

Глава 3. ТЕРМОДИНАМИКА

3.1. Давление. Термодинамическое тождество.

3.1.1. Связь давления и энергии.

Как было установлено в Главе 1 состояние равновесия макротела не зависит от начального микроскопического распределения координат и скоростей составляющих тело частиц. Поэтому равновесное состояние тела описывается небольшим числом параметров: средней энергией тела $\langle E \rangle$, энтропией тела $S(\langle E \rangle)$. Эти *параметры являются функциями состояния тела*, независимыми от того, каким путем пришло тело в данное равновесное состояние. В равновесии энтропия принимает максимальное значение. Далее в § 1.10 мы рассмотрели тепловой контакт тел и определили понятие температуры. При этом показали, что при постоянстве объемов в состоянии теплового равновесия температура для контактирующих тел одинакова.

В этом параграфе также рассмотрим замкнутую систему, состоящую из двух подсистем объемами V_1 и V_2 , находящихся в состоянии теплового равновесия. Однако при этом будем допускать, что между подсистемами возможно чисто *механическое взаимодействие*, которое приводит к изменению объемов, – например, пусть объем V_1 растет, а V_2 падает. Считаем также, что объем всей замкнутой системы постоянен

$$V = V_1 + V_2 = const.$$

Пусть между двумя подсистемами, условно тело и среда, теплообмена нет, при этом энтропии подсистем S_1 и S_2 постоянны. Внутренняя энергия подсистемы E_1 аддитивная величина, она зависит от объема V_1 . Поскольку энтропия $S = S(E, V)$ является функцией внутренней энергии и объема, можно выразить внутреннюю энергию первой подсистемы через S и V :

$$E_1 = E(S_1, V_1). \quad (3.1.1)$$

Итак, если нет теплообмена, то энтропия постоянна $S_1 = const$ и всякое изменение объема V_1 сопровождается изменением энергии E_1 .

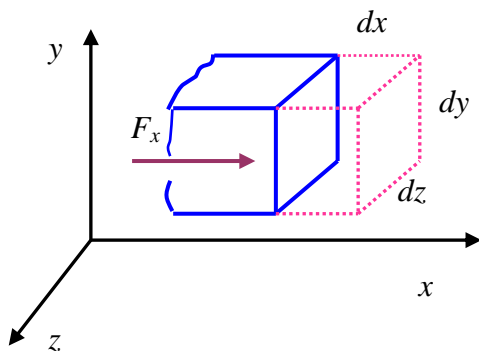


Рис. 1.1.

Чтобы описать механическое взаимодействие объема V_1 с окружающей средой, построим на границе подсистемы площадку размером $dydz$, перпендикулярную оси x (рис. 1.1). Пусть изнутри объема V_1 на эту площадку действует сила F_x . Под действием этой силы тело (газ) совершает работу при перемещении этой площадки на расстояние dx :

$$dA_{\text{газ}} = F_x dx \quad (3.1.2)$$

Или можно считать, что над телом

совершается работа $dA = -F_x dx$.

Работа тела приводит к уменьшению внутренней энергии тела на величину:

$$-dE = F_x dx \quad (3.1.3)$$

Выразим проекцию силы на x -ую ось:

$$F_x = -\frac{dE}{dx} \quad (3.1.4)$$

Запишем эту проекцию иначе, учитывая, что теплообмена нет и энтропия постоянна ($S = const$), а элемент объема равен $dV = dx dy dz$:

$$F_x = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \frac{dV}{dx} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \frac{dx \cdot dy \cdot dz}{dx} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dy \cdot dz \quad (3.1.5)$$

Аналогично можно написать для всех остальных площадок, перпендикулярных к осям x , y , z . И как итог этого рассмотрения имеем следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} F_x &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dy dz \\ F_y &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dx dz \\ F_z &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dx dy \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

Система уравнений (3.1.6) представляет собой математическую запись *закона Паскаля*, а именно: средняя сила, действующая на элементарную площадку в жидкости (газе, твердого тела), пропорциональна ее площади и направлена по нормали к ней.

Сила, действующая на единицу поверхности и перпендикулярная ей, определяет *скалярную величину* – *давление*:

$$p = \frac{F_x}{dy dz} = \frac{F_y}{dx dz} = \frac{F_z}{dx dy} \quad (3.1.7)$$

Примечание 1. В этой главе и ниже давление обозначаем прописной буквой p .

Поскольку давление малого объема во все стороны одинаково, вектор силы можно получить из соотношения:

$$d\vec{F} = p \cdot d\vec{s}, \quad (3.1.8)$$

где $d\vec{s}$ вектор элемента площадки.

Итак, *давления тела* (газа) определяется как частная производная от энергии тела по объему при постоянной энтропии S :

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \quad (3.1.9)$$

3.1.2. Термодинамическое тождество.

Полное изменение внутренней энергии $E = E(S, V)$ как функции энтропии и объема – есть полный дифференциал:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV = TdS - pdV \quad (3.1.10)$$

Здесь мы воспользовались определением температуры (см §1.10) $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V$ и определением давления (3.1.9). Окончательно записываем равенство

$$dE = TdS - pdV, \quad (3.1.11)$$

которое носит название *термодинамического тождества* или *термодинамического соотношения Гиббса*.

Термодинамическое тождество часто переписывают, выразив энтропию, в следующем виде:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV \quad (3.1.12)$$

Поскольку энтропия – функция внутренней энергии и объема, то, как и ранее (см (1.8.18) и (1.8.19) в §1.8), можно записать полный дифференциал энтропии:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV \quad (3.1.13)$$

Сравнивая (3.1.12) и (3.1.13), имеем два соотношения:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V, \\ \frac{p}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E, \end{aligned} \quad (3.1.14)$$

Первое выражение в (3.1.14) было получено ранее в §1.10 и послужило определением температуры. Второе соотношение является новым для нас, оно получается из определения давления (3.1.9) и термодинамического тождества.

3.1.3. Условие механического равновесия.

Вернемся к рассмотрению 2-х тел (тело и среда, рис. 1.2), введенных в начале параграфа. Эти тела составляют замкнутую систему, следовательно, в состоянии равновесия можно записать:

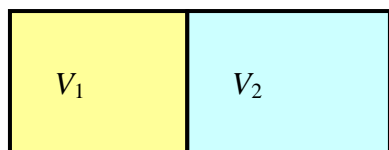


Рис. 1.2.

состоянии равновесия можно записать:

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 = const \\ V &= V_1 + V_2 = const \\ S &= S_1(V_1, E_1) + S_2(V_2, E_2) \end{aligned} \quad (3.1.15)$$

В равновесии энтропия состояния должна быть

максимальна по отношению к изменению объемов подсистем. При постоянных энергиях подсистем E_1 и E_2 , энтропия является фактически функцией только одной переменной, например, объема V_1 , поскольку из (3.5.15) имеем $V_1 = V - V_2$. Итак, пользуемся максимумом энтропии в равновесном состоянии:

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = 0 = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \cdot \frac{dV_2}{dV_1} \quad (3.1.16)$$

Поскольку из второго уравнения (3.1.15) можно записать, что $dV_1 = -dV_2$, то получаем следующее равенство:

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \quad (3.1.17)$$

Используя второе соотношение из (3.1.14), получаем еще одно условие, выполняющееся в равновесном состоянии

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad (3.1.18)$$

Пусть эти тела находятся в тепловом равновесии, то есть их температуры равны: $T_1 = T_2$. Тогда получаем *условие механического равновесия*:

$$p_1 = p_2 \quad (3.1.19)$$

Физический смысл этого равенства состоит в том, что для двух находящихся в равновесии тел силы, с которыми эти тела действуют друг на друга, должны быть равны по величине и противоположны по направлению. Равенство давлений приводит к равенству сил.

1). Если давление положительно $p > 0$, то и $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E > 0$, т.е. при увеличении объема энтропия растет.

2). Если давление отрицательно $p < 0$, то $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E < 0$. И тогда возрастанию энтропии соответствует самопроизвольное уменьшение объема, т.е. сжатие тела (например, отрыв тела от стенок сосуда или образование полостей).

3.1.4. Измерение давления.

Сильно разреженный газ приближается по свойствам к идеальному газу, поскольку молекулы находятся на относительно больших расстояниях друг от друга и в состоянии равновесия можно пренебречь взаимодействием между молекулами. Молекулы сталкиваются только со стенками сосуда. Поэтому в этом случае рассматривается давление газа на стенку сосуда.

В неидеальном газе (или в жидкости) потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия не мала, и между макрочастями системы существует упругое взаимодействие. Роль “стенки” играет другая часть газа (или жидкости) – граница. Давление в этом случае рассматривается *как*

внутренний параметр (или иначе функция состояния), характеризующий упругое взаимодействие частей газа.

С микроскопической точки зрения давление в газе определяется энергией (импульсом) молекул и числом столкновений с выделенной площадкой. Эта величина флуктуирует во времени. Однако усредненное воздействие за время, значительно большее, чем время между двумя столкновениями, и есть давление.

Размерность давления определяется отношением силы к площади или энергией, деленной на объем:

$$[p] = \frac{[F]}{[L^2]} = \frac{[E]}{[V]} \quad (3.1.20)$$

Рассмотрим единицы измерения давления.

В системе СГС:

$$[p_{\text{СГС}}] = 1 \text{ Дн/см}^2.$$

Часто используют более крупную единицу при измерении давления

$$1 \text{ бар} = 10^6 \text{ Дн/см}^2.$$

Нормальная атмосфера определяется как давление столба ртути высотой $h = 760 \text{ мм} - 1 \text{ атм} = 1.013 \text{ бар}$.

В системе СИ:

Давление измеряется в Паскалях:

$$[p_{\text{СИ}}] = 1 \text{ Па (Паскаль)} = 1 \text{ Н/м}^2$$

Связь между единицами давления в СГС и СИ:

$$1 \text{ Па} = 10 \text{ Дн/см}^2.$$

Для измерения давления (подробнее см учебник А.Н. Матвеева, стр. 92-93) служат приборы – *манометры*. Простейший из них – ртутный манометр – изображен на рис. 1.3. Один конец изогнутой трубки запаян и когда ртуть отделяется от этого конца под действием силы тяжести, то появляется вакуумное пространство (парами ртути можно пренебречь), где давление равно нулю. Давление измеряемого газа (тела) измеряется по разности ртутных уровней (высоты ртутного столба), обращенных к газу и к запаянному концу:

$$p = \rho gh,$$

где ρ – плотность ртути, а h – высота ртутного столба.

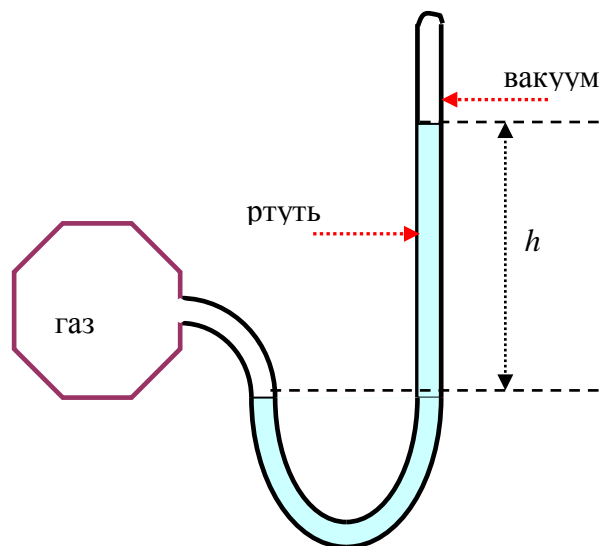


Рис. 1.3.

Для измерения атмосферного давления служат *барометры*. Простейший барометр изображен на рис. 1.4. Это – барометр Торичелли (1643) – трубка с ртутью и одним запаянным концом опрокинута открытым концом в сосуд с ртутью. Пространство в верхней части трубки содержит только пары ртути, давлением которых при обычной температуре можно пренебречь. Опять по высоте столба ртути определяем атмосферное давление:

$$p_{атм} = \frac{mg}{s} = \rho gh$$

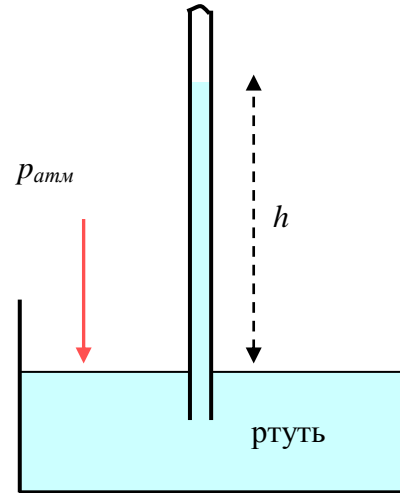


Рис. 1.4.

Трудности возникают при измерении больших и малых давлений газа. При больших давлениях для его измерения используются поршневые манометры. Наибольшие сложности приходится преодолевать при измерении малых давлений ($p \sim 10^{-10} \div 10^{-11}$ мм. рт. ст.). Прямыми методами такие давления измерить невозможно. Используют вторичные манометры – ионизационные и термоэлектрические. Иногда используют такой прием: сжимают исследуемый газ до состояния, когда можно измерить давление, а затем, зная условия сжатия, можно вычислить малое исходное давление.

Примечание 1. Блез Паскаль, французский математик и физик, 1623 – 1662;
Эванджелиста Торричелли, итальянский физик и математик, 1608 – 1647.

3.2. Работа и количество тепла. Простейшие процессы.

3.2.1. Работа внешних сил и работа тела.

Запишем работу dA' , совершаемую над телом (газом) внешней силой $-F_x$, действующей вдоль оси x (“минус” означает, что внешняя сила направлена против внутренних сил давления газа), через давление тела $p = -(\partial E / \partial V)_S$. Исходя из рассмотрения в предыдущем параграфе, имеем:

$$F_x = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dydz = p dydz \quad (3.2.1)$$

Тогда элементарная работа внешних сил над газом определяется:

$$dA' = (-F_x) dx = -p dx dy dz = -p dV \quad (3.2.2)$$

Если работа, совершаемая внешними силами над телом (газом) dA' , больше нуля:

$$dA' = -p dV > 0,$$

тогда объем уменьшается $dV < 0$.

Если работа внешних сил меньше нуля:

$$dA' = -pdV < 0,$$

то газ расширяется $dV > 0$.

Элементарная работа газа (тела) определяется с противоположным знаком по сравнению с (3.2.2):

$$dA = pdV. \quad (3.2.3)$$

Конечная работа при расширении газа от объема V_1 до объема V_2 записывается через интеграл:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V)dV \quad (3.2.3a)$$

Чтобы вычислить работу газа, надо знать зависимость давления от объема газа $p = p(V)$. Для любого тела (неидеального газа) в равновесном состоянии имеем в принципе некоторую связь между параметрами системы $p = p(V, T)$, и это уравнение описывает *равновесное состояние*. Для идеального газа уравнение состояния записывается в достаточно простой форме, однако, для сложных систем, таких как реальный газ, это уравнение не всегда удается записать в явном виде.

3.2.2. Идеальный газ.

Рассмотрим работу идеального газа при совершении различных простейших процессов. Для идеального газа, для которого можно пренебречь взаимодействием частиц газа, эмпирически было получено следующее уравнение состояния

$$pV = NT = NkT_k, \quad (3.2.4)$$

где T – температура в энергетической шкале, T_k – температура в Кельвинах, N – полное число молекул. Для одного моля газа имеем:

$$Nk = N_A k = R,$$

где k – постоянная Больцмана ($k = 1.3807 \cdot 10^{-16}$ Эрг/К = $1.3807 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), а $R = 8.314$ Дж/К·моль – газовая постоянная. Тогда уравнение состояния (3.2.4) принимает вид:

$$pV = RT_k. \quad (3.2.5)$$

Для нескольких молей – ν молей газа – получаем:

$$pV = \nu RT_k. \quad (3.2.6)$$

Уравнение состояния идеального газа (3.2.4)– (3.2.6) было установлено экспериментально на основании ряда работ по газовым законам: Бойля и Мариотта в XVII веке, Гей-Люссака и Шарля в XIX веке. В современном виде уравнение состояния идеального газа было получено Клапейроном в

1834 г. и обобщено Менделеевым в 1874 г. Поэтому уравнение (3.2.6) иногда называют *уравнением Менделеева – Клапейрона*.

Итак, сосчитаем работу, совершаемую идеальным газом, в различных простейших процессах.

Изотермический процесс: процесс, при котором температура остается неизменной $T = const$. Графики изотермического процесса изображены на рис. 2.1. Работа ν молей газа по расширению от объема V_1 до объема V_2

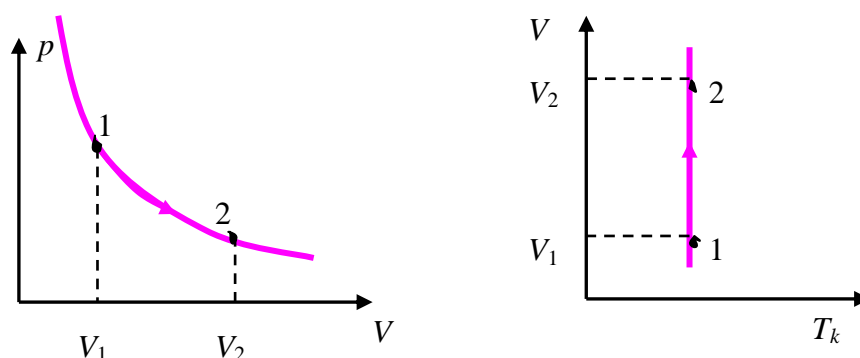


Рис. 2.1.

определяется уравнением (3.2.3а):

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT_k \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT_k \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.2.7)$$

Здесь мы воспользовались уравнением состояния идеального газа (3.2.6), из которого выразили давление как функцию объема при изотермическом процессе. Работа газа равна площади под кривой изотермы на графике $p(V)$ рис. 2.1 от точки 1 до точки 2.

Изобарический процесс: процесс, при котором давление в газе остается неизменным $p = const$. Графики изобарического процесса при расширении изображены на рисунке 2.2. Работа ν молей газа по расширению от объема V_1 до объема V_2 определяется очевидным соотношением (как площадь под графиком $p = p(V)$ между объемами):

$$A_{12} = p(V_2 - V_1) \quad (3.2.7)$$

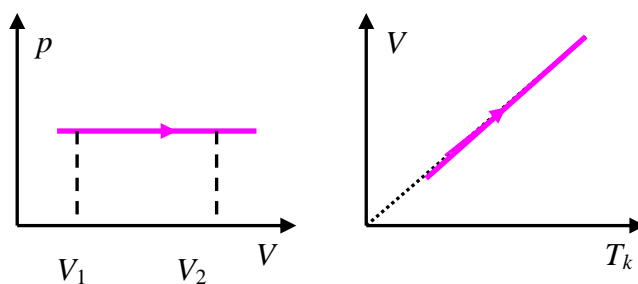


Рис. 2.2.

Изохорический процесс (или **изохорный процесс**): процесс, при котором объем газа остается неизменным $V = const$. Графически этот процесс изображен в шкале температуры и давления на рис. 2.3. Поскольку изменение объема равно нулю $dV = 0$, то и работа газа в изохорическом процессе равна 0: $A = 0$.

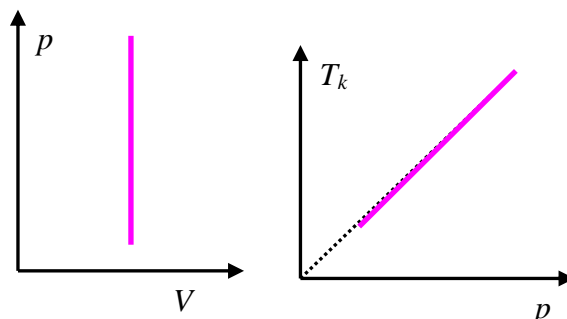


Рис. 2.3.

Политропический процесс определяется уравнением

$$pV^n = const, \quad (3.2.8)$$

где n – постоянная, называемая *показателем политропы*. Когда процесс происходит без теплообмена с окружающей средой – такой процесс называется *адиабатическим*. Адиабатический процесс является частным случаем политропического процесса, при котором $n = \gamma$, где γ – показатель адиабаты (подробнее о политропическом и адиабатическом процессах см далее в §3.3)

Пусть для определенности постоянная в правой части уравнения политропического процесса (3.2.8) равна B , тогда работа при увеличении объема от V_1 до объема V_2 записывается:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = B \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = B \frac{V^{-n+1}}{-n+1} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{BV_2^{-n+1} - BV_1^{-n+1}}{1-n} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-n} \quad (3.2.9)$$

Как видно из (3.2.9) в зависимости от величины показателя политропы n работа газа при расширении может быть как положительной, так и отрицательной.

3.2.3. Количество теплоты. Первое начало термодинамики.

Если тело испытывает теплообмен и механическое взаимодействие с окружающей средой, то изменение внутренней энергии dE определяется двумя причинами:

- 1) работой внешних сил dA' , или работой, совершенной самим телом dA ,
- 2) теплообменом, т.е. обменом той частью энергии, которая исторически называется *количеством теплоты* dQ .

$$dE = dQ + dA' = dQ - dA \quad (3.2.10)$$

Как и всякая энергия, внутренняя энергия определена с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Однако реальный смысл имеют не сами энергии, а их разности в различных состояниях, которые не зависят от выбора произвольной постоянной.

Запишем факт изменения внутренней энергии dE и воспользуемся термодинамическим тождеством (3.1.11). Тогда из сравнения получаем, что полученное количество теплоты выражается через изменение энтропии:

$$\left. \begin{aligned} dE &= dQ + dA' = dQ - dA \\ dE &= TdS - pdV \end{aligned} \right\} \Rightarrow dQ = TdS \quad (3.2.11)$$

Существенно, что количество тепла dQ зависит от того, каким способом это тепло подводится к телу, например, при постоянном давлении p или при постоянном объеме V . Иначе говоря, количество тепла, как и работа, *не является функцией состояния* тела и зависит от способа перехода тела из одного состояния в другое.

Так, совершая круговой процесс (1-2-1 на рис. 2.4), получаем, что изменение внутренней энергии равно $\Delta E = 0$, поскольку внутренняя энергия есть функция состояния. Однако, вследствие соотношения

$$\Delta E = 0 = Q - A$$

можно получить работу и количество тепла, отличные от нуля. Иначе говоря, возможно превращение работы в тепло (что очевидно) и тепла в работу при совершении кругового процесса. Но количество тепла и работа зависят от способа перехода. В частности, на рис. 2.4 изображен круговой процесс, совершая который по направлению

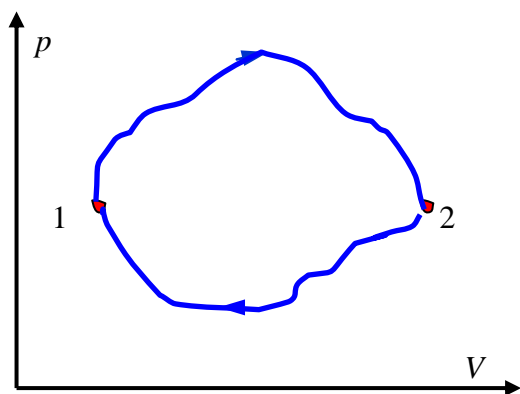


Рис. 2.4.

указанных стрелок, получаем положительную работу, совершенную телом. Полученная работа равна площади кругового процесса на диаграмме $p = p(V)$.

Единицы теплоты – те же, что для энергии и работы, а именно: в системе СГС – *Эрг*, в системе СИ – *Дж*. Существует внесистемная единица теплоты – *калория*, определяемая как количество тепла необходимое для нагревания 1г воды на один градус шкалы Кельвина 1К:

$$1 \text{ кал} = 4.184 \text{ Дж}.$$

В курсе механики получали, что при работе диссипативных сил (неконсервативных) механическая энергия убывает и при этом всегда

выделяется тепло. В термодинамике вместо механической энергии вводят понятие внутренней энергии тела, в которое помимо механического перемещения включают беспорядочное тепловое движение частиц тела. Таким образом, в равенстве (3.2.10)

$$dE = dQ + dA' \quad (3.2.12)$$

выражается *закон сохранения энергии*, который носит название *первого начала термодинамики*.

Для системы невзаимодействующей с окружающей средой имеем: переданное тепло $dQ = 0$, работа внешних сил $dA' = 0$ и, следовательно, $dE = 0$, т.е. внутренняя энергия сохраняется $E = const$.

I начало термодинамики – закон сохранения энергии в термодинамике – был открыт в экспериментальных работах Майера, Гельмгольца, Джоуля. Они использовали идею об эквивалентности тепла и механической работы и определили механический эквивалент теплоты.

Опыт Джоуля. В теплоизолированном сосуде находилась жидкость, над которой проводилась механическая работа при постоянном давлении (рис. 2.5). Работа совершалась вертушкой, которая могла вращаться с различными скоростями. Измерялась температура жидкости, чтобы определить изменение внутренней энергии:

$$dQ = 0, \quad dE = dA'$$

Опыты Джоуля показали, что механическая работа, которую нужно совершить, чтобы нагреть систему от T_1 до T_2 , не зависит от способа, которым система переводится из одного состояния в другое. Различные условия проведения опыта влияют лишь на скорость процесса и его ход. Было установлено, что для сообщения тепла в 1 кал необходимо совершить работу, равную 4.184 Дж. Таким образом, Джоуль установил *механический эквивалент тепла*.

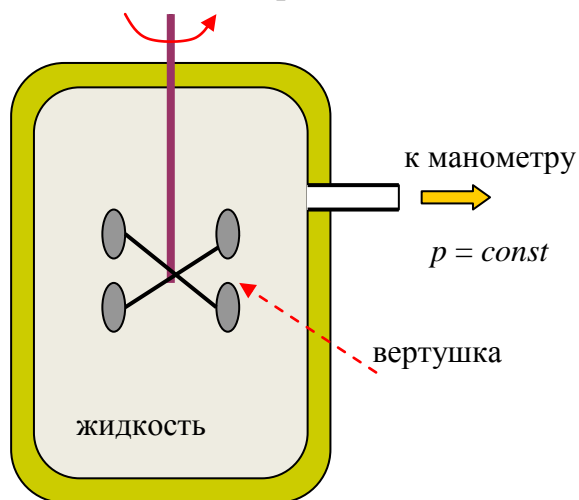


Рис. 2.5.

Первое начало как закон сохранения энергии накладывает определенные ограничения на протекающие термодинамические процессы. Так из первого начала следует, что если теплоизолированное тело ($dQ = 0$) участвует в круговом процессе ($dE = 0$), то в этом процессе и работа $dA = 0$. Или иначе: *в отсутствие взаимодействия с окружающими телами нельзя провести процесс, единственным результатом которого было бы получение работы. Невозможно построить вечный двигатель первого рода.*

Итак, первое начало термодинамики можно записать

$$dQ = TdS = dE + pdV \quad (3.2.13)$$

Это уравнение является одним из основных соотношений равновесной термодинамики.

Однако первое начало термодинамики не дает никаких указаний относительно направления, в котором могут происходить процессы в природе. Так, например не говорит в каком направлении происходит передача тепла (внутренней энергии) при контакте двух тел: тепло переходит от более нагретого к менее нагретому телу или наоборот. О направлении процессов при взаимодействии двух тел говорит *второе начало термодинамики*. Существует несколько эквивалентных формулировок второго начала термодинамики. Приведем формулировку Клаузиуса: "Теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому". Здесь под словом "самопроизвольно" подразумевается, что никаких изменений во всех остальных телах произойти не должно. Это полностью согласуется с результатами параграфа 1.9 (см (1.9.4)), в котором уже упоминалось второе начало термодинамики и его связь с законом возрастания энтропии для замкнутых систем $dS/dt \geq 0$. Закон возрастания энтропии (1.9.4) устанавливает определенное направление течения процессов в природе.

3.2.4. Термодинамический смысл энтропии. Неравенство Клаузиуса.

Перепишем выражение (3.2.11) и поясним его смысл:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (3.2.14)$$

Увеличение температуры от 1 (одного) Кельвина до 2-х Кельвинов сильно активизирует тепловое беспорядочное движение молекул газа и увеличивает энтропию. Такое же увеличение температуры от 100 К до 101 К практически не влияет на тепловое движение молекул. Таким образом, *энтропия* показывает "ценность" полученного количества тепла с учетом температуры тела: $\frac{dQ}{T}$.

Существуют такие процессы, в которых изменение энтропии не связано с получением тепла – это *неравновесные необратимые процессы*. Например, химическая реакция или расширение газа в пустоту. При этом получаем:

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad \text{или} \quad dQ < TdS \quad (3.2.15)$$

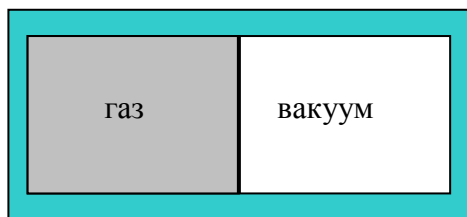


Рис. 2.6.

Это важное неравенство поясним на примерах. Так, рассмотрим адиабатическое расширение газа в пустоту: в теплоизолированном сосуде в одной части сосуда находится газ, а в другой – пустота (см рис. 2.6). Начальное и конечное

состояния равновесны, но процесс распространения газа на весь сосуд является необратимым процессом. При этом имеем $dQ=0$ (адиабатический процесс) и $dA=0$ (при расширении газа в вакуум не совершается работа) и, как следствие, $dE=0$, т.е. внутренняя энергия не меняется

$$E_1 = E_2 \quad (3.2.16)$$

Из этого равенства для идеального газа следует, что температуры тоже равны:

$$T_1 = T_2.$$

Однако при этом энтропия изменилась:

$$S_1 < S_2. \quad (3.2.17)$$

Так как энтропия функция состояния, то ее изменение зависит только от начального и конечного состояний и не зависит от способа перехода из начального состояния в конечное.

Чтобы найти насколько изменилась энтропия при расширении газа в пустоту, нужно взять любой обратимый процесс, связывающий эти же начальное и конечное состояния и вычислить изменение в этом обратимом процессе. Так, в рассмотренном выше случае можно взять изотермическое расширение газа от V_1 до V_2 . Для такого процесса необходимо, чтобы окружающая среда поставляла в газ нужное количество тепла dQ для сохранения постоянной температуры T . Тогда получаем следующее изменение энтропии:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (3.2.18)$$

Для изотермического процесса в идеальном газе имеем: внутренняя энергия не меняется $dE=0$, а переданное тепло идет только на совершение работы на расширение газа $dQ = pdV$. Кроме того, воспользовавшись уравнением состояния идеального газа $\frac{p}{T_k} = \frac{\nu R}{V}$, получаем изменение энтропии:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{pdV}{T_k} = \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (3.2.19)$$

Возрастание энтропии связано с увеличением объема, занимаемого газом.

Полезно сравнить последний результат с адиабатическим процессом расширения газа от V_1 до V_2 . В адиабатическом процессе $dQ=0$ и полное изменение энтропии так же равно нулю $dS = \frac{dQ}{T} = 0$. Это можно понять, учитывая, что энтропия растет с увеличением объема, но падает с уменьшением температуры, т.к. газ совершает работу.

Итак, объединяя (3.2.14) и (3.2.17), получаем следующее важное соотношение:

$$dQ \leq TdS \quad (3.2.20)$$

Равенство в этом уравнении относится к равновесным процессам, неравенство справедливо для любого необратимого процесса, в ходе которого тело не находится в равновесии.

Если мы совершаем круговой процесс и возвращаемся в то же самое состояние, то полное изменение энтропии равно 0 (поскольку энтропия – функция состояния). Тогда, исходя из (3.2.18), получаем для кругового процесса:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (3.2.21)$$

Это неравенство носит название *неравенства Клаузиуса*. Строгое неравенство справедливо, если в круговом цикле присутствуют необратимые процессы.

Примечание 1. Роберт Бойль, английский химик и физик, 1627–1691;

Эдм Мариотт, французский физик, 1620–1684;

Жозеф Луи Гей-Люссак, французский физик и химик, 1778–1850;

Жак Александр Цезар Шарль, французский физик, 1746–1823;

Бенуа Поль Эмиль Клапейрон, французский физик, 1799–1864;

Дмитрий Иванович Менделеев, русский ученый, 1834–1907

Юлиус Роберт Майер, немецкий врач, 1814–1878;

Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольц, немецкий физик-естествоиспытатель, 1821–1894;

Джеймс Прескотт Джоуль, английский физик, 1818–1889

3.3. Теплоемкость.

3.3.1. Теплоемкость простейших процессов.

Теплоемкость тела или системы определяется количеством тепла, необходимым для нагревания тела на 1 градус:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (3.3.1)$$

Примечание 1. Внимание! В этом параграфе температура измеряется в градусах, т.е. $T = T_k$, а энтропия имеет размерность как определено в параграфе 1.10 формулой (1.10.14): $S = k \ln \Delta\Omega$, если специально не оговаривается.

Удельная теплоемкость определяется как теплоемкость, отнесенная к единице массы тела (1г или 1кг). Если рассматриваем 1 моль вещества, то C – *молярная теплоемкость*. Теплоемкость не является функцией состояния, как и количество полученного тепла dQ , и зависит от вида происходящего процесса. Рассмотрим ниже простейшие процессы и теплоемкости в них.

1) **Изохорический процесс** $V = const$. Объем не меняется, работа газа равна нулю:

$$V = const, \quad dA = 0.$$

Тогда изменение внутренней энергии равно полученному теплу:

$$dQ = TdS = dE,$$

Поскольку внутренняя энергия есть функция состояния, то в этом процессе теплота тоже есть функция состояния. По определению (3.3.1) имеем для теплоемкости при постоянном объеме:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (3.3.2)$$

Так как при нагревании тела его энергия и энтропия растут, то C_V – положительная величина.

Примечание 2. Популярная в прошлом идея о “теплороде” возникла из смешения понятий Q и E , т.е. из идеи, что тело обладает теплом. опыты ранее проводились при постоянном объеме $V = const$, работа тела (или над телом) не учитывалась и внутренняя энергия совпадала с теплотой. Отсюда произошло и название “количество тепла”, “теплоемкость” и т.д.

Рассмотрим идеальный одноатомный газ, для которого внутренняя энергия равна сумме кинетических энергий каждой из молекул E_i :

$$E = \sum_i E_i = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}. \quad (3.3.3)$$

Согласно закону о равнораспределении энергии по степеням свободы на одну степень приходится энергия, равная $kT_k/2$ ($=kT/2$). Тогда средняя энергия 1 моля идеального одноатомного газа, атомы которого имеют только 3 степени свободы, равна:

$$E = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT \quad (3.3.4)$$

Соответственно определению (3.3.1) **теплоемкость 1 моля идеального одноатомного газа при постоянном объеме** равна:

$$C_V = \frac{3}{2} R = 12.5 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \quad (3.3.5)$$

При этом получаем формулу для определения внутренней энергии одного моля идеального газа:

$$E = C_V T + const \quad (3.3.6)$$

В общем случае идеального газа, состоящего из различных по структуре молекул, молярная теплоемкость при постоянном объеме C_V зависит от числа

степеней свободы молекул, однако формула (3.3.6) для внутренней энергии идеального газа остается справедливой.

2). **Изобарический процесс** $p = const$. Теплоемкость при постоянном давлении получаем обычным путем из определения (3.3.1), пользуясь первым началом термодинамики:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dE + pdV}{dT} \right)_p = \left(\frac{d(E + pV)}{dT} \right)_p = \left(\frac{dE}{dT} + \frac{d(pV)}{dT} \right)_p = C_v + \left(\frac{d(pV)}{dT} \right)_p. \quad (3.3.7)$$

Для 1 моля идеального одноатомного газа имеем $E = \frac{3}{2}RT$ и $pV = RT$. Подставим последнее соотношение в (3.3.7) и, дифференцируя, получаем молярную теплоемкость при постоянном давлении:

$$C_p = C_v + R = \frac{5}{2}R \quad (3.3.8)$$

Вообще для любого идеального газа справедливо **соотношение Ю.Р. Майера**:

$$C_p - C_v = R \quad (3.3.9)$$

Неравенство $C_p > C_v$ справедливо не только для идеального газа, оно выполняется и для других тел. Это проявление общего принципа Ле Шателье, которому подчиняются и тепловые, и все другие физические процессы.

Примечание 3. Принцип Ле Шателье гласит: внешнее воздействие, выводящее тело из равновесного состояния, всегда стимулирует в этом теле процессы, стремящиеся ослабить результат этого внешнего воздействия.

Соотношение Майера (3.3.9) можно пояснить следующим образом. Если объем постоянен, то сообщенное тепло идет на повышение температуры на δT , при этом новое давление равно

$$p = \frac{R}{V}(T + \delta T).$$

Если дать газу возможность расширяться, то давление остается постоянным $p = const$, газ расширяется и охлаждается за счет совершения работы. То есть разогрев в этом случае меньше, чем разогрев при постоянном объеме: $(\delta T)_p < (\delta T)_V$ при том же количестве переданного тепла. Поэтому для того, чтобы разогрев в процессе при постоянном давлении был таким же как при постоянном объеме, необходимо добавить больше тепла.

3). **Изотермический процесс** $T = const$. Температура и внутренняя энергия не меняются

$$T = const, \quad dE = 0$$

и, следовательно, $dQ = dA$. Итак, сколько не передавай тепла телу, его температура остается неизменной $dT = 0$, и поэтому теплоемкость тела в изотермическом процессе равна бесконечности $C_T = \infty$.

3.3.2. Политропические процессы.

Процессы с постоянной теплоемкостью $C = const$ называются *политропическими процессами*. В предыдущем параграфе при рассмотрении работы газа мы уже записывали уравнение политропического процесса в виде (3.2.8) без его вывода. Теперь получим это уравнение, исходя из определения политропического процесса и первого начала термодинамики. Для одного моля газа имеем:

$$dQ = CdT = pdV + dE = pdV + C_V dT = RTdV/V + C_V dT \quad (3.3.10)$$

Откуда получаем:

$$\frac{dT}{T} = \frac{R}{C - C_V} \frac{dV}{V} \quad (3.3.11)$$

Решая дифференциальное уравнение (3.3.11), получаем уравнение политропического процесса в переменных T и V :

$$TV^{\frac{R}{C - C_V}} = const \quad (3.3.12)$$

Введем обозначение – *показатель политропы* n :

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}, \quad (3.3.13)$$

тогда уравнение политропического процесса записывается:

$$\begin{aligned} pV^n &= const \\ TV^{n-1} &= const \end{aligned} \quad (3.3.14)$$

Отметим в частности, что все элементарные процессы (изобарический, изохорический и изотермический) являются политропическими и их уравнения получаются из общего уравнения (3.3.14) при соответствующем значении показателя политропы n .

Адиабатический процесс также относится к политропическим процессам. Для него теплопередача отсутствует: $dQ = CdT = 0$, т.е. теплоемкость адиабатического процесса равна нулю $C = 0$. Тогда уравнение адиабатического процесса имеет вид:

$$\begin{aligned} pV^\gamma &= const \\ TV^{\gamma-1} &= const \end{aligned}, \quad (3.3.15)$$

где введен *показатель адиабаты* γ :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (3.3.16)$$

Для одноатомного газа получаем $\gamma = 5/3$ (см (3.3.5) и (3.3.8)).

Способность газа нагреваться при адиабатическом сжатии и охлаждаться при адиабатическом расширении используется для многих практических целей. Приведем несколько примеров использования адиабатического процесса:

- 1) При производстве сухого льда: баллон со сжатым до 40 атмосфер углекислым газом открывают, при этом температура падает до -80°C и часть газа кристаллизуется и превращается в “сухой” лед (снег).
- 2) В двигателях внутреннего сгорания: при резком адиабатическом сжатии воздуха температура поднимается до 500°C и происходит самовоспламенение топлива.

Примечание 4. Можно рассмотреть коэффициент сжимаемости при адиабатическом ($p \sim V^{-\gamma}$) и изотермическом ($p \sim V^{-1}$) процессах. Коэффициент сжимаемости определяется как $\aleph = -1/V(dV/dp)_T$, при этом $\aleph > 0$, т.к. $dV/dp < 0$. Имеем соотношение: $\aleph_{изот} > \aleph_{адиаб}$, которое верно также не только для идеальных газов (принцип Ле Шателье).

3.3.3. Теплоемкость и степени свободы. Зависимость теплоемкости от температуры.

Закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы – это закон классической термодинамики. Мы фактически доказали этот закон, когда рассматривали средние энергии, приходящиеся на поступательные, вращательные и колебательные степени свободы.

Рассмотрим идеальный газ, состоящий из молекул различной структуры. Будем считать молярную теплоемкость газа таких молекул при постоянном объеме, учитывая, что внутренняя энергия, входящая в (3.3.2), зависит от числа степеней свободы.

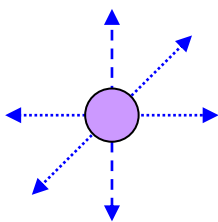


Рис. 3.1.

1) Одноатомный газ: атом рассматривается как точечная частица, которая имеет три поступательные степени свободы (рис. 3.1). При этом молярная теплоемкость при постоянном объеме равна согласно (3.3.5):

$$C_V = \frac{3}{2}R \quad (3.3.17)$$

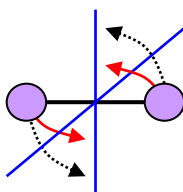


Рис. 3.2.

2) Двухатомные молекулы с жесткой связью между двумя атомами имеют 3 поступательных степени свободы и 2 вращательных степени (рис. 3.2). Всего для таких молекул имеем $3 + 2 = 5$ степеней свободы. Жесткая связь между атомами означает, что расстояние между атомами не меняется и, следовательно, колебательная степень свободы исключается из возбуждения (“вымораживается”). Тогда для молярной теплоемкости при постоянном объеме имеем

$$C_V = \frac{5}{2}R \quad (3.3.18)$$

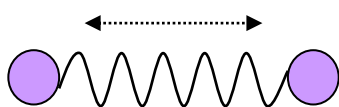


Рис. 3.3.

3) Двухатомные молекулы с нежесткой связью между молекулами. Для таких молекул имеем 3 поступательные степени свободы + 2 вращательные степени свободы + 1 колебательная степень свободы (рис. 3.3). На колебательную степень свободы, как было получено в §2.5, приходится две половинки $kT/2$, т.е. kT . Тогда теплоемкость C_V такой молекулы определяется выражением

$$C_V = \frac{7}{2}R \quad (3.3.19)$$

4) Рассмотрим многоатомную молекулу. Введем некоторое число i следующим образом:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}} \quad (3.3.20)$$

где $i_{\text{пост}}$, $i_{\text{вращ}}$, $i_{\text{колеб}}$ – числа соответствующих степеней свободы. Тогда, исходя из равномерного распределения энергии по степеням свободы, получаем для внутренней энергии одного моля и теплоемкости, соответственно следующие формулы:

$$E = N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT$$

$$C_V = \frac{i}{2} R, \quad C_p = \frac{i+2}{2} R \quad (3.3.21)$$

Во всех рассмотренных случаях теплоемкость при постоянном объеме постоянна и не зависит от температуры. Эти простые формулы хорошо описывают теплоемкости многих газов (одноатомных и многих двухатомных) при комнатной температуре. Однако для 3-х атомных газов наблюдаются чаще отклонения от эксперимента уже при комнатных температурах. Эксперимент показал, что теплоемкость C_V не постоянна, а существенно зависит от температуры.

Рассмотрим качественно экспериментальную зависимость теплоемкости C_V от температуры. Для 2-х атомной молекулы (типа молекулы водорода H_2) закон о классическом распределении энергии по степеням свободы дает

$$C_V = \frac{7}{2}R = \text{const},$$

в то же время эксперимент показывает зависимость теплоемкости от температуры, как примерно показано на рисунке 3.4. Такая зависимость теплоемкости от температуры показывает, что классический закон равномерного распределения энергии по степеням свободы не всегда справедлив или справедлив не при всех температурах. Понимание такой «ступенчатой»

зависимости было достигнуто в квантовой физике, где учитывается, что энергия молекул принимает дискретные значения.

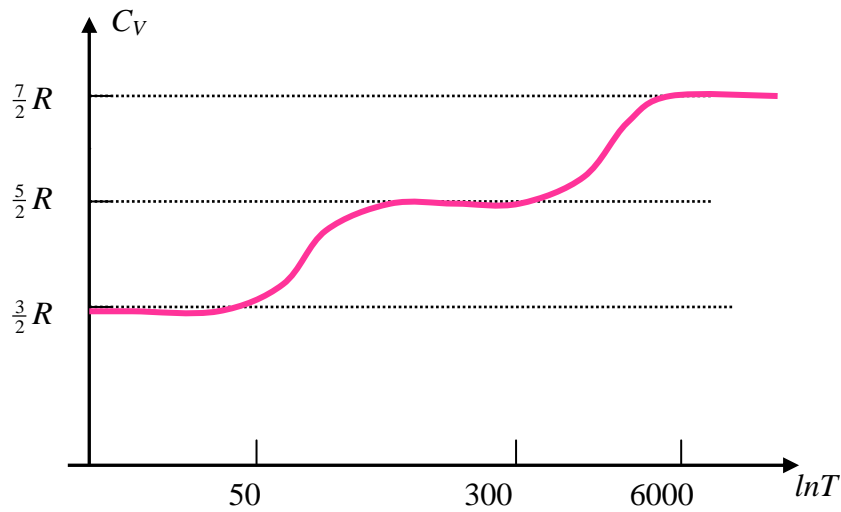


Рис. 3.4.

Поясним это. Пусть расстояние между двумя уровнями энергии равно $\Delta E = E_2 - E_1$. Тогда если внутренняя энергия теплового движения такая, что $kT_k \ll \Delta E$, то этой тепловой энергии не хватает, чтобы возбудить уровень энергии E_2 и «включить» соответствующую степень свободы. Расстояние между уровнями $\Delta E = E_2 - E_1$ различно для разных степеней свободы. Поэтому при расчете теплоемкости надо учитывать степени свободы, связанные только с уровнем энергии E_1 и доступными для данной температуры возбуждениями. Уровень E_2 при $kT_k \ll \Delta E$ в теплоемкости не проявляется.

Для типичной двухатомной молекулы получаются следующие температуры для последовательного и полного включения различных степеней свободы:

Для поступательного движения $\Delta E_{\text{пост}} \leq 50 \text{ K}$

Для вращательного движения $\Delta E_{\text{вращ}} \leq 300 \text{ K}$

Для колебательного движения $\Delta E_{\text{колеб}} \leq 6000 \text{ K}$

С ростом температуры происходит включение степеней свободы. Только при достаточно высоких температурах $kT_k > \Delta E_{\text{кол}}$, когда «включаются» все степени свободы, газ ведет себя в соответствии с классическим законом равномерного распределения энергии по всем степеням свободы.

3.3.4. Теплоемкость твердых тел. Закон Дюлонга и Пти.

Распределение Максвелла-Больцмана позволяет получить теплоемкость твердых тел при высоких температурах T , при которых применимо классическое описание. Равновесное состояние кристалла – периодическое расположение атомов в пространстве. Однако, атомы твердого тела не

находятся в покое, они совершают малые тепловые колебания относительно положений равновесия. Это движение и составляет внутреннюю энергию тела. Пусть колебания совершаются вдоль оси OX , тогда соответствующая энергия такого осциллятора равна сумме кинетической и потенциальной энергий:

$$E = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2} \quad (3.3.22)$$

где m – масса атома, κ – упругая постоянная. В §2.5 главы 2 было показано, что на 1 колебательную степень свободы приходится энергия kT (напоминаем, что здесь температура T в Кельвинах). Из расчета видно, что $kT/2$ возникла из-за усреднения кинетической энергии колебательного движения, а $kT/2$ – из-за потенциальной энергии колебательного движения.

Если учесть, что атомы в кристаллической решетке колеблются в пространстве по 3-м осям OX , OY , OZ (модель для колеблющегося атома показана на рис. 3.5), то средняя энергия одного атома будет равна $\langle E \rangle = 3kT$, а средняя энергия тела состоящего из N атомов равна:

$$\langle E \rangle = 3NkT \quad (3.3.22)$$

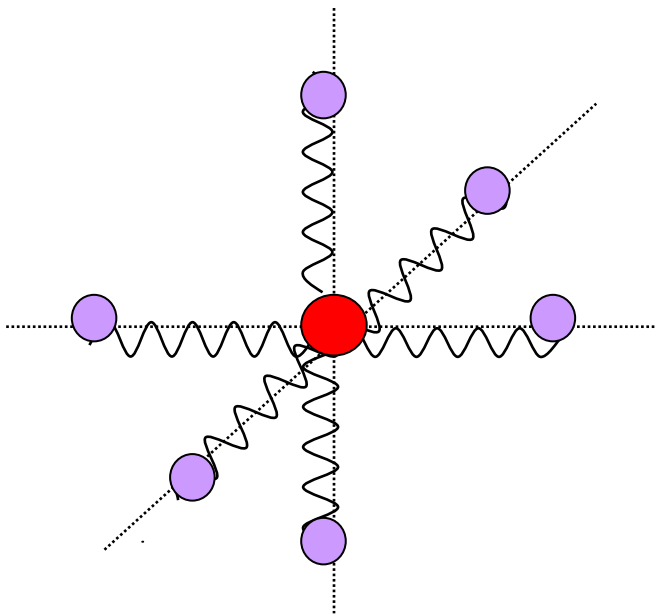


Рис. 3.5.

Если рассматривать 1 моль твердого тела, то число частиц в моле равно числу Авогадро, т.е. $N = N_A$, тогда имеем:

$$\langle E \rangle = 3N_A kT = 3RT. \quad (3.3.23)$$

Эта энергия играет роль внутренней энергии в термодинамике, поэтому молярная теплоемкость при постоянном объеме твердого тела:

$$C_V = \left(\frac{d\langle E \rangle}{dT} \right)_V = 3R \quad (3.3.24)$$

Это **закон Дюлонга и Пти**: при высоких температурах молярная теплоемкость всех твердых тел не зависит от температуры и равна постоянному значению:

$$C_V = 3R = 25 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}. \quad (3.3.25)$$

Этот закон справедлив для всех твердых тел при достаточно высоких температурах. При низких температурах наблюдается отклонение теплоемкости твердых тел от закона Дюлонга и Пти, что связано с квантовыми свойствами поведения молекул в твердом теле. Вообще при стремлении температуры к абсолютному нулю $T \rightarrow 0$ теплоемкости всех тел

также стремятся к нулю (см подробнее §3.4). В действительности, теплоемкость (3.3.25) должна рассматриваться как предел, к которому стремится теплоемкость твердых тел с ростом температуры. Он достигается при обычных температурах для большинства элементов, в том числе металлов, и многих простых соединений. Для ряда твердых тел, состоящих из сложных соединений, этот предел не достигается, т.к. ранее при достижении определенной температуры наступает плавление или разложение вещества.

*Примечание 5. Юлиус Роберт Майер, немецкий врач, 1814–1878;
Пьер Луи Дюлонг, французский физик и химик, 1785–1838;
Алексис Терез Пти, французский физик, 1791–1820*

3.4. Энтропия идеального газа. Теорема Нернста.

3.4.1. Энтропия идеального газа.

Для равновесных процессов в идеальном газе можно получить изменение энтропии в этих процессах, пользуясь термодинамическим определением энтропии (3.2.14):

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3.4.1)$$

Для этого запишем первое начало термодинамики $dQ = dE + pdV$ и разделим его на температуру T . Тогда по определению энтропии получаем:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE}{T} + \frac{pdV}{T} \quad (3.4.2)$$

Для одного моля идеального газа получали формулу для внутренней энергии (3.3.6), тогда для ν молей внутренняя энергия равна:

$$E = \nu C_V T + const \quad (3.4.3)$$

Подставляя (3.4.3) и давление p из уравнение состояния идеального газа $pV = \nu RT$, получаем изменение энтропии для идеального газа:

$$dS = \frac{\nu C_V dT}{T} + \frac{\nu R dV}{V} \quad (3.4.4)$$

Окончательно получаем выражение для *энтропии идеального газа*, которая определяется с точностью до постоянной:

$$S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln V + const \quad (3.4.5)$$

Или можно записать изменение энтропии при переходе из одного состояния в другое:

$$\Delta S = \nu C_V \ln T_2/T_1 + \nu R \ln V_2/V_1 \quad (3.4.6)$$

Для политропического процесса теплоемкость постоянна $C = const$, поэтому можно использовать термодинамическое определение (3.4.1)

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

и получить выражение для изменения энтропии:

$$\Delta S = C \ln T_2/T_1 \quad (3.4.7)$$

3.4.2. Теорема Нернста.

Вернемся к термодинамическому определению энтропии (3.4.1):

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

Если тело охлаждается, то $dT < 0$ и $dQ < 0$. При этом изменение энтропии также меньше нуля $dS < 0$, так как теплоемкость и температура всегда больше нуля $C > 0$, $T > 0$. Таким образом, при охлаждении тела энтропия убывает, а при нагревании растет, что, очевидно, согласуется с изменением статистического веса.

Найдем приращение энтропии при изменении температуры от T_1 до T_2 :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T} \quad (3.4.8)$$

В классической физике теплоемкость (при постоянном объеме) постоянна, тогда имеем:

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.4.9)$$

При этом если тело охлаждается $T_2 \rightarrow 0$, то изменение энтропии $\Delta S \rightarrow -\infty$, что не имеет физического смысла. Энтропия может уменьшаться, но не может быть отрицательной по своему определению. Тогда возникает вопрос: что неверно в рассуждении выше и что необходимо сделать, чтобы исправить ситуацию?

Нернст в 1906 г. предположил, что при низких температурах теплоемкость сильно зависит от температуры T , причем достаточно быстро уменьшается с уменьшением температуры. Тогда теплоемкость является функцией температуры и не может быть вынесена из-под интеграла.

Нернст выдвинул постулат – *теорема Нернста* или *третье начало термодинамики*: при абсолютном нуле температуры энтропия принимает постоянное значение S_0 , независящее ни от агрегатного состояния вещества, ни от параметров p , V и T , характеризующих состояние вещества.

Эту величину S_0 можно положить равной 0. При этом все физические величины, выражающиеся через производные от энтропии, также равны 0, а

именно равны нулю теплоемкости C_p , C_v , сжимаемость и другие характеристики вещества.

Другая формулировка теоремы Нернста: *изменение энтропии ΔS при любых обратимых процессах, совершаемых между двумя равновесными состояниями при температурах, приближающихся к абсолютному нулю, стремится к нулю:*

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (3.4.10)$$

Теорема Нернста получила обоснование в квантовой физике. Из неравенства

$$T = \frac{dE}{dS} > 0$$

следует, что внутренняя энергия является монотонно возрастающей функцией температуры. При $T \rightarrow 0$ тело имеет свою наименьшую энергию. В квантовой механике доказывается, что низшее энергетическое состояние системы является *единственным* квантовым состоянием тела, реализующимся *одним единственным способом*. Его статистический вес равен единице: $\Delta\Omega = 1$, и отсюда сразу следует

$$S_0 = \ln \Delta\Omega = \ln \alpha \Delta\Gamma = 0. \quad (3.4.11)$$

Вывод об обращении в нуль теплоемкостей C_p и C_v при $T \rightarrow 0$ также был подтвержден квантовой теорией теплоемкостей. Эта теория была развита Дебаем и Эйнштейном. Дебаевский закон зависимости теплоемкости от температуры при малых T имеет вид:

$$C \sim (kT)^3 \quad (3.4.12)$$

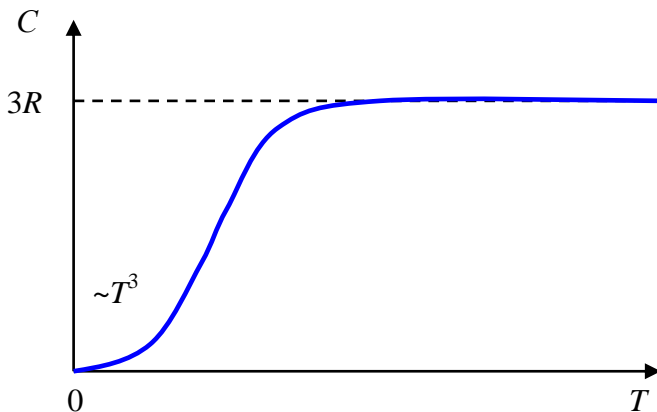


Рис. 4.1.

Теория Дебая справедлива при достаточно низких температурах (рис. 4.1). Далее при более высоких температурах имеется промежуточная зависимость теплоемкости от температуры с

дальнейшим выходом на закон Дюлонга и Пти. Для металлов при достаточно больших температурах теплоемкость становится немного выше значения $3R$, что связано с вкладом свободных электронов в теплоемкость тела.

Вообще в теплоемкость металлов вносят вклад две подсистемы: кристаллическая решетка и электронный газ. Для электронного газа при низких температурах в металлах теплоёмкость определяется соотношением: $C_{\text{электронного газа}} \sim T$. Теплоёмкость стремится к нулю при малых температурах, удовлетворяя теореме Нернста, и линейно возрастает с температурой. Поскольку теплоёмкость кристаллической решётки при низких температурах пропорциональна кубу температуры (закон Дебая (3.4.12)), то существует

область низких температур, при которых теплоёмкость электронов больше чем теплоёмкость решётки. Однако при более высоких температурах, чем *температура Дебая*, вклад электронной подсистемы в общую теплоёмкость твёрдого тела не превышает нескольких процентов. Температура Дебая — температура, при которой возбуждаются все моды колебаний в данном твёрдом теле. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к появлению новых мод колебаний, а лишь ведёт к увеличению амплитуд уже существующих, то есть средняя энергия колебаний с ростом температуры растёт согласно (3.3.23).

Малые значения энтропии при $T \rightarrow 0$ означают, что при таких температурах, т.е. вблизи абсолютного нуля $T \approx 0$, тела обладают такой малой степенью беспорядка, что в них начинают проявляться квантовые явления в макроскопических масштабах.

Яркий пример проявления квантового поведения – *сверхпроводимость*, экспериментально открытая Камерлинг-Оннесом в 1911 г. Другой пример – *сверхтекучесть* (Капица П.Л., 1941). Сверхтекучесть – это явление, при котором жидкий He при температуре $T < 2.19^\circ\text{K}$ почти полностью теряет вязкость и проникает через микроскопические щели размером $\sim 10^{-6}$ см.

Примечание 1. *Вальтер Фридрих Герман Нернст, немецкий физик, 1864–1941;*
Петер Йозеф Вильгельм Дебай, немецко-американский физик и химик, 1884–1966, Нобелевская премия 1936г. по химии;
Гейке Камерлинг-Оннес, нидерландский физик, 1853–1926, Нобелевская премия 1913г. за обнаружение сверхпроводимости;
Петр Леонидович Капица, советский физик, 1894–1986, окончил политехнический институт в 1918г., работал на кафедре экспериментальной физики Политехнического института в 1918-1921г.г., Нобелевская премия 1978г. за фундаментальные исследования в области физики низких температур

3.5. Циклы. Тепловые машины.

3.5.1. Циклические процессы.

Циклическим или круговым называется процесс совершаемый системой, начало и конец которого совпадают. Иначе говоря, система совершает процессы, в результате которых она возвращается в свое первоначальное исходное состояние. Пример такого процесса в переменных (p, V) , состоящего из двух частей 1-2 и 2-1, изображен на рис. 5.1, где стрелками показано направление обхода общего контура. Цикл может состоять из большего числа отдельных частей, относящихся к различным определенным процессам в газе, и может быть также пройден и в обратную сторону.

Работа газа, совершаемая при изменении объема от V_1 до V_2 , определяется площадью под кривой 1-2:

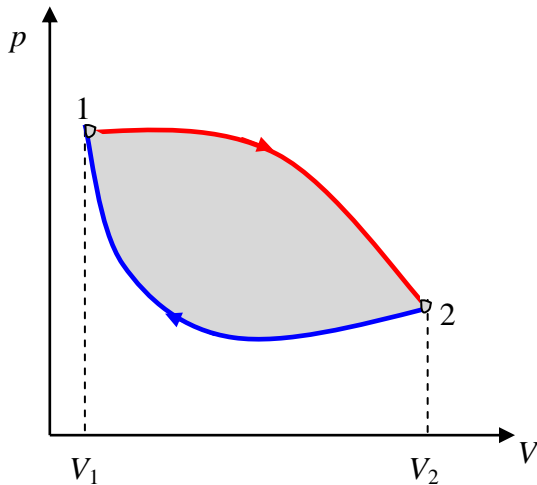


Рис. 5.1.

Полная работа, совершаемая в циклическом процессе 1-2-1 при прохождении контура по часовой стрелке, равна площади внутри замкнутой кривой, изображающей круговой цикл:

$$A = A_{12} + A_{21} \quad (3.5.3)$$

Воспользуемся первым началом термодинамики (3.2.13) и пройдем по всему замкнутому циклу 1-2-1, то есть рассмотрим следующие интегралы по контуру:

$$\oint_{1-2-1} dQ = \oint_{1-2-1} dU + A \quad (3.5.4)$$

Интеграл по замкнутому контуру от внутренней энергии равен нулю, поскольку внутренняя энергия – функция состояния (полный дифференциал):

$$\oint_{1-2-1} dU = U_1 - U_1 = 0 \quad (3.5.5)$$

Тогда получаем, что вся работа, совершенная за цикл, получается за счет количества теплоты, которое поступило в систему:

$$\oint_{1-2-1} dQ = \oint_{1-2-1} p dV = A \quad (3.5.6)$$

Таким образом, можно преобразовать количество теплоты, проходящее через систему, в работу этой системы: при обходе цикла по часовой стрелке в систему поступает большее количество теплоты, чем отдается, поэтому система совершает положительную работу.

Если осуществлять цикл против часовой стрелки, то работа отрицательная. В этом случае система не совершает сама работу, а работа совершается над системой. Система преобразует эту работу в теплоту, передаваемую более нагретому телу.

3.5.2. Принципиальная схема тепловой машины.

Термодинамика возникла как наука, исследующая принципиальные возможности получения полезной механической работы за счет внутренней

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \quad (3.5.1)$$

Эта работа положительная, если идем по стрелке на участке 1-2 рис. 5.1 в сторону увеличения объема. Работа при переходе от точки 2 до точки 1 отрицательна и записывается аналогично:

$$A_{21} = \int_{V_2}^{V_1} p(V) dV \quad (3.5.2)$$

энергии тела. Устройства, предназначенные для получения работы за счет тепловой энергии, называются *тепловыми машинами*.

До появления закона о возрастании энтропии была надежда изобрести машину, которая бы отбирала тепловую энергию от окружающей среды и всю ее превращала в работу. Эта идея о создании такой машины равносильна осуществлению *вечно двигателя второго рода* – осуществлению процесса прямого превращения тепла в работу. Такой процесс был бы аналогичен процессу передачи тепла от холодного тела к горячему без затрат внешней работы. Первое начало, отражающее закон сохранения энергии, не ограничивает процессы, выражающие перевод тепла в работу и обратно. Однако, с микроскопической (статистической) точки зрения перенос тепла от холодного тела к более горячему сопровождается уменьшением энтропии, так как уменьшается молекулярный беспорядок. Это означает, что система самопроизвольно перешла бы из более вероятного состояния в менее вероятное. Такие процессы запрещены вторым началом термодинамики. На основании закона о возрастании энтропии тепло всегда переходит от более горячего тела к холодному. Запрет на превращение тепла в работу, налагаемый вторым началом и законом возрастания энтропии, относится к замкнутой системе, состоящей из находящихся в непрерывном контакте тел с различной температурой.

Вопрос о создании эффективной тепловой машины впервые решил французский ученый Н.Л.С. Карно. В работе «Рассуждение о движущей силе огня», опубликованной в 1824, он проанализировал работу идеальной тепловой машины (цикл Карно) и определил коэффициент ее полезного действия. Карно доказал, что даже в идеальных условиях не может быть такой периодически действующей машины, которая, получая теплоту от нагревателя (более горячего тела), полностью превращала бы ее в механическую работу. Обязательным условием в данном случае является передача части этой теплоты холодильнику (более холодному телу).

Итак, Карно разработал принципиальную схему тепловой машины и получил максимально возможный коэффициент полезного действия. Идея состояла в том, чтобы между горячим и холодным телом поместить разъединяющее их *третье тело*. Тогда за счет компенсирующих процессов в этом третьем теле можно осуществить и превращение тепла в работу и перенос тепла от холодного к горячему.

Рассмотрим кратко принципиальную схему тепловой машины, которая изображена на рисунке 5.2. Пусть имеется горячее тело – *нагреватель*, а также холодное тело – *холодильник*, и третье тело – *рабочее тело*. Температура нагревателя больше температуры холодильника $T_1 > T_2$. В рабочем теле за счет процессов, происходящих в нем, часть тепла Q_1 , взятого у нагревателя, превращается в работу A , а остаток Q_2 отдается холодильнику. При этом получаемая работа равна:

$$A = Q_1 - Q_2 \quad (3.5.7)$$

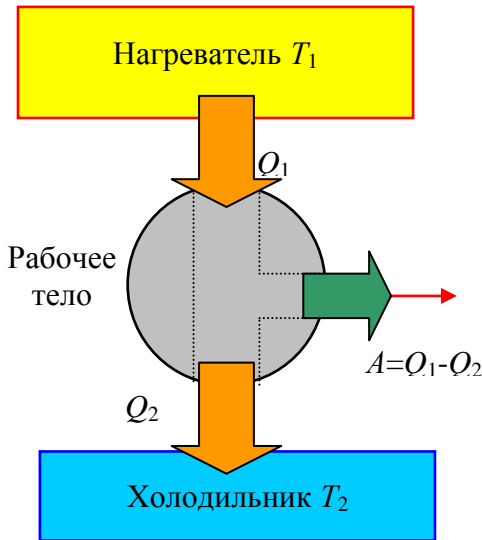


Рис. 5.2.

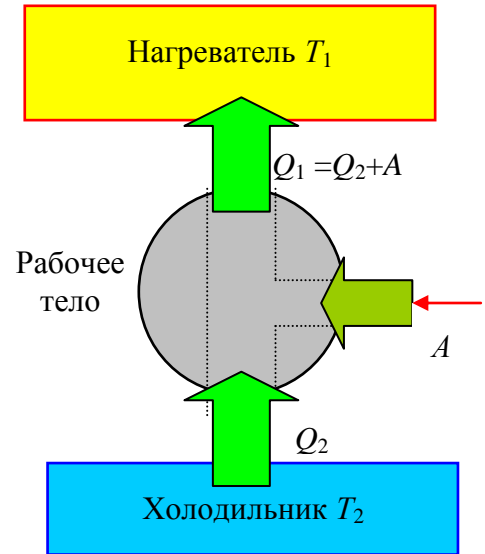


Рис. 5.3.

Примерно в той же схеме можно рассмотреть *холодильную машину*, предназначенную для охлаждения тела (принципиальная схема холодильника). Здесь процессы (см рис. 5.3) идут в обратном порядке: за счет совершения работы A некоторое количество тепла Q_2 отнимается у холодильника и передается нагревателю вместе с работой:

$$Q_1 = Q_2 + A \quad (3.5.8)$$

Основной вопрос при создании тепловой машины: какие процессы лучше выбрать для получения максимальной работы в тепловой машине? Рассмотрим переход тела из одного состояния в другое для обратимого и необратимого процесса. Для обратимого процесса имеем:

$$dQ = TdS = dE + dA_{обр} \quad (3.5.9)$$

Для необратимого процесса имеем:

$$dQ_n = dE + dA_n. \quad (3.5.10)$$

Вычитая из первого уравнения (3.5.9) второе (3.5.10) и учитывая неравенство Р. Клаузиуса $dQ \leq TdS$, получаем следующее:

$$TdS - dQ_n = dA_{обр} - dA_n \geq 0 \quad (3.5.11)$$

Итак, $dA_{обр} \geq dA_n$, максимальная работа получается при обратимом переходе рабочего тела из одного равновесного состояния в другое.

Чтобы в работе тепловой машины природа вспомогательного рабочего тела не была существенна, она должна выполнять *круговой процесс*, в результате которого тело переходит в начальное состояние. При этом внутренняя энергия не изменяется. Это и есть *цикл*.

Обычно в качестве рабочего тела рассматривают идеальный газ, помещенный в цилиндрический сосуд с поршнем.

3.5.3. Цикл Карно.

Рассмотрим в качестве рабочего тела идеальный газ, помещенный в цилиндрический сосуд с поршнем. Очень важным с точки зрения определения наших возможностей по превращению тепла в механическую работу является *цикл Карно*, состоящий из 2-х адиабат и 2-х изотерм. Этот цикл определяет предел наших возможностей в эффективности получения работы.

Итак, рассмотрим 4 процесса-этапа цикла Карно (рис. 5.4).

1). На первом фрагменте рис. 5.4. показано изотермическое расширение газа (рабочего тела), которое происходит от объема V_1 до объема V_2 при контакте с нагревателем при температуре T_1 . При этом газ получает энергию от нагревателя dQ_1 и превращает ее в работу dA :

$$dQ_1 = dE_1 = T_1 dS = dA \quad (3.5.12)$$

2). На втором этапе рабочее тело теплоизолируется (второй фрагмент на рис. 5.4) и происходит его расширение по адиабате ($dQ = 0$) от объема V_2 до объема V_3 . В процессе расширения газ тратит свою внутреннюю энергию на работу по расширению, при этом его температура падает $T_1 \rightarrow T_2$.

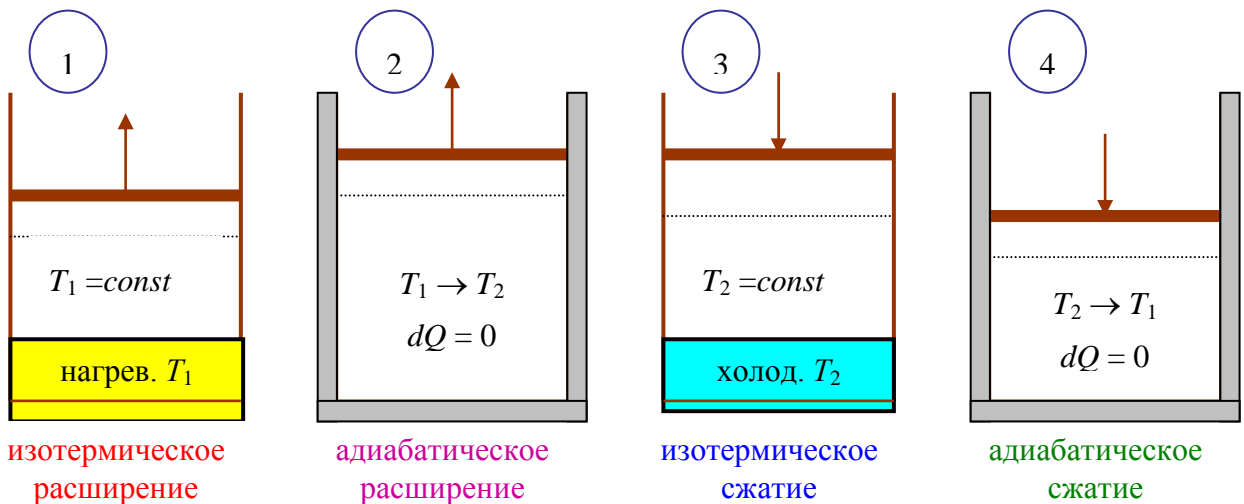


Рис. 5.4.

3). На третьем этапе рабочее тело приводится в контакт с холодильником при температуре T_2 . Происходит изотермическое сжатие от объема V_3 до объема V_4 . При этом чтобы газ при этом не нагревался, лишнюю энергию (тепло) он отдает холодильнику:

$$-dE_2 = -dQ_2 = -T_2 dS \quad (3.5.13)$$

4). На четвертом этапе рабочее тело снова теплоизолируют, происходит адиабатическое сжатие от объема V_4 до начального объема V_1 , при этом за счет работы, совершаемой поршнем, газ нагревается до начальной температуры $T_2 \rightarrow T_1$.

Итак, совершается круговой процесс – цикл Карно, при котором изменения внутренней энергии и энтропии равны нулю: $\Delta E = 0$, $\Delta S = 0$ и это позволяет рабочее тело вообще не рассматривать, поскольку за полный цикл с ним ничего не произошло. Нас интересует полученная работа при данных параметрах нагревателя и холодильника, а также *коэффициент полезного действия* (кпд), который определяется как отношение полученной работы к полученному от нагревателя (затраченному) теплу ΔQ_1 :

$$\eta = \frac{A}{\Delta Q_1} \quad (3.5.14)$$

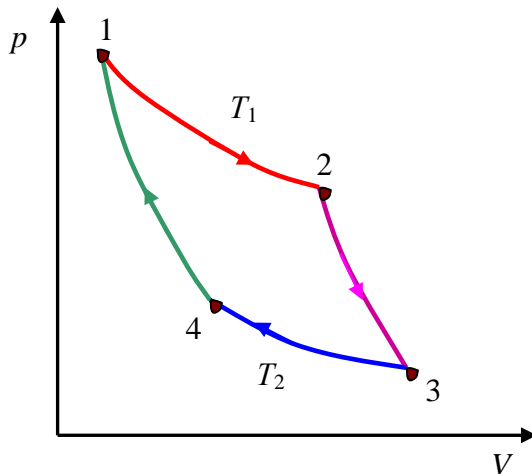


Рис. 5.5.

В координатах p и V цикл Карно изображен на рисунке 5.5, где каждый этап приведен в соответствие (и по цвету) с этапами на рис. 5.4. Можно вычислить работу и переданное (отданное) тепло на каждом этапе и затем определить кпд. На изотермическом участке 1-2 рабочее тело получает тепло:

$$\Delta Q_1 = \int_1^2 p dV = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (3.5.15)$$

На участке 3-4 рабочее тело отдает тепло

$$\Delta Q_2 = \int_3^4 p dV = \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \quad (3.5.16)$$

На участках 2-3 и 4-1, тепло не принимается и не отдается. Однако с помощью этих участков – адиабат, – можно получить связь между промежуточными объемами:

$$\begin{aligned} T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_2 V_4^{\gamma-1} &= T_1 V_1^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (3.5.17)$$

Из этих соотношений (3.5.17) нетрудно получить соотношение для объемов:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (3.5.18)$$

В итоге, пользуясь (3.5.15)- (3.5.16) и (3.5.18), получаем коэффициент полезного действия – *кпд цикла Карно*:

$$\eta = \frac{A}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.5.19)$$

Видно, что коэффициент полезного действия цикла Карно определяется только температурами нагревателя T_1 и холодильника T_2 , и не зависит от свойств рабочего тела.

Приведем также другой вывод кпд цикла Карно. Часто для вычисления получаемой работы в цикле Карно удобнее пользоваться изображением цикла в координатах температуры T и энтропии S , где он представляет собой прямоугольник (рис. 5.6).

Итак, по соотношениям (3.5.12) и (3.5.13) полученное тепло от нагревателя (изотермический процесс расширения на участке 1-2 рис.5.5) равно:

$$\Delta E_1 = \Delta Q_1 = T_1 \Delta S_1 = T_1 (S_2 - S_1).$$

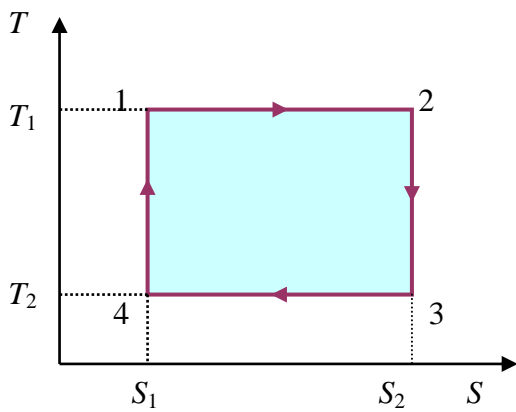


Рис. 5.6.

Тепло, отданное холодильнику (участок 3-4 на рис. 5.6), соответственно равно:

$$\Delta E_2 = \Delta Q_2 = T_2 \Delta S_2 = T_2 (S_1 - S_2).$$

На участках 2-3 и 4-1 тепло не принимается и не отдается. Так как процессы обратимые, то суммарная энтропия нагревателя и холодильника постоянна:

$$S_1 + S_2 = \text{const} \quad \text{и} \quad \Delta S_1 = -\Delta S_2,$$

что, вообще говоря, видно непосредственно из графика цикла Карно на рис. 5.6. Производимая газом (рабочим телом) работа определяется балансом теплоты:

$$A = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = T_1 \Delta S_1 + T_2 \Delta S_2 = (T_1 - T_2) \frac{\Delta Q_1}{T_1} \quad (3.5.20)$$

Откуда получаем *кпд цикла Карно*:

$$\eta = \frac{A}{\Delta Q_1} = \frac{A}{\Delta E_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.5.21)$$

Отметим важность цикла Карно. Согласно *теореме Карно* кпд этого цикла – *есть максимально возможный коэффициент полезного действия среди всех круговых циклов с данными нагревателем и холодильником*. Он определяется только их температурами. Циклом Карно часто пользуются в термодинамике для выводов многих соотношений и теорем.

Примечание 1. Никола Леонард Сади Карно, французский физик и инженер, 1796-1832

3.6. Термодинамическое равновесие и термодинамические функции.

В этом параграфе рассматриваются функции состояний системы – *термодинамические функции*, минимальные значения которых определяют равновесные состояния системы. Всякая неравновесная замкнутая система стремится к состоянию равновесия, поскольку последнее является наиболее вероятным состоянием. Переходы от неравновесных состояний к равновесным могут проходить при сохранении определенных параметров системы (температуры, энтропии, объема, давления).

3.6.1. Внутренняя энергия.

В замкнутой системе, в которой отсутствует тепловое и механическое взаимодействие с окружающими телами и средой, все протекающие процессы регулируются внутренней энергией системы: $E = E(S, V)$. Полное изменение внутренней энергии, как мы рассматривали ранее в §3.1, равно:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV, \quad (3.6.1)$$

где частные производные от внутренней энергии связаны с параметрами системы (см например, формулы (3.1.10)):

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (3.6.2)$$

Для неравновесных (необратимых) процессов, происходящих в подсистеме в замкнутой системе и ведущих к равновесию, выполняется неравенство Клаузиуса (см (3.2.13)):

$$dQ \leq TdS. \quad (3.6.3)$$

Оно означает, что в неравновесной замкнутой системе идут такие процессы, для которых с течением времени t выполняется соотношение:

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dQ}{dt} \geq 0. \quad (3.6.4)$$

где dS/dt и dQ/dt производные по времени t . Воспользуемся первым началом термодинамики

$$dQ = dE + dA = dE + pdV$$

и подставим это выражение в (3.6.4). Тогда имеем:

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dE}{dt} - p \frac{dV}{dt} \geq 0 \quad (3.6.5)$$

Если в необратимых процессах энтропия и объем сохраняются во времени, то есть $S = const$, $V = const$, то из выражения (3.6.5) следует неравенство: $dE/dt \leq 0$. Иначе говоря, при постоянных значениях S и V в системе могут

идти самопроизвольные процессы только с уменьшением внутренней энергии тела E . Равновесное состояние тела достигается при минимальном значении внутренней энергии:

$$E(S, V) = \min_{\text{при } S = \text{const}, V = \text{const}} \quad (3.6.6)$$

Итак, *критерий устойчивости для системы с постоянными объемом и энтропией V и S : – есть минимум внутренней энергии.*

3.6.2. Энтальпия.

Если рассматривать другие термодинамические процессы, в которых постоянные не V и S , а другие параметры, то установление равновесия в теле будет определяться уже не внутренней энергией, а другими термодинамическими функциями. Все подобные термодинамические функции – *функции состояния*.

Рассмотрим изобарический процесс $p = \text{const}$, тогда первое начало термодинамики можно записать в виде:

$$dQ = dE + pdV = d(E + pV) \quad (3.6.7)$$

Введем *тепловую функцию* или *энтальпию*:

$$W \equiv E + pV. \quad (3.6.8)$$

Энтальпия W – такая функция состояния, приращение которой в квазистатическом процессе при постоянном давлении равно количеству тепла Q , полученному системой.

Рассмотрим другой, произвольный процесс. В произвольном процессе приращение энтальпии определяется дифференциалом от (3.6.8):

$$dW = dE + pdV + Vdp. \quad (3.6.9)$$

Выражая из основного термодинамического тождества изменение внутренней энергии

$$dE = TdS - pdV,$$

и подставляя его в (3.6.9), получаем, что малое изменение энтальпии определяется изменением энтропии dS при постоянном давлении и изменением давления dp при постоянной энтропии S :

$$dW = TdS + Vdp \quad (3.6.10)$$

Иначе говоря, энтальпия является функцией энтропии S и давления p : $W = W(S, p)$. Тогда для приращения энтальпии имеем:

$$dW = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_S dp \quad (3.6.11)$$

Сравнивая (3.6.10) и (3.6.11), получаем параметры системы, выраженные через частные производные от энтальпии:

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_S \quad (3.6.12)$$

В замкнутой неравновесной системе при постоянных значениях S и p самопроизвольно текут процессы, приближающие систему к равновесию. Для них имеется условие Клаузиуса $dQ \leq TdS$. Тогда воспользовавшись (3.6.9), что $dE = dW - pdV - Vdp$, и неравенством (3.6.5)

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dE}{dt} - p \frac{dV}{dt} \geq 0,$$

получаем следующее неравенство:

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dW}{dt} + V \frac{dp}{dt} \geq 0 \quad (3.6.13)$$

Если в необратимых процессах $S = const$ и $p = const$, то приходим к условию, что $dW/dt \leq 0$. Таким образом, в неравновесной системе при постоянной энтропии S и постоянном давлении p протекают только процессы, сопровождающиеся уменьшением энтальпии W .

Равновесное состояние тела – это минимальное значение энтальпии при всех изменениях S и p :

$$W(S, p) = \min \quad (3.6.14)$$

при $S = const, \quad p = const$

Это критерий устойчивости для системы с постоянной энтропией S и постоянным давлением p .

3.6.3. Свободная энергия.

Рассмотрим равновесный изотермический процесс ($T = const$). Работа над телом в этом случае равна

$$dA' = -dA = -pdV = dE - TdS = d(E - TS). \quad (3.6.15)$$

Величина, изменение которой при изотермическом процессе равно работе dA' , произведенной над телом, называется *свободной энергией*:

$$F = E - TS. \quad (3.6.16)$$

Или иначе: *свободная энергия* есть функция состояния системы, убыль которой в квазистатическом процессе при постоянной температуре T , дает работу, произведенную системой.

Для любого другого квазистатического процесса приращения свободной энергии имеет вид

$$dF = dE - TdS - SdT. \quad (3.6.17)$$

Подставляя сюда внутреннюю энергию из термодинамического тождества $dE = TdS - pdV$, получаем, что малое изменение свободной энергии связано либо с малым изменением объема dV , либо с изменением температуры dT :

$$dF = -pdV - SdT \quad (3.6.18)$$

Таким образом, свободная энергия есть функция объема и температуры: $F = F(V, T)$. Малое изменение и параметры p и S можно записать также через частные производные в виде:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \quad (3.6.19)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (3.6.20)$$

Для неравновесного процесса при постоянных значениях T и V , выражая приращение внутренней энергии из приращения свободной энергии $dE = dF + TdS + SdT$ и пользуясь неравенством Клаузиуса (3.6.4)

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dE}{dt} - p \frac{dV}{dt} \geq 0,$$

получаем следующее неравенство, включающее свободную энергию:

$$\frac{dF}{dt} + S \frac{dT}{dt} + p \frac{dV}{dt} \leq 0 \quad (3.6.21)$$

Если в необратимых процессах $T = const$ и $V = const$, то имеем: $dF/dt \leq 0$. Это неравенство означает, что приближающие тело к равновесию необратимые процессы при постоянных температуре и объеме сопровождаются уменьшением свободной энергии.

В равновесии свободная энергия минимальна по отношению к любым изменениям T и V :

$$F(V, T) = \min \quad (3.6.22)$$

при $V = const, T = const$

Это соотношение представляет собой *критерий устойчивости для системы с постоянным объемом V и температурой T* .

3.6.4. Термодинамический потенциал.

Рассмотрим равновесный изобарический процесс $p = const$. Для него работа тела равна:

$$dA = pdV = d(pV) \quad (3.6.23)$$

В общем случае можно выразить $pdV = d(pV) - Vdp$ и подставить в свободную энергию (3.6.18):

$$dF = -SdT - d(pV) + Vdp$$

или иначе имеем:

$$d(F + pV) = -SdT + Vdp \quad (3.6.24)$$

Введем новую функцию состояния – *термодинамический потенциал*:

$$G = F + pV, \quad (3.6.25)$$

которая определяет работу, совершаемую при постоянном давлении. Из (3.6.24) следует, что термодинамический потенциал – функция температуры и давления: $G = G(T, p)$, т.е. его приращение определяется:

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT \quad (3.6.26)$$

Откуда путем сравнения получаем следующие выражения для параметров системы:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (3.6.27)$$

Для неравновесного процесса с постоянным давлением p и постоянной температурой T , происходят такие изменения, при которых, исходя из неравенства (3.6.5), выполняется следующее соотношение:

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dE}{dt} - \frac{pdV}{dt} = \frac{d}{dt}(TS - E - pV) \geq 0$$

Переписывая иначе, имеем:

$$\frac{d}{dt}(E + pV - TS) \leq 0 \quad (3.6.28)$$

Или записывая через термодинамический потенциал, при постоянных значениях $p = const$ и $T = const$ получаем: $dG/dt \leq 0$. Это неравенство означает, что приближающие тело к равновесию необратимые процессы при $p = const$ и $T = const$ сопровождаются убыванием термодинамического потенциала G .

В равновесии термодинамический потенциал минимален по отношению к любым изменениям p и T :

$$G(p, T) = \min$$

$$\text{при } p = const, \quad T = const \quad (3.6.29)$$

Это соотношение представляет собой *критерий устойчивости для системы с постоянным давлением p и температурой T* .

3.6.5. Общие выводы и формулы.

Широко известен принцип Ле-Шателье – Брауна: устойчивость состояния обеспечивается тем, что при выводе системы из состояния равновесия в ней возникают факторы, стремящиеся вернуть ее в состояние равновесия. В термодинамике принцип Ле-Шателье звучит следующим

образом: если на систему, находящуюся в устойчивом термодинамическом равновесии, воздействуют внешние факторы, стремящиеся вывести ее из этого состояния, то в системе возникают процессы, стремящиеся уничтожить изменения, вызываемые внешними воздействиями. Принцип Ле-Шателье – Брауна не является столь всеобъемлющим, как второе начало термодинамики. В частности, он не позволяет высказывать никаких количественных заключений о поведении системы при выведении ее из положения равновесия. Однако, неопределенность можно устранить и получить точные математические формулы, выражающие принцип Ле-Шателье – Брауна, если к рассматриваемой проблеме привлечь критерии устойчивости термодинамического равновесия, рассмотренные выше в этом параграфе.

При рассмотрении разнообразных тепловых процессов в телах следует выбирать для каждого процесса свою термодинамическую функцию. Перечислим некоторые примеры применения термодинамических функций, которые более подробно рассмотрим в курсе ниже.

1. Теплоемкость при постоянном давлении $p = const$ определяется энтальпией W . Далее при рассмотрении неидеального газа мы воспользуемся энтальпией $W = W(S, p)$ при рассмотрении стационарного процесса Джоуля-Томсона.
2. При рассмотрении тепловых процессов в твердых телах (где можно считать, что $V = const$) удобно пользоваться свободной энергией $F = F(V, T)$.
3. В дальнейшем рассмотрим равновесие газовой и жидкой фаз, которое существует в соответствии с изотермами Ван дер Ваальса при постоянном давлении p и постоянной температуре T . Условие равновесия фаз записывается через термодинамический потенциал $G = G(T, p)$.

Итак, приведем основные результаты этого параграфа о термодинамических функциях и об устойчивости систем.

- А). Состояние адиабатически изолированной системы устойчиво при максимальной энтропии системы.
- Б). Состояние с постоянным объемом и постоянной энтропией устойчиво при минимуме внутренней энергии системы.
- В). Состояние с постоянным давлением и постоянной энтропией устойчиво при минимуме энтальпии системы.
- Г). Состояние с постоянным объемом и постоянной температурой устойчиво при минимуме свободной энергии системы.
- Д). Состояние с постоянной температурой и постоянным давлением устойчиво при минимуме термодинамического потенциала системы.

В заключении этого параграфа приведем сводку основных формул.

$$\begin{aligned}
S &= S(E, V), & dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV \\
E &= E(S, V), & dE &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV \\
W &= W(S, p) = E + pV, & dW &= \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_S dp \\
F &= F(T, V) = E - TS, & dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \\
G &= G(T, p) = F + pV, & dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp
\end{aligned} \tag{3.6.30}$$

Связь параметров состояния и частных производных:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V, & \frac{p}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \\
T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V, & p &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \\
T &= \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_p, & V &= \left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_S \\
S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, & p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\
S &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, & V &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T
\end{aligned} \tag{3.6.31}$$

Уравнения (3.6.31) являются уравнениями состояния системы, которые записаны в различных термодинамических переменных.

Из этих уравнений можно получить и другие соотношения между функциями. В частности, используя (3.6.30) и (3.6.31), получаем уравнения Гиббса - Гельмгольца:

$$\begin{aligned}
E &= F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\
W &= G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p
\end{aligned} \tag{3.6.32}$$

В зависимости от рассматриваемого процесса применяются те или иные соотношения для описания термодинамических свойств равновесных состояний. В дальнейшем мы рассмотрим ряд конкретных примеров их использования.

3.7. Связь распределения Гиббса со свободной энергией. Уравнение состояния.

3.7.1. Свободная энергия и распределение Гиббса.

Уравнения (3.6.31), полученные в предыдущем параграфе, являются уравнениями состояния системы, которые записаны через частные производные различных термодинамических функций. Нахождение

уравнений состояния равновесных тел, то есть установление связи между параметрами P, V, T , является важной задачей статистической термодинамики. Эти уравнения для определения равновесных параметров можно записать через любую из определенных выше термодинамических функций.

Например, запишем уравнение состояния через свободную энергию $F = F(T, V)$ (см формулы (3.6.30) и (3.6.31)):

$$F = E - TS \quad (3.7.1)$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (3.7.2)$$

Здесь последние формулы (3.7.2) фактически определяют уравнения состояния через свободную энергию. Для того, чтобы воспользоваться уравнениями (3.7.2), найдем связь между свободной энергией F и распределением Гиббса, которое дает вероятность, что система имеет энергию в интервале от E до $E + dE$.

Энтропия определяется (см §1.8, формула (1.8.9)) соотношением:

$$S = \ln \Delta\Omega(E) = \ln \alpha + \ln \Delta\Gamma_E, \quad (3.7.3)$$

где $\Delta\Gamma_E$ определяет область фазового пространства, где система со средней энергией $\langle E \rangle$ проводит подавляющую часть времени, а размерный коэффициент α в рамках классической физики остается неизвестным. Воспользуемся также нормировкой функции распределения (см формулы (1.8.8)-(1.8.10)) и выразим разрешенную часть фазового пространства через функцию распределения:

$$\Delta\Gamma_E = 1/\rho(\langle E \rangle).$$

Тогда (3.7.3) запишем в виде:

$$S = \ln \alpha - \ln \rho(\langle E \rangle) \quad (3.7.4)$$

Теперь мы знаем, что функция распределения – это микрораспределение Гиббса $\rho(E) = A \exp(-E/T)$. Это соотношение справедливо для любой энергии, поэтому его можно также записать и для средней энергии:

$$\rho(\langle E \rangle) = A \exp\left(-\frac{\langle E \rangle}{T}\right)$$

и, следовательно, логарифмируя, получаем:

$$\ln \rho(\langle E \rangle) = \ln A - \frac{\langle E \rangle}{T}.$$

Подставим последнее выражение в энтропию (3.7.4)

$$S = -\ln \frac{A}{\alpha} + \frac{\langle E \rangle}{T},$$

а затем выражаем логарифмический член:

$$\ln \frac{A}{\alpha} = \frac{\langle E \rangle - TS}{T} \quad (3.7.5)$$

Здесь всюду средняя энергия – это внутренняя энергия тела, поэтому знак усреднения можно опустить и ввести свободную энергию (3.7.1). Тогда получаем следующее выражение для нормировочной константы A в распределении Гиббса:

$$A = \alpha \cdot e^{\frac{F}{T}} \quad (3.7.6)$$

Таким образом, показано, что нормировочная константа A в распределении Гиббса связана со свободной энергией тела F . Подставляя (3.7.6) в распределение Гиббса, получаем микрораспределение в виде:

$$\rho(E) = \alpha \exp\left(\frac{F - E}{T}\right) \quad (3.7.7)$$

Поскольку $F = F(T, V)$ и не зависит от скоростей и координат, то условие нормировки запишется в виде:

$$\int \rho(E) d\Gamma = \alpha e^{\frac{F}{T}} \int e^{-\frac{E}{T}} d\Gamma = 1 \quad (3.7.8)$$

Или логарифмируя (3.7.8), получаем:

$$F = -T \ln \left(\int e^{-\frac{E}{T}} \alpha d\Gamma \right) \quad (3.7.9)$$

Интеграл берется по всем координатам фазового пространства $d\Gamma = d\Gamma_p d\Gamma_q$. Этим соотношением устанавливается связь статистических характеристик тела с термодинамической величиной – свободной энергией F .

3.7.2. Уравнение состояния идеального газа.

Полученное выражение (3.7.9) для свободной энергии удобно использовать для получения уравнения состояния идеального газа. Для определенности воспользуемся также одним из уравнений состояния (3.7.2), записанным в виде:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (3.7.10)$$

В идеальном газе нет потенциальной энергии взаимодействия между молекулами. Полная энергия идеального газа состоит из кинетических энергий теплового движения атомов или молекул системы $E = K$, которая не зависит от координат. Это существенно упрощает выражение для свободной энергии (3.7.9): интеграл по фазовому пространству $d\Gamma = d\Gamma_p d\Gamma_q$ разделяется

на произведение двух интегралов по импульсам и координатам, причем в последний не входит экспоненциальный множитель:

$$F = -T \ln \left(\int e^{-\frac{K}{T}} \alpha d\Gamma_p \int d\Gamma_q \right) \quad (3.7.11)$$

Если газ состоит из N молекул, то интегрирование по пространственным переменным дает N объемов:

$$\int d\Gamma_q = \int d\Gamma_r = \left(\int_V dx dy dz \right)^N = \left(\int_V dV \right)^N = V^N. \quad (3.7.12)$$

Подставляя выражение (3.7.12) в F , получаем:

$$F = -T \ln \left[V^N \left(\int e^{-\frac{K}{T}} \alpha d\Gamma_p \right) \right] = -NT \ln V + f(T) \quad (3.7.13)$$

Здесь введенная функция

$$f(T) \equiv T \ln \left(\int \alpha \exp \left(-\frac{K}{T} \right) d\Gamma_p \right)$$

не зависит от объема (координат) тела, поэтому при дифференцировании по объему системы при постоянной температуре ее вклад равен нулю. Тогда при подстановке (3.7.13) в уравнение состояния (3.7.10) получаем:

$$p = TN \frac{1}{V} + 0 = NkT_k \frac{1}{V} = \nu N_A k \frac{T_k}{V} = \nu R \frac{T_k}{V} \quad (3.7.14)$$

Здесь мы, как и ранее, воспользовались определением газовой постоянной $R = N_A k$ и ввели число молей системы $\nu = N/N_A$.

Таким образом, из статистических представлений получаем уравнение состояния идеального газа – уравнение Клапейрона:

$$pV = \nu RT_k \quad (3.7.15)$$

Или, вводя концентрацию молекул системы $n = N/V$, другую известную формулу для состояния идеального газа:

$$p = nkT_k \quad (3.7.16)$$

Итак, используя связь термодинамических функций со статистическим распределением Гиббса, можно получить уравнения состояния газа. Для идеального газа это можно сделать достаточно просто, как это видно из предыдущего рассмотрения. Для взаимодействующего газа уравнение равновесного состояния получить весьма сложно.

Для идеального одноатомного газа уравнение состояния (3.7.16) можно записать через среднюю кинетическую энергию атома $\langle K \rangle = \frac{3}{2} kT_k$. Тогда получаем:

$$p = nkT_k = \frac{2}{3}n\langle K \rangle = \frac{2}{3}n\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle \quad (3.7.17)$$

Это и есть *основное уравнение кинетической теории газов*.

Примечание 1. Давление (3.7.16) также легко получить, используя формулу для определения числа столкновений о единицу поверхности в единицу времени $\mathbf{V} = n\langle v \rangle/4$, где $\langle v \rangle = \sqrt{8kT_k/\pi m}$ – средняя скорость молекул. Тогда давление определяется как суммарный импульс ΔP , переданный единице площади в единицу времени $p = \Delta P/\Delta t \Delta S = nkT_k$.

Примечание 2. Зная свободную энергию можно получить и другие термодинамические функции, например, термодинамический потенциал: $G = F + pV$, внутреннюю энергию $E = F + TS$, тепловую функцию $W = E + pV$.
