left[\frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] \left[-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] = P \alpha_T \alpha_P = P \frac{\alpha_P}{K_T}.$$

8. Основни процеси и уравненията им

Основните термодинамични процеси в проста система са изобарен ($P = \text{const}$), изохорен ($V = \text{const}$), изотермичен ($T = \text{const}$), адиабатен ($d'Q = 0$, т.е. $C = 0$) и политропен ($C = \text{const}$). Последните два процеса могат да се осъществят и в произволна система, но тук ще се ограничим само със случая на проста система.

Уравненията на изотермичния, изохорния и изобарния процес в произволна система се получават директно от термичното уравнение $P = P(V, T)$.

За идеален газ уравненията на тези три процеса се намират директно с използване на уравнението на Клапейрон – Менделеев: $V/T = \text{const}$ за изобарен процес, $P/T = \text{const}$ за изохорен процес и $PV = \text{const}$ за изотермичен процес.

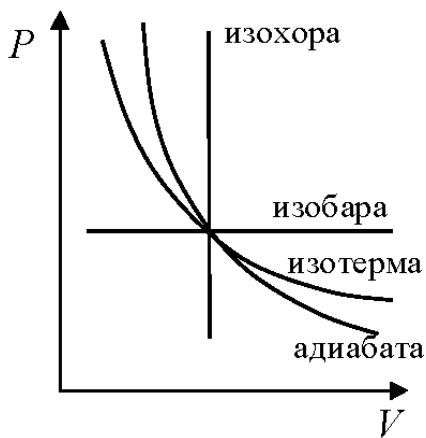
Уравнението на произволен процес в проста система може да се изведе с използване на термичното уравнение $P = P(V, T)$, калоричното уравнение $U = U(V, T)$ и първия принцип на термодинамиката $d'Q = dU + PdV$. В резултат се получава диференциалното уравнение на процеса

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + n \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0,$$

където $n = (C_P - C)/(C_V - C)$. Това уравнение може да се интегрира лесно при $n = \text{const}$.

За едноатомен идеален газ C_V и C_P са константи. Тогава за адиабатен процес $n = C_P/C_V \equiv \gamma = \text{const}$ и директното интегриране на уравнението на процеса дава $PV^\gamma = \text{const}$ (уравнение на Поасон). С използване на уравнението на Клапейрон – Менделеев можем да напишем уравнението на процеса чрез параметри (V, T) и (P, T) : $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ и $TP^{-(\gamma-1)/\gamma} = \text{const}$. Накрая за политропен процес получаваме по аналогичен начин $PV^n = \text{const}$, $TV^{n-1} = \text{const}$ и $TP^{-(n-1)/n} = \text{const}$.

За изобразяване на уравненията на процесите се използват двумерни (и по-рядко



Фиг. 1

тримерни) координатни системи с координатни оси – два (или три) от параметрите на системата. Такива координатни системи се наричат *диаграми*. Често се използват PV диаграми (вж. фиг. 1). Имената на самите криви на процесите са производни от имената на процесите, напр. изобара, изохора, адиабата, изотерма, политропа и т.н.

Като пример да разгледаме кривите на основните процеси за проста система върху PV диаграма. През всяка точка на диаграмата може да се начертаят по една изобара, изохора, адиабата и изотерма. Изобарата е хоризонтална права, а изохората – вертикална права. Адиабатата и изотермата имат наклони, които се определят съответно от производните $(\partial P/\partial V)_S$ и $(\partial P/\partial V)_T$, които, от своя страна, се пресмятат от уравнението на адиабатата и термичното уравнение за даденото вещество.

За едноатомен идеален газ $(\partial P/\partial V)_T = -P/V$ и $(\partial P/\partial V)_S = -\gamma P/V$ и следователно $(\partial P/\partial V)_S / (\partial P/\partial V)_T = \gamma$. Тъй като $\gamma = C_p / C_v > 1$, то диаграмата на адиабатата е по-стръмна от тази на изотермата. Може да се покаже, че това е вярно и за всяка друга система.