

Лекция 1

Газовые законы. Уравнение Клапейрона – Менделеева. Квазиравновесные процессы. Макроскопическая работа

Температура и способы ее измерения

Из повседневного опыта каждый знает, что бывают тела горячие и холодные. Опыты и наблюдения показывают, что при контакте двух тел, одно из которых мы воспринимаем как горячее, а другое как холодное, как правило¹, происходят изменения физических параметров обоих тел. Однако через некоторое время после установления контакта между любыми телами изменение макроскопических параметров (объем, давление, цвет и др.) этих тел прекращается. Такое состояние тел называется **тепловым (или термодинамическим) равновесием**.

Во всех частях системы тел, находящихся в состоянии теплового равновесия, температура *по определению* считается одинаковой.

Измерение температуры основано на использовании зависимости какого-либо физического явления, параметра или свойства тела от степени его «нагретости» и на выборе определенной температурной шкалы.

В качестве термометрических наиболее широко используются следующие физические явления, параметры и свойства: объем тел; сопротивление проводников и полупроводников; давление насыщенных паров жидкости; излучение нагретых тел; магнитные свойства вещества.

Широко используемая шкала Цельсия имеет две опорные точки. Температура таяния льда принимается за 0°C , а температура кипения чистой воды – за 100°C (*оба процесса рассматриваются при нормальном давлении равном 760 мм.рт.ст.*). Весь диапазон изменения термометрической величины (например, длины столбика жидкости в трубочке термометра) делится на 100 одинаковых интервалов и считается, что каждый такой интервал соответствует изменению температуры термометра на 1°C . В качестве термометрического вещества чаще всего используются ртуть или спирт. Существенным

¹Например, дерево и металл, находящееся в термодинамическом равновесии могут восприниматься человеком, как тела, имеющие разную степень нагретости.

недостатком измерения температуры с помощью жидкостных термометров является то, что их показания оказываются связанными с особенностями физических свойств используемой жидкости. Это различие приводит к тому, что термометры, использующие разные жидкости, могут давать несколько различающиеся показания при всех температурах, кроме опорных точек.

Газовые законы. Абсолютная шкала температур.

Опыт показывает, что такие параметры любого тела как масса, объем, температура и давление в равновесном состоянии всегда связаны между собой и изменение одного из них обязательно сопровождается изменением других (или другого). Исторически первоначально эта взаимосвязь была экспериментально исследована для газов в условиях, когда масса газа и еще один из параметров остаются постоянными. В результате было сформулировано три, так называемых, **газовых закона**.

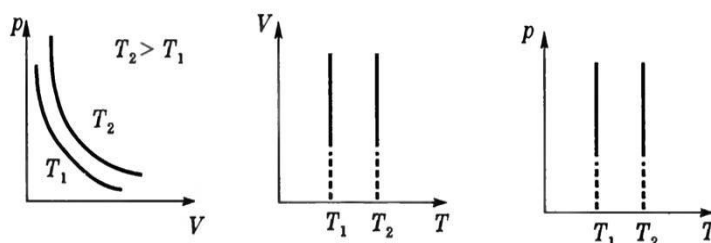
Закон Бойля – Мариотта (открыт независимо Бойлем и Мариоттом в 1662 и 1676 годах): *произведение объема данной массы данного газа на его давление есть величина постоянная при неизменной температуре*

$$PV = \text{const}, \text{ если температура данной массы данного газа постоянна.}$$

Данный закон особенно хорошо выполняется для разреженных газов, т.е. при давлениях существенно меньших давления, при котором происходит конденсация газа в жидкость (при данной температуре).

Определение. Процесс, происходящий в физической системе при постоянной температуре, называется **изотермическим**. График изотермического процесса в каких-либо координатах называется **изотермой**.

В силу закона Бойля–Мариотта на P–V диаграмме (на вертикальной координатной оси откладывается давление газа P, а на горизонтальной – его объем V) изотермы данной массы данного



разреженного газа являются участками гипербол, расположенных на графике тем выше,

чем выше температура, при которой происходит процесс. Последнее следует, в частности, из закона Гей-Люссака.

Закон Гей-Люссака (1802 год): относительное изменение объема данной массы данного газа при постоянном давлении прямо пропорционально изменению его температуры:

$$(V-V_0)/V_0=\alpha (t-t_0), \quad (1)$$

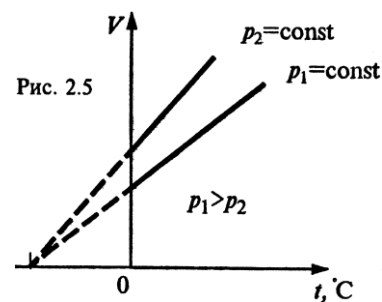
где V объем данной порции газа при температуре t , а V_0 – объем этой же порции того же газа при температуре t_0 . При этом имеется ввиду, что при увеличении температуры от t_0 до t состав газа не изменился (например, не произошло распада молекул водорода H_2 на атомы). Коэффициент пропорциональности α называют **термическим коэффициентом объемного расширения**. Гей-Люссак также установил, что **термические коэффициенты объемного расширения всех газов при $t_0=0^\circ C$ примерно одинаковы и равны $1/T_0$** , где $T_0=273^\circ C$ (точнее $T_0=273,15^\circ C$). Данный закон также особенно хорошо выполняется для разреженных газов, т.е. для температур заметно превышающих температуру, при которой происходит конденсация газа в жидкость (при данном давлении).

Определение. Процесс, происходящий в физической системе при постоянном давлении, называется **изобарическим**. График изобарического процесса в каких-либо координатах называется **изобарой**.

Полагая в уравнении (1) $t_0 = 0^\circ C$, очевидно, получим

$$V=V_0*(1+t/T_0), \quad (2)$$

где V_0 – объем данной массы газа при температуре $t_0 = 0^\circ C$. Отсюда следует, что на $V-t$ диаграмме (на вертикальной координатной оси откладывается объем газа V , а на горизонтальной – его температура t) изобары данной массы данного разреженного газа являются отрезками. Различным давлениям (а также различным массам газа или одинаковым массам разных газов) соответствуют различные значения V_0 , и значит различные наклоны отрезков изобар. Поскольку с ростом давления объем данной массы газа при постоянной температуре в соответствии с законом Бойля – Мариотта уменьшается, то наклон отрезков изобар с увеличением давления также уменьшается. Однако, как



следует из (2) их продолжения (изображены пунктирами) всегда пересекают ось температур в точке $t_1 = -T_0$. Речь идет именно о *продолжениях изобар разреженного газа*, т.к. линейная зависимость объема данной массы данного вещества от температуры имеет место только при достаточно высоких температурах и заведомо не выполняется при столь низких температурах, как минус 273°C.

Английский физик Томсон (лорд Кельвин) предложил принять за ноль *абсолютной шкалы температур* именно эту температуру t_1 , которую он назвал **абсолютным нулем температуры**. При этом температурные интервалы в один градус по шкале Кельвина и по шкале Цельсия совпадают, т.е.

$$T (\text{K}) = t (^\circ\text{C}) + T_0 = t (^\circ\text{C}) + 273,15.$$

Заметим, что как оказалось, одним из основных законов природы, является то, что абсолютный нуль – предельно низкая температура, которая не может быть достигнута ни при каких обстоятельствах.

В дальнейшем температуры по шкале Цельсия будут обозначаться малыми буквами t , а температуры по шкале Кельвина – большими буквами T .

Пользуясь абсолютной шкалой температур, **закон Гей-Люссака** можно записать в более простом виде:

$$V/T = \text{const}, \text{ если давление данной массы данного газа постоянно,} \quad (3)$$

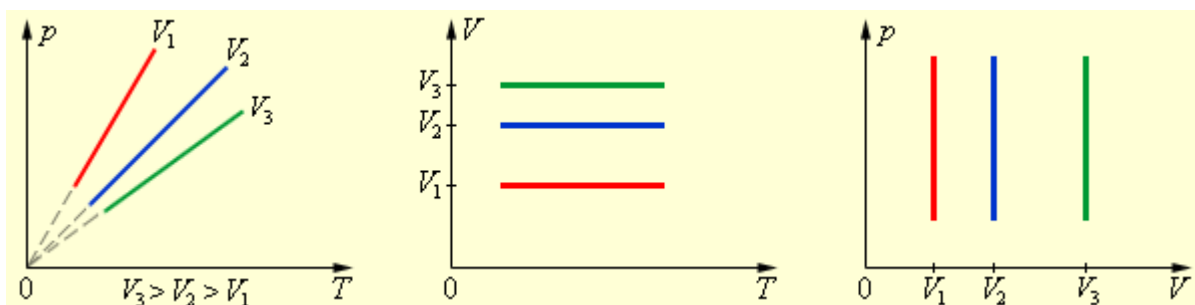
т.е. *при постоянном внешнем давлении отношение объема данной массы данного газа к его абсолютной температуре есть величина постоянная.*

Соответственно на V – T диаграмме изобара любого газа изображается отрезком, продолжение которого проходит через начало координат.

Закон Шарля (1787 год) в современной терминологии утверждает, что *отношение давления данной массы данного газа, заключенного в сосуде постоянного объема, к его абсолютной температуре есть величина постоянная*

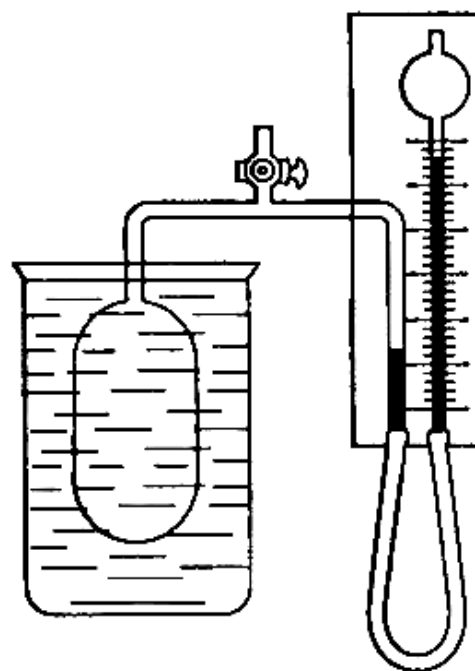
$$P/T = \text{const}, \text{ если объем данной массы данного газа постоянен.} \quad (4)$$

Определение. Процесс, происходящий в физической системе при постоянном объеме, называется **изохорическим**. График изохорического процесса в каких-либо координатах называется **изохорой**.



В силу закона Шарля на P–T диаграмме (на вертикальной координатной оси откладывается давление газа P, а на горизонтальной – его температура T) изохора данной массы данного разреженного газа является отрезком, продолжение которого проходит через начало координат. Различным давлениям соответствуют различные наклоны изохор. Поскольку с ростом объема давление газа при постоянной температуре и массе согласно закону Бойля – Мариотта уменьшается, то и наклон изохоры также уменьшается с увеличением объема.

Из закона Шарля следует, что давление газа (при постоянном объеме) можно использовать в качестве термометрической величины. На этом основана работа так называемого **газового термометра**, который включает в себя сосуд с газом, соединенный с левым коленом U-образного жидкостного (ртутного) манометра. Правое колено манометра сделано подвижным и по мере необходимости поднимается или опускается так, чтобы уровень ртути в левом колене в процессе нагревания газа в сосуде не менялся. Тем самым обеспечивается постоянство предоставленного газу объема. Для измерения температуры T некоторого тела оно приводится в тепловой контакт с сосудом, в котором находится газ. После установления теплового равновесия тела и сосуда с газом, с помощью манометра измеряется давление в термометре. Затем (или ранее) то же самое проделывается с телом, температура которого T_0 известна или принята за эталонную, и измеряется соответствующее давление p_0 . По



закону Шарля имеем: $T/p = T_0/p_0$, откуда $T = pT_0/p_0$. На практике температуру измеряют разными термометрами, но все они обычно градуируются и проверяются по газовому.

Уравнение Клапейрона – Менделеева (уравнение состояния)

Газовые законы связывают параметры данной массы газа попарно при неизменности третьего (и фиксированной массе газа). В произвольных процессах изменяются все три параметра. Найдем, как при этом они между собой связаны.

Пусть определенная масса газа m при температуре T_1 и давлении P_1 занимает объем V_1 . Переведем из этого состояния газ изобарическим процессом в состояние с параметрами P_1, V_2, T_3 (где V_2 может быть любым). По закону Гей-Люссака (3) получаем, что при задании V_2 температура T_3 определена однозначно:

$$V_1/T_1 = V_2/T_3 \quad (5)$$

Переведем теперь газ изохорическим процессом в состояние с параметрами P_2, V_2, T_2 (где P_2 может быть любым). По закону Шарля (4) получаем, что при задании P_2 температура T_2 определена однозначно:

$$P_1/T_3 = P_2/T_2. \quad (6)$$

Перемножая уравнения (5) и (6) и сокращая на T_3 , очевидно, получим:

$$V_1 P_1 / T_1 = V_2 P_2 / T_2. \quad (7)$$

Уравнение (7) выражает **закон Клапейрона**: произведение давления на объем данной массы данного газа, деленное на его абсолютную температуру есть величина постоянная.

Напомним, что одной из единиц измерения количества вещества является моль. **Моль** – это такое количество вещества, которое содержит столько же частиц (структурных элементов) данного вещества, сколько атомов содержится в 12 граммах изотопа углерода ^{12}C . Число атомов, содержащихся в 12 граммах изотопа углерода ^{12}C , называют числом Авогадро N_A , оно примерно равно $6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль. **Молярной массой вещества μ** называется масса одного моля вещества.

Согласно закону Авогадро в одинаковых объемах любых газов при одинаковой температуре и давлении содержится одно и то же число молекул (т.е. молей). Отсюда

следует, что при одинаковых температурах и давлениях один моль любого газа занимает один и тот же объем, а ν молей – в ν раз больший объем. Т.е. с учетом закона Авогадро уравнение (7) для одного моля можно записать в виде:

$$V_{\mu}P/T = V_{\mu 0}P_0/T_0 = R,$$

где $P_0=101,3$ кПа и $T_0=273$ К ($t = 0$ °С) – так называемые нормальное давление и температура, V_{μ} и $V_{\mu 0}$ – объемы занимаемые одним молем (молярные объемы) соответственно при произвольных значениях давления и температуры и при нормальных давлении и температуре (при нормальных условиях). Согласно закону Авогадро молярный объем для всех газов при одинаковых условиях имеет одинаковую величину, а значит и величина $R = V_{\mu 0}P_0/T_0$ является одинаковой для всех газов. По современным данным $V_{\mu 0} = 22,41$ л/моль, поэтому

$$R = V_{\mu 0}P_0/T_0 = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$$

Соответственно для ν молей, занимающих согласно закону Авогадро при тех же температуре и давлении объем V в ν раз больший молярного объема, имеем:

$$VP/T = \nu R, \tag{8}$$

где число молей химически однородного газа ν можно вычислять по формуле $\nu = m/\mu$ (m – масса газа, μ – его молярная масса).

Уравнение (8) является уравнением состояния разреженного газа и носит название **уравнения Клапейрона-Менделеева**. Оно является обобщением экспериментальных газовых законов и закона Авогадро и хорошо описывает газы при низких давлениях и высоких температурах. Газ, подчиняющийся уравнению Клапейрона-Менделеева, называют **идеальным газом**.

По определению число молей $\nu = N/N_A$, N – полное число молекул газа, а N_A – число Авогадро. Поэтому вводя $n = N/V$ – концентрацию молекул газа (число молекул в единице объема), формулу (8) можно записать в виде:

$$P = nkT,$$

$$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}/\text{К}$$

– постоянная Больцмана.

Закон Дальтона

Пусть в сосуде находится смесь химически невзаимодействующих газов в состоянии термодинамического равновесия. **Парциальным давлением** данной компоненты смеси называется давление, которое создавали бы молекулы этой компоненты, находящиеся в том же объеме и при той же температуре, что и вся смесь, но в отсутствии других компонент газовой смеси.

В 1801 году Джоном Дальтоном было экспериментально установлено, что в состоянии равновесия давление смеси химически невзаимодействующих разреженных газов равно сумме парциальных давлений этих газов (**закон Дальтона**).

Пусть в смеси имеется ν_i молей i -ой компоненты смеси. Тогда в соответствии с формулой (8) парциальное давление p_i этой компоненты смеси будет равно

$$p_i = \nu_i RT/V \quad (9)$$

Записывая уравнения вида (9) для всех компонент смеси, складывая эти уравнения и пользуясь законом Дальтона, получим уравнение Клапейрона-Менделеева для смеси газов:

$$P = \nu RT/V,$$

где $P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$ – сумма парциальных давлений компонент смеси, которая по закону Дальтона равна давлению смеси, $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots$ – число молей смеси. Таким образом, уравнение состояния смеси химически невзаимодействующих разреженных газов имеет такой же вид, как и уравнение состояния химически однородного газа.

Понятие о термодинамике. Квазистатические процессы.

Термодинамика — это наука о наиболее общих свойствах макроскопических физических систем, находящихся в состоянии термодинамического (теплового) равновесия, и о процессах перехода между этими состояниями.

Систему можно считать **макроскопической**, если она состоит из такого количества структурных элементов, которое сопоставимо с числом Авогадро (например, одна тысячная или одна миллионная числа Авогадро). В частности, любое наблюдаемое невооруженным глазом тело, рассматриваемое как совокупность молекул или атомов,

является макроскопической системой. С другой стороны, все население Земли, рассматриваемое как совокупность людей, макроскопической системой не является.

Термодинамика строится на основе фундаментальных принципов (начал), которые являются обобщением многочисленных наблюдений и выполняются независимо от конкретной природы образующих систему тел.

Теоретическое обоснование законов термодинамики и установление их связи с движением отдельных частиц, из которых состоят тела, дается статистической физикой, с элементами которой мы познакомимся чуть позже.

Назовем **изолированной** систему тел, которые не могут обмениваться энергией с телами, не входящими в систему, но могут обмениваться энергией между собой.

Нулевое начало термодинамики. Любая изолированная макроскопическая система с течением времени самопроизвольно переходит в состояние термодинамического равновесия, в котором прекращаются все макроскопические процессы, т.е. все макроскопические параметры, характеризующие систему, не меняются.

При этом, как уже говорилось ранее, по определению считается, что различные части системы, находящейся в термодинамическом равновесии, характеризуются одной и той же температурой. Именно в этом смысле следует понимать утверждение о том, что необходимым условием равновесия является равенство температуры во всех частях системы.

Самопроизвольный процесс перехода изолированной системы в состояние термодинамического равновесия называется **релаксацией**. Длительность этого процесса характеризуется временем релаксации.

Всякое равновесное состояние полностью характеризуется небольшим числом физических параметров состояния (термодинамических параметров). Прежде всего, это уже упоминавшаяся температура. В простейших случаях состояние однородных тел фиксированной массы полностью определяется заданием любых двух из трех величин: температуры T , объема V и давления P . Третья величина имеет при этом вполне определенное значение. Связь между P , V и T различна для различных твердых тел, жидкостей и газов и называется **уравнением состояния**. В частности, уравнение состояния идеального газа уже было подробно обсуждено. Для полной характеристики равновесного состояния более сложных систем могут потребоваться и другие параметры.

Это могут быть, например, концентрация компонент газовой смеси, напряженность электрического или магнитного полей и т.п.

Переход системы из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние обычно представляет собой последовательность неравновесных состояний, т.е. является **неравновесным**.

В качестве примера возьмем вертикальный цилиндр с поршнем, который может свободно перемещаться в нем без трения. Пусть в цилиндре находится газ, и поршень удерживается в положении равновесия лежащим на нем грузом. Если снять часть груза или добавить новый груз, то равновесие нарушится. Возникнет достаточно сложное движение газа и колебания поршня с грузом. Через некоторое время все эти движения затухнут, и рассматриваемая система вновь придет в состояние равновесия. Подобные неравновесные процессы очень сложны и требуют для своего описания, вообще говоря, бесконечное множество параметров. В частности, в этом случае уже нельзя говорить о давлении или температуре газа в целом – они могут существенно различаться в разных частях цилиндра.

Допустим теперь, что разгрузка или нагрузка поршня идет очень малыми порциями. Для наглядности можно вообразить, что поршень нагружен мелким песком. Снимем или добавим одну песчинку. При этом равновесие нарушится очень мало. Когда оно восстановится (это произойдет спустя время превышающее время релаксации системы) снимем или добавим вторую песчинку. Повторив эту операцию много раз, можно, в конце концов, изменить груз на любую конечную величину. Вместе с грузом изменятся на конечную величину давление газа и другие его параметры.

Процесс, состоящий из последовательности бесконечно малых процессов, каждый из которых лишь ничтожно мало нарушает состояние равновесия системы, называется **квазиравновесным** или **квазистатическим процессом**.

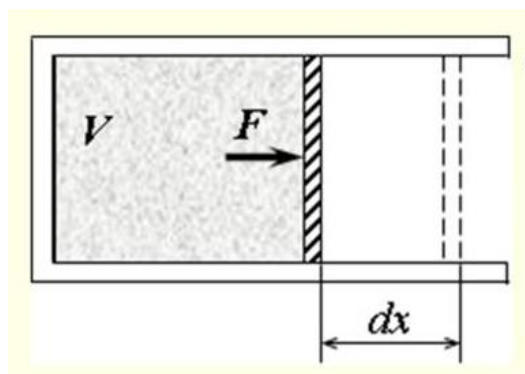
Для описания текущего состояния системы, совершающей квазистатический процесс, требуется столько же параметров, сколько и для описания равновесного состояния. Это обусловлено тем, что квазиравновесный процесс состоит из непрерывно следующих друг за другом во времени состояний равновесия. В результате термодинамические исследования таких процессов принципиально упрощаются по сравнению со случаем неквазистатических процессов.

Квазистатические процессы в строгом смысле этого слова никогда не реализуются в природе, но можно реализовать процессы сколь угодно близкие к ним. Более того, очень многие важные процессы, идущие с конечными скоростями, могут с хорошей точностью считаться квазистатическими. Таковы, например, многие процессы расширения газов в цилиндрах тепловых двигателей или компрессоров.

Макроскопическая работа.

В дальнейшем мы будем обозначать с помощью символа Δ (дельта) произвольное (как малое, так и большое) изменение интересующей нас величины (например, ΔK обозначает некоторое произвольное изменение величины K), а с помощью символа d – только такое изменение интересующей нас величины, которое в условиях данной задачи можно считать очень малым (например, dK). В случае, когда для рассматриваемой величины некорректно говорить об ее изменении (например, нельзя сказать «изменение работы», говорят – «совершенная работа»), то для указания на малость такой величины мы будем использовать символ δ . Например, запись δA подчеркивает, что в рассматриваемом случае совершена очень малая работа. Если же используется просто символ A , то значит для нас не принципиально какая (малая или большая) работа была совершена в данном случае.

Рассмотрим снова газ в цилиндре с поршнем. Вычислим элементарную (очень малую) работу, совершаемую газом при очень малом квазистатическом расширении. Пусть при таком расширении поршень сдвигается на малое расстояние dx . Тогда объем газа увеличивается на

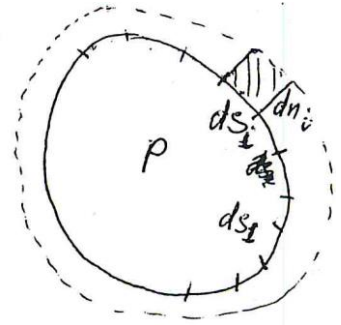


малую величину $dV = Sdx$, где S – площадь поршня (и поперечного сечения цилиндра). Поскольку изменение объема очень мало, то давление газа P и силу давления газа на поршень $F = PS$ можно считать практически постоянными величинами. И, следовательно, можно легко рассчитать малую работу силы давления газа в этом процессе:

$$\delta A = Fdx = PSdx = PdV \quad (10)$$

Подчеркнем, что формула (10) справедлива не только в случае изменения объема газа в цилиндре, но и в общем случае малого изменения объема любого тела, все части поверхности которого находятся под одинаковым давлением. Действительно, пусть,

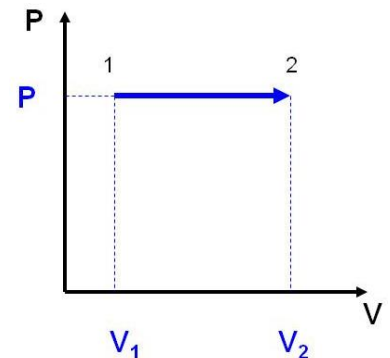
например, газ заключен в мягкую эластичную оболочку и эта оболочка квазистатически расширяется. Работа, совершаемая газом при перемещении элемента площади dS_i оболочки на расстояние dn_i вдоль нормали, равна $\delta A_i = (P dS_i) dn_i = P dV_i$, где $dV_i = dS_i dn_i$ – элементарный объем, заштрихованный на рисунке. Чтобы найти полную элементарную работу δA , совершенную газом при перемещении всей оболочки, надо просуммировать величины δA_i для всех элементов площади оболочки:



$$\delta A = \sum_i \delta A_i = \sum_i P dV_i = P \sum_i dV_i = P dV,$$

где dV – объем слоя между двумя последовательными очень близкими положениями оболочки, равный, очевидно, приращению объема газа в рассматриваемом процессе. Заметим, что проведенные рассуждения справедливы не только для газа, но и для любого вещества, находящегося под постоянным давлением. Наличие оболочки несущественно, ее роль может играть поверхность тела.

Механическая работа сил давления при произвольном перемещении поршня (или поверхности тела) равна сумме элементарных работ (10) при малых промежуточных перемещениях поршня, составляющих интересующий нас конечный процесс. В случае **изобарического квазистационарного процесса**, т.е. процесса при постоянном давлении, в результате такого суммирования мы получим, что работа газа



$$A = P\Delta V, \tag{11}$$

где $\Delta V = V_2 - V_1$ — полное изменение объема системы на протяжении всего процесса. Заметим, что мы можем записать уравнения Клапейрона-Менделеева для начального и конечного состояний газа: $PV_1 = \nu RT_1$, $PV_2 = \nu RT_2$, где ν – число молей газа, а T_1 и T_2 – его начальная и конечная температуры соответственно. Вычитая из второго уравнения первое, получим формулу, полезную для расчета работы, совершаемой в **изобарическом** процессе (эта формула справедлива только в этом случае!):

$$A = \nu \cdot R \cdot \Delta T.$$

На P - V диаграмме изобарический процесс будет изображаться отрезком 12 горизонтальной прямой $P = \text{const}$. Из (11) видно, что величину работы A в этом процессе можно рассчитать по формуле:

$$A = A_0 S. \quad (12)$$

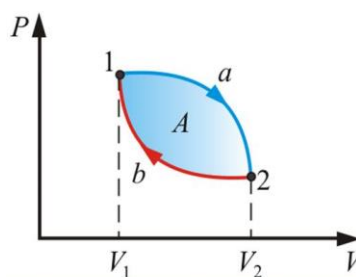
Здесь S – алгебраическая площадь прямоугольника, заключенного между отрезком 12 и осью объемов V , ее знак зависит от того расширяется (+) или сжимается (–) газ, а коэффициент пропорциональности $A_0 = P_0 V_0$, где P_0 и V_0 – масштабы по осям давления и объема, использованные при построении диаграммы.

Если процесс не изобарический, то на P - V диаграмме он будет изображаться некоторой линией АВ. Можно показать (см. Приложение), что и в этом случае величина работы в процессе будет пропорциональна **площади криволинейной трапеции**, заключенной между линией АВ и осью объемов V (линия АВ выступает в качестве боковой стороны такой криволинейной трапеции).

Следует иметь в виду, что работа A не определяется заданием начального и конечного состояния системы. Ее величина зависит также от способа перехода системы из начального состояния в конечное состояние. Про такие величины говорят, что «они не являются **функциями состояния**». Напротив, величины, имеющие вполне определенные значения в каждом состоянии системы, называются функциями состояния. Одной из таких величин является внутренняя энергия системы (см. ниже).

Если в результате изменений система вернулась в исходное состояние, то говорят, что она совершила **круговой процесс** или **цикл**. Такой процесс, если он квазистатический, на P - V диаграмме изображается замкнутой кривой (неквазистатический процесс не может быть изображен на P - V диаграмме).

Нетрудно доказать (см. рисунок), что работа, совершенная системой в круговом процессе, пропорциональна площади цикла. При этом, если точка, изображающая состояние системы, описывает цикл по часовой стрелке, то работа системы положительна. Если же цикл проходит в направлении против часовой стрелки, то она отрицательна.



Цикл, совершаемый идеальным газом, можно разбить на процессы:
расширения (1 – 2)
сжатия (2 – 1) газа

Работа расширения (1a2V₂V₁1) - положительна (dV > 0)

Работа сжатия (2b1V₁V₂2) - отрицательна (dV < 0).

Работа, совершаемая за цикл, определяется площадью, охватываемой кривой

В случае квазистатических процессов внутреннее давление газа всегда равно внешнему давлению (т.е. давлению внешних сил на поверхность системы), поскольку только в этом случае процесс может идти очень медленно и быть квазиравновесным. А поскольку внутренние и внешние силы давления направлены в противоположные стороны, то работы этих сил равны по модулю и противоположны по знаку:

$$A_{\text{внеш}} = -A \quad (13)$$

Если же система совершает неквазистатический процесс, то ее состояние в каждый момент времени описывается бесконечным числом параметров и для работы системы нельзя написать никакого более или менее простого выражения. Однако *соотношение (13) для работ, совершенных системой и над системой, остается справедливым и в этом случае, но при условии, что начальное и конечное состояние системы является равновесным.* Действительно, т.к. кинетическая энергия «оболочки» системы в начальном и конечном состояниях равна нулю (в силу их равновесности), то по теореме об изменении кинетической энергии «оболочки» сумма работ всех сил над оболочкой должна быть равна нулю. Откуда сразу следует формула (13).

Рассмотрим в качестве примера вертикальный заполненный газом цилиндр, закрытый подвижным поршнем массой m . Причем цилиндр находится в откаченном до высокого вакуума сосуде, т.е. внешнее давление газа на поршень отсутствует. Пусть первоначально система находится в равновесии. Доложим на поршень груз массы M . В результате равновесие нарушится и в газе начнется сложный неравновесный процесс, в конце которого система вновь придет в состояние равновесия. На подвижную часть оболочки системы (поршень с грузом) действуют сила тяжести $(m + M)g$ и неизвестная нам сила давления прилегающих к поршню слоев газа. Поскольку в начале и в конце неравновесного переходного процесса кинетическая энергия поршня с грузом равна нулю, то должна быть равна нулю и сумма работы A , совершенной в этом процессе силой давления газа и работы $A_{\text{внеш}}$, совершенной силой тяжести. Следовательно, имеем $A = -A_{\text{внеш}} = -(m + M)gh$, где h – высота, на которую опустится поршень после установления нового положения равновесия.

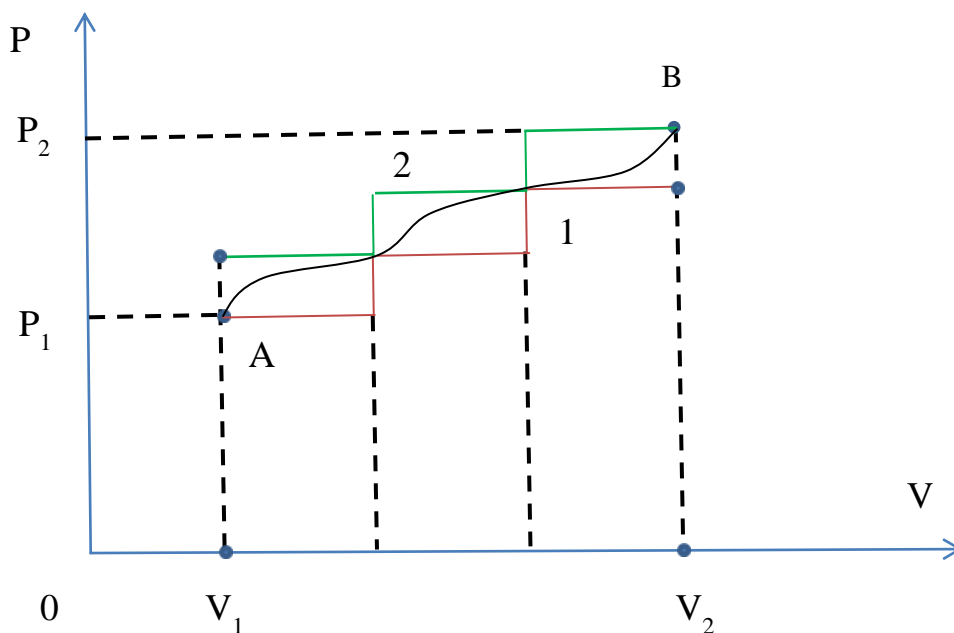
Приложение. Вывод формулы (12) для расчета работы в произвольном процессе

Произвольный процесс можно всегда разбить на части, в которых давление меняется монотонно. Рассмотрим, например, часть процесса, в которой давление не убывает.

Разобьем эту часть на несколько участков, соответствующих равным изменениям объема, занимаемого системой. И рассмотрим две вспомогательные системы, в каждой из которых на каждом из этих участков изменение объема происходит изобарически. Причем в первой вспомогательной системе на каждом участке давление равно минимальному давлению в рассматриваемой реальной системе на этом же участке, а во второй – максимальному, а переход от одного давления к другому в каждом случае происходит изохорически (при постоянном объеме), т.е. без совершения работы. График зависимости давления от объема реальной системы изображен на рисунке черным цветом, первой вспомогательной системы – красным цветом (1), второй вспомогательной – зеленым цветом (2). Поскольку в изобарическом процессе работа системы (работа газа) равна произведению давления на изменение объема, то достаточно очевидно, что работы, совершенные газом в первой и во второй вспомогательных системах будут соответственно равны:

$$A_1 = A_0 S_1, \quad A_2 = A_0 S_2,$$

где $A_0 = P_0 V_0$ – масштаб работы, соответствующий данному графику зависимости давления от объема, S_1 – площадь фигуры, ограниченной осью объемов, красными отрезками (1) и перпендикулярами, опущенными из концов крайних красных отрезков на ось объемов, а S_2 – площадь фигуры, ограниченной осью объемов, зелеными отрезками (2) и перпендикулярами, опущенными из концов крайних зеленых отрезков на ось объемов. С другой стороны, очевидно, что:



1) при любом разбиении интересующего нас процесса на участки реальная система всегда будет совершать работу не больше, чем вторая вспомогательная система и не меньше, чем первая ($A_1 \leq A \leq A_2$);

2) по мере увеличения числа участков разбиения N (и уменьшения величины изменения объема на одном участке) площадь S_1 монотонно увеличивается и ограничена сверху, площадь S_2 монотонно уменьшается и ограничена снизу, причём величины обеих площадей все более приближаются к площади S трапеции V_1ABV_2 , а работа вспомогательных систем все меньше отличается друг от друга и от работы реальной системы ($S_2 - S_1 = (V_2 - V_1)(P_2 - P_1)/N$).

Отсюда и следует, что работу реальной системы можно вычислить по формуле:

$$A = A_0 S.$$

Подчеркнем еще раз, что в последней формуле площадь следует считать алгебраической величиной: она считается положительной, если соответствующий участок графика соответствует расширению системы и отрицательной в противном случае.