

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физический факультет
Кафедра общей физики

А. Б. Докторов, А. И. Бурштейн

ТЕРМОДИНАМИКА

КУРС ЛЕКЦИЙ

Новосибирск
2003

УДК 536.7

ББК В 317 я–73–1+В 365 я–73–1

Д 63 Докторов А. Б., Бурштейн А. И. Термодинамика: Курс лекций / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2003. 82 с.

В курсе лекций излагаются основы классической равновесной термодинамики в основном на примере газовых систем. Особенностью курса является сочетание ясных физических представлений с достаточно последовательным математическим описанием. Это позволяет распространить рассмотренные на примере газов общие термодинамические методы на широкий класс равновесных многочастичных систем (диэлектрики и магнетики, равновесное излучение, двух- и многофазные системы).

Учебное пособие может использоваться преподавателями и студентами вузов.

Печатается по решению кафедры общей физики.

Рецензент

д-р физ.-мат. наук С. С. Кацнельсон

© Интернет версия подготовлена для сервера Физического факультета НГУ
<http://www.phys.nsu.ru>

© Новосибирский государственный университет, 2003

© А. Б. Докторов, А. И. Бурштейн, 2003

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Сведения из математики.....	4
Функции одной переменной $y = y(x)$	4
Функции двух переменных: $z = z(x, y)$	4
Функции трёх переменных $w = w(x, y, z)$	8
2. Первое начало термодинамики	10
Уравнение состояния и равновесный термодинамический процесс	10
Теплота.....	11
Работа	14
Внутренняя энергия	15
Обратимые и необратимые процессы	16
Термодинамика идеального газа.....	18
3. Второе начало термодинамики	22
Цикл Карно	22
Энтропия.....	24
Принципы термодинамики.....	28
Открытые процессы	31
Тепловые насосы.....	33
Метод циклов	33
4. Термодинамика произвольных систем.....	36
Калорическое уравнение состояния	36
Термодинамические коэффициенты	38
Термодинамические функции и потенциалы	41
5. Третье начало термодинамики.....	45
6. Охлаждение газов	48
Процесс Гей-Люссака (Джоуля)	48
Процесс Джоуля–Томсона	48
Кривая инверсии	50
Температура Бойля и температура инверсии	53
7. Термодинамика различных систем.....	57
Равновесное тепловое излучение.....	57
Поверхностное натяжение.....	59
Диэлектрики и магнетики.....	61
8. Системы с переменным числом частиц	66
Рост энтропии в процессах смешивания.....	66
Открытые системы.....	70
9. Фазовые переходы	73
Фазовое равновесие в двухфазной системе	73
Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса	77
Фазовые переходы второго рода	81

1. Сведения из математики

Функции одной переменной $y = y(x)$

Величина $dy = y'(x)\Delta x \equiv y'(x)dx$ есть дифференциал, т. е. линейная часть приращения $\Delta y = dy + o(dy)$. Имеем $y'(x) = \frac{dy}{dx}$, т. е. производная – обычное отношение величин dy и dx . Для обратной функции $x'(y) = \frac{dx}{dy} = 1 / \frac{dy}{dx} = 1 / y'(x)$. Элемент «длины» в y -координатах $dl_y = |dy|$ преобразуется через элемент «длины» $dl_x = |dx|$ как $dl_y = |I| dl_x$, где

$$I = y'(x) \quad (1)$$

Функции двух переменных: $z = z(x, y)$

Величины $\frac{\partial z}{\partial x}$ и $\frac{\partial z}{\partial y}$ есть частные производные, берущиеся как от функций одной переменной по каждому из аргументов. В термодинамике приняты обозначения $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ и $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$, указывающие на вторую переменную. Это связано с тем, что величиной z обозначается в правой части не определенная функция, как в математике, а определенная физическая величина, которая может быть функцией различных переменных. Полученные производные являются функциями x и y , таким образом, возможно дальнейшее дифференцирование, например,

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)_y, \quad \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}\right)_x, \quad \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}, \quad \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}, \quad (2)$$

причем в смешанных производных автоматически известны обе переменные и индекс переменной опускается. Имеем

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}, \quad (3)$$

Заметим, что частные производные не следует понимать, в отличие от функций одной переменной, как дробь. Имеем для дифференциала:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (4)$$

Для дифференцируемости необходимо, но недостаточно наличие частных производных, хотя в физических приложениях понятие дифференцируемости и наличия частных производных совпадают. Что касается общего выражения вида

$$\delta z = A(x, y)dx + B(x, y)dy, \quad (5)$$

то оно ввиду соотношения (3) есть полный дифференциал некоторой функции $z = z(x, y)$, тогда и только тогда, когда

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x} \right)_y. \quad (6)$$

Только в этом случае можно говорить о существовании определенной функции двух переменных с дифференциалом (5). Именно поэтому в общем случае введена величина δz , совпадающая с величиной dz только в условиях (6). Нахождение функции $z = z(x, y)$ в условиях (6) проводится следующим образом:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = A(x, y) \Rightarrow z(x, y) = \int_{x_0}^x A(x, y)dx + C(y), \quad (7)$$

где $C(y)$ – произвольная функция y , а x_0 – некоторое значение x . Далее из равенства (7) с учетом равенства (6) получим

$$\begin{aligned} B(x, y) &= \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = \int_{x_0}^x \frac{\partial A(x, y)}{\partial y} dx + \frac{dC(y)}{dy} = \int_{x_0}^x \frac{\partial B(x, y)}{\partial x} dx + \frac{dC(y)}{dy} = \\ &= B(x, y) - B(x_0, y) + \frac{dC(y)}{dy}. \end{aligned} \quad (8)$$

Имеем $\frac{dC(y)}{dy} = B(x_0, y)$, или $C(y) = \int_{y_0}^y B(x_0, y)dy + \text{const}$, или

$$z(x, y) = \int_{x_0}^x A(x, y) dx + \int_{y_0}^y B(x_0, y) dy + z(x_0, y_0). \quad (9)$$

Если исходить из определения частной производной по y , то, аналогично,

$$z(x, y) = \int_{x_0}^x A(x, y_0) dx + \int_{y_0}^y B(x, y) dy + z(x_0, y_0), \quad (10)$$

причем в условиях (6) эти формулы эквивалентны. В плоскости аргументов (x, y) формулам (9) и (10) соответствуют пути интегрирования 1 и 2 (рис. 1).

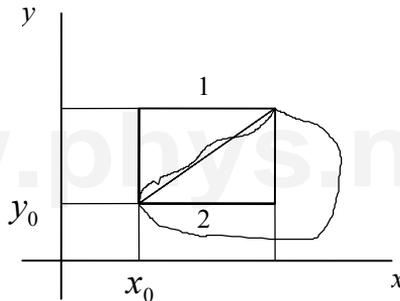


Рис. 1. Пути интегрирования в плоскости (x, y)

Разумеется, можно выбрать любой путь, соединяющий точки (x_0, y_0) и (x, y) , так что

$$z(x, y) = \int_L dz + z(x_0, y_0), \quad (11)$$

где интеграл берется по любому пути L , соединяющему эти точки. При интегрировании по замкнутому контуру из выражения (11) получим

$$\oint dz = 0. \quad (12)$$

Пусть имеем функции $z = z(x, y)$ и $w = w(x, y)$. Они, как говорят, преобразуют точки плоскости (x, y) в точки плоскости (z, w) (рис. 2). Имеем:

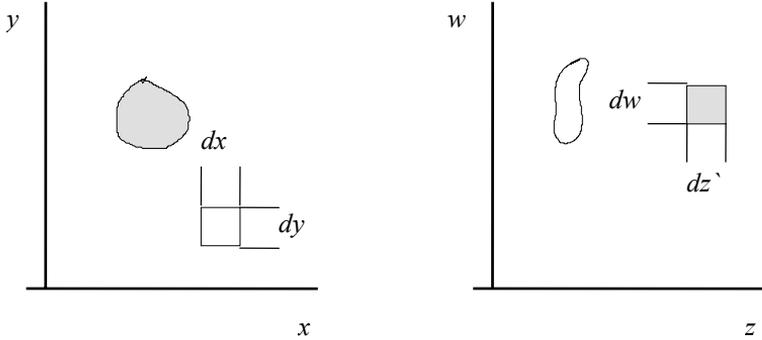


Рис. 2. Преобразование элемента площади

$$dw \cdot dz = I \cdot dy \cdot dx, \tag{13}$$

где

$$I = \frac{\partial(w, z)}{\partial(y, x)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_x & \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \end{vmatrix} \equiv \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_x & \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y \\ \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x & \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \end{vmatrix} \tag{14}$$

определитель из частных производных – якобиан. Для преобразования элемента площади $dS_{wz} = |dw \cdot dz|$ через $dS_{yx} = |dy \cdot dx|$ имеем, вместо выражения (1),

$$dS_{wz} = |I| dS_{yx}. \tag{15}$$

Из свойств определителя следует смена знака якобиана при перестановке переменных x, y или z, w . Пусть $y = y(\xi, \eta)$ и $x = x(\xi, \eta)$, т. е. $z = (x(\xi, \eta), y(\xi, \eta)) = z(\xi, \eta)$. Имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial z}{\partial \xi}\right)_\eta &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_\eta + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial \xi}\right)_\eta, \\ \left(\frac{\partial z}{\partial \eta}\right)_\xi &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)_\xi + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)_\xi. \end{aligned} \tag{16}$$

Аналогично имеем для функции $w = (x(\xi, \eta), y(\xi, \eta)) = w(\xi, \eta)$. Якобиан преобразования точек ξ, η в точки z, w с учетом правил дифференцирования (16) и свойств определителя имеет вид:

$$I = \frac{\partial(w, z)}{\partial(\eta, \xi)} = \frac{\partial(w, z)}{\partial(y, x)} \cdot \frac{\partial(y, x)}{\partial(\eta, \xi)} \equiv I_1 \cdot I_2, \quad (17)$$

т. е. равен произведению соответствующих якобианов. Видно, что *формально* якобиан можно, как и в выражении (1), рассматривать как отношение, и «сокращать» одинаковые величины в числителе и знаменателе.

Рассмотрим $z = z(x, y) = 0$. В этом случае говорят, что задана неявная функция $y = y(x)$ или $x = x(y)$. Используя выражение (4) при $dz = 0$, получим

$$\begin{aligned} y'(x) &= \frac{dy}{dx} = - \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y / \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x, \\ x'(y) &= \frac{dx}{dy} = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x / \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y, \end{aligned} \quad (18)$$

т. е. выражение производной неявной функции через частные производные функции $z = z(x, y)$.

Функции трёх переменных $w = w(x, y, z)$

Частные производные есть $\left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_{yz}$, $\left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_{xz}$, $\left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)_{xy}$, $\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right)_z$, $\left(\frac{\partial^2 w}{\partial y \partial x} \right)_z$, $\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right)_y$, $\left(\frac{\partial^2 w}{\partial z \partial x} \right)_y$ и т. д. Индексы

удерживаются, очевидно, и у вторых смешанных производных, которые равны при перестановке порядка дифференцирования. Имеем:

$$dw = \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_{yz} dx + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_{xz} dy + \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)_{xy} dz, \quad (19)$$

$$\text{и } \delta w = A(x, y, z)dx + B(x, y, z)dy + C(x, y, z)dz \quad (20)$$

является полным дифференциалом при условиях

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_{xz} = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_{yz}, \quad \left(\frac{\partial B}{\partial z}\right)_{xy} = \left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{xz}, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial z}\right)_{xy} = \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{yz}. \quad (21)$$

Нахождение функции $w = w(x, y, z)$ проводится по формулам, аналогичным формулам (9) и (10) и соответствующим интегрированию от точки (x_0, y_0, z_0) до точки (x, y, z) вдоль рёбер куба, и равносильно

$$w(x, y, z) = \int_L dw + w(x_0, y_0, z_0), \quad (22)$$

где L – любая кривая, соединяющая точки x_0, y_0, z_0 и x, y, z . Для замкнутой кривой имеет место равенство (12). Преобразование точек x, y, z в точки другого трехмерного пространства (например, (w, u, v)) проводится по формуле, аналогичной формуле (13), причем якобиан I – определитель третьего порядка. Естественным образом обобщаются формулы (16) и (17).

Рассмотрим равенство $w(x, y, z) = 0$, что задаёт, например, неявную функцию $z = z(x, y)$. Рассматривая выражение (19) при $dw = 0$ и поочередно фиксируя x и y , получим выражения для частных производных от неявной функции через частные производные функции $w = w(x, y, z)$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= -\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_{yz} / \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_{xy}, \\ \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x &= -\left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_{xz} / \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_{xy}. \end{aligned} \quad (23)$$

2. Первое начало термодинамики

Уравнение состояния и равновесный термодинамический процесс

Пусть равновесная термодинамическая система характеризуется давлением p , объемом V и температурой T . Уравнение состояния связывает эти три равновесных параметра

$$f(p, V, T) = 0 \quad (24)$$

и задаёт функции $p = p(V, T)$, $V = V(p, T)$ или $T = T(p, V)$.

Характеризующие систему физические величины:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \text{изобарический коэффициент теплового расширения } (p = \text{const}), \quad (25a)$$

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \text{термический коэффициент давления } (V = \text{const}), \quad (25b)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - \text{изотермическая сжимаемость } (T = \text{const}). \quad (25в)$$

Используя выражения (23), легко получим из уравнения (24) (задающего неявные функции) основное термодинамическое тождество

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$$

или

$$\frac{p \cdot \beta \cdot \kappa}{\alpha} = 1, \quad (26)$$

т. е. коэффициенты (25) связаны. Заметим, что наличие уравнения состояния оставляет независимыми только две переменные, третья находится из уравнения (24). Задать равновесный процесс – это связать выбранные две переменные, и тогда независимой остаётся одна. Рассмотрим конкретные примеры:

а) *Идеальный газ*. Тогда

$$pV = \nu RT, \quad (27)$$

где ν – число молей, а газовая постоянная

$$R = 8,31 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{град} \cdot \text{Чмоль}} \approx 2 \text{ кал./град.Чмоль} \approx 4,19 \cdot 10^7 \text{ эрг}$$

(10^7 эрг = 1 Эрг = 1 джоуль = 1 ВтЧс);

б) *Газ Ван-дер-Ваальса*. Тогда

$$\left(p + \frac{A}{V^2}\right)(V - B) = \nu RT, \quad (28)$$

где член B возникает за счёт отталкивания «жёстких» сфер, а A – за счёт притяжения силами Ван-дер-Ваальса.

Используя выражения (27) или (28), можно вычислить коэффициенты (25). Заметим, что вычисление коэффициентов α или κ

удобно производить, вычисляя величины $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^{-1}$ и

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T^{-1}.$$

Теплота

Первоначально (начиная с XVII в.) теплота ассоциировалась с температурой. Затем в 1753 г. Георг Рихман установил, что при смешивании двух частей воды с начальными температурами T_i' и

T_i'' конечная температура равна $T_f = \frac{1}{2}(T_i' + T_i'')$ при равных количествах жидкости в каждой части и

$T_f = (V'T_i' + V''T_i'') / (V' + V'')$ – при разных количествах, т. е.

$$V'(T_i' - T_f) = V''(T_f - T_i''). \quad (29)$$

Для разных жидкостей равенство (29) следует обобщить, введя теплоёмкости C' и C'' :

$$C'V'(T_i' - T_f) = C''V''(T_f - T_i''). \quad (30)$$

Лучше ввести молярную теплоёмкость $c = C \cdot V_0$, где V_0 – объём одного моля (для жидкости $V_0 \approx \text{const}$) и, вводя число молей $\nu = V/V_0$, записать:

$$-Q' = c' \nu' (T_i' - T_f) = c'' \nu'' (T_f - T_i'')_0 = Q''. \quad (31)$$

Здесь Q' – отданная теплота ($Q' < 0$), а Q'' – полученная, причем

$$Q = Q' + Q'' = 0, \quad (32)$$

т. е. имеет место закон сохранения тепла при его переносе. Выражение (31) можно переписать как

$$q_i = c' \nu' T_i' + c'' \nu'' T_i'' = c' \nu' T_f + c'' \nu'' T_f = q_f. \quad (33)$$

Величины q_i и q_f , как считалось, можно рассматривать как количественную меру некоторой субстанции – невидимой, невесомой, но сохраняющейся и переливающейся из одних тел в другие – теплород. Теория теплорода с успехом применялась в калориметрии и объясняла «скрытую теплоту» λ плавления.

Джозеф Блэк в 1757 г. предположил, что превращения льда в воду и воды в пар происходят вследствие химического соединения теплорода со льдом или водой:

$$Q + \text{лед} = \text{вода} \quad \text{и} \quad Q + \text{вода} = \text{пар}. \quad (34)$$

Иоганн Карл Вильке в 1772 г. ввел калорию – тепло для нагрева на 1°C 1 г воды (от $19,5^\circ$ до $20,5^\circ$). Теория теплорода объяснила и перенос тепла – теплопроводность, т. е. плотность потока тепла есть

$$q = \frac{Q}{S \cdot t} = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (35)$$

где S – площадь сечения оси x , t – время, κ – коэффициент теплопроводности. Полная теория теплорода была развита в 1780 г. Маратом.

Решающим аргументом против теплорода стало обнаружение в 1798 г. Бенджамином Томпсоном (графом Румфордом) производства неограниченного количества тепла посредством трения: $Q = J' \cdot A$ (A – работа трения). Через 50 лет Д. Джоуль установил

количественное соответствие между теплом и работой $A = J \cdot Q$, где

$$J = 1/J' = 427 \text{ кгм/ккал} = 4.19 \cdot 10^7 \text{ эрг/кал} = 4,19 \text{ Эрг/кал} = 4,19 \text{ Дж/кал}. \quad (36)$$

Подчеркнем, что эти соотношения устанавливают *количественное* соответствие между эквивалентными количествами тепла и работы. Однако качественное различие процессов превращения работы в тепло и тепла в работу может иметь место. Крушение теории теплорода привело к осознанию того факта, что теплота не может являться *функцией состояния*, т. е. не существует, например, функции $Q(T, V)$. Действительно, при нагревании тела посредством трения при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$ состояние системы не изменяется, но отводится тепло. Именно поэтому изменение теплоты обозначается как δQ и существенно зависит от процесса; иногда говорят, что теплота – функция процесса. Это надо иметь в виду при определении теплоёмкости. Оно имеет смысл только при задании процесса x и по определению

$$\delta Q_x = c_x \cdot dT \quad (\delta Q_V = c_V \cdot dT, \delta Q_p = c_p \cdot dT). \quad (37)$$

Заметим, что иногда встречающиеся записи

$$c_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad \text{и} \quad c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad (38)$$

некорректны, поскольку не существует частная производная от несуществующей функции. Если определять теплоёмкость с помощью производной, то следует вспомнить, что при заданном процессе (равновесном) имеется одна независимая переменная. Выбирая в качестве этой переменной температуру T , получим

$$Q_x = Q_x(T), \quad Q_V = Q_V(T), \quad Q_p = Q_p(T) \quad (39)$$

и тогда

$$c_x = \frac{dQ_x(T)}{dT}, \quad c_V = \frac{dQ_V(T)}{dT}, \quad c_p = \frac{dQ_p(T)}{dT}. \quad (40)$$

Чтобы избежать недоразумений, лучше использовать соотношение (37).

Работа

Незадолго до Джоуля коэффициент J был приблизительно определён Робертом Майером. Он впервые осознал, что не только работа переходит в тепло, но и работа газа, расширяющегося при постоянном давлении, совершается за счёт поглощенного тепла. Именно поэтому $c_p > c_v$. Рассмотрим работу сил давления при расширении на величину объёма dV (рис. 3).

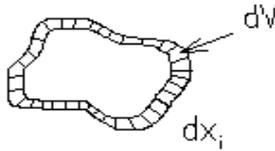


Рис. 3. Работа сил давления

$$\delta A = \sum F_i \cdot dx_i = \sum \frac{F_i}{S_i} \cdot S_i \cdot dx_i \quad (41)$$

Используя закон Паскаля $\frac{F_i}{S_i} = p$, получим:

$$\delta A = p \cdot \sum S_i \cdot dx_i = p \cdot \sum dV_i = p \cdot dV. \quad (42)$$

Нетрудно видеть, что работа заведомо является функцией процесса. Например, для моля идеального газа $p = \frac{R \cdot T}{V}$, и при изменении объёма от значения V_1 до величины V_2 :

$$A_V = 0, A_p = p \cdot (V_2 - V_1), A_T = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right), \quad (43)$$

т. е. работа зависит от процесса. Используя уравнение состояния (28), не представляет труда рассчитать работу для рассмотренных процессов и для газа Ван-дер-Ваальса. Если $V_2 > V_1$, то работа совершается газом ($A > 0$), в противном случае она совершается над газом ($A < 0$). Рассуждения Майера состояли в следующем: при

$V = \text{const}$ имеем: $\delta A = 0$ и $A = 0$, причем при нагреве поглощается тепло $c_V \cdot dT$. При давлении $p = \text{const}$ поглощается тепло $c_p \cdot dT$, идущее на совершение работы (42):

$$J \cdot (c_p \cdot dT - c_V \cdot dT) = p \cdot dV = d(p \cdot V) = R \cdot dT, \quad (44)$$

так как рассматривается идеальный газ – $p = \frac{R \cdot T}{V}$ при $p = \text{const}$.

Тогда

$$c_p - c_V = \frac{R}{J} \quad (R = 0.848 \text{ кгм/моль град}). \quad (45)$$

Из этого соотношения Майер определил J , пользуясь опытными данными для величин c_p и c_V . Соотношение Майера для моля газа при $J = 1$ записывается в виде

$$c_p - c_V = R. \quad (46)$$

Внутренняя энергия

Фактически Майер вплотную подошёл к закону сохранения энергии, но в частном случае изобарического расширения и притом идеального газа. Для формулировки закона требовалось введение характеристики состояния тела – его энергии. Это сделал Герман Гельмгольц, в 1847 г. независимо от Роберта Майера установивший существование некой сохраняющейся в заданном состоянии величины – энергии, которая не исчезает и не появляется, а лишь передаётся от одних тел другим. От материи энергия отличается тем, что невесома, а от теплорода – тем, что не может соединяться с веществом, а присуща ему. Развивая идеи Г. Гельмгольца, Р. Клаузиус заключил, что равенства Блэка (34) следует записать в виде

$$Q + U_1 = U_2, \quad (47)$$

введя новую категорию – внутреннюю энергию вещества U , имеющую разные значения до фазового перехода и после. Оно справедливо, если изменение состояния вещества (температуры, внутренней энергии) бесконечно мало:

$$\delta Q = dU, \quad (48)$$

где dU – дифференциал функции состояния U . Если внутренняя энергия не меняется при поглощении тепла, то последнее должно целиком превращаться в эквивалентную работу:

$$\delta Q = \delta A, \quad (49)$$

что является дифференциальной формулировкой равенства (36) при $J = 1$. Далее будем считать, что $J = 1$ (т. е. измерять тепло и работу в одинаковых единицах). В общем случае прямым обобщением равенств (48) и (49) получим первое начало термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (50)$$

подразумевающее любую систему, какой угодно процесс и любой вид работы (не обязательно механической). Это закон сохранения энергии. Его формулировка стала возможной с введением внутренней энергии – функции состояния – термодинамического потенциала вещества, находящегося в равновесном состоянии, причем состояние при наличии соответствующего уравнения задаётся двумя термодинамическими параметрами, например, p и V (рис. 4). Тепло и работа – функции процесса, и различны при переходе из точки 1 в 2 по разным траекториям.

Обратимые и необратимые процессы

Если процесс совершается медленно, т. е. «квазистатически», то одно равновесное состояние переходит в другое и мы имеем траекторию (рис. 4), к любому участку которой применимо равенство (50).

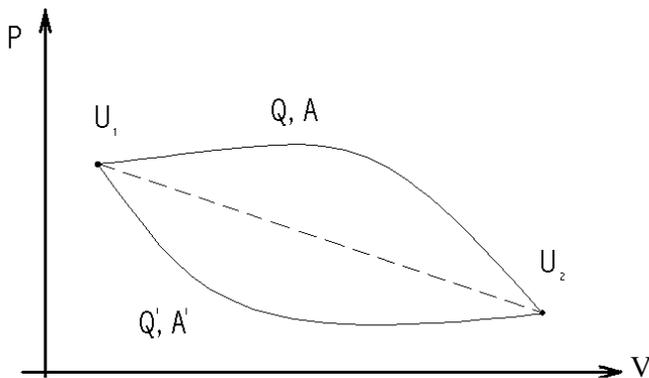


Рис. 4. Термодинамические процессы

Если сравнивать начальное состояние с конечным, то переход между ними описывается законом сохранения в интегральной формулировке:

$$Q = U_2 - U_1 + A. \quad (51)$$

Квазистатические процессы обратимы, т. е. можно из состояния 2 пройти в состояние 1 через ту же последовательность состояний, т. е. состояний, лежащих на той же траектории. Если в прямом процессе система получила тепло $\delta Q > 0$, совершая работу $\delta A > 0$, то в обратном надлежит вернуть работу $\delta A < 0$, поглотив тепло $\delta Q < 0$.

Неравновесные процессы нельзя охарактеризовать траекторией. Лишь её крайние точки равновесны, и описание процесса возможно лишь в интегральной форме. Из равенств (51) и (50) при $\delta A = 0$ видно, почему в этом случае теория теплорода была вполне приемлемой. Так как $\delta Q = dU$, то в этом случае тепло – функция состояния. Переход из состояния 1 в состояние 2 можно осуществить большим числом равновесных способов и ещё большим – неравновесных. Для внутренней энергии, согласно выражению (12),

$$\oint dU = U_1 - U_1 = 0, \quad (52)$$

но

$$Q = \int \delta Q = \int \delta A = A. \quad (53)$$

С учётом выражения (42) уравнение (50) имеет вид

$$\delta Q = dU + p \cdot dV. \quad (54)$$

Если расширение проходит при $U = \text{const}$, то всё тепло, как и в циклическом процессе (см. выражение (53)) превращается в работу. Однако в отличие от циклического процесса рассматриваемый процесс сопровождается изменением состояния системы (объёма, давления, температуры). Это состояние может изменяться в любую сторону, т. е.

$$\left(\frac{\delta T}{\delta V} \right)_U \leq 0, \quad \left(\frac{\delta T}{\delta V} \right)_U \geq 0. \quad (55)$$

Видно, что без введения явной функции U невозможно описать термодинамическую систему.

Термодинамика идеального газа

Рассмотрим процесс адиабатического расширения произвольного газа в пустоту (рис. 5). Адиабатический процесс исключает теплообмен системы со средой ($Q = 0$). Очевидно, что при таком неравновесном расширении $A = 0$. В силу равенства (51)

$$U_1(T_1, V_1) = U(T_2, V_2), \quad V_2 > V_1. \quad (56)$$

Величина (55) положительна, если при $dV > 0$ газ нагревается ($dT > 0$), и отрицательна в противоположном случае.

Эксперимент Гей-Люссака показал, что для идеального газа при таком расширении $T = \text{const}$:

$$U(T, V_1) = U(T, V_2), \quad T = T_1 = T_2 \quad (57)$$

или $U = U(T)$ и $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, (постоянство U обеспечивается постоянством T , ($U(T)$ сохраняется на изотерме).

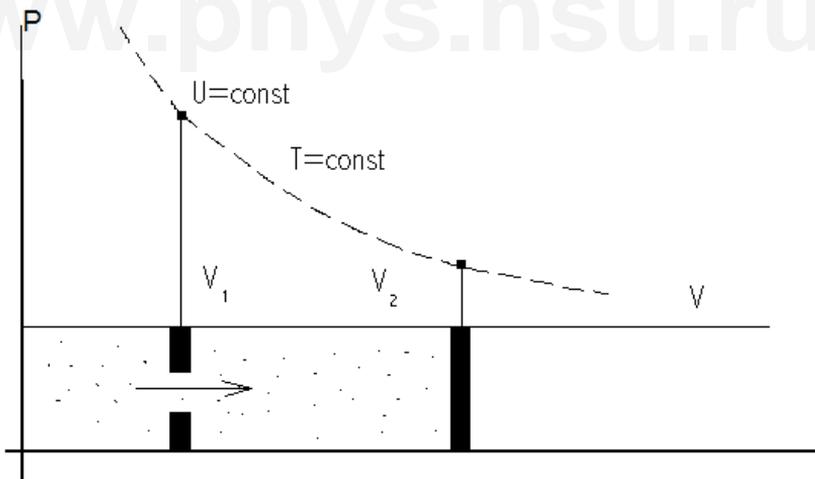


Рис. 5. Расширение газа

Кроме того, Деларошем и Берраром было установлено, что теплоёмкость идеальных газов $c = \text{const}$ ($c_V = \text{const}$, $c_P = \text{const}$) в

достаточно широком температурном интервале. Из определений (37) и (54) следует общее выражение для c_V :

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (58)$$

так как

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \cdot dV \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot dT \quad (V = \text{const}).$$

Тогда для одного моля идеального газа $U = c_V \cdot T$, а для V молей

$$U = V \cdot c_V \cdot T. \quad (59)$$

И внутренняя энергия, и объём газа – экстенсивные величины, увеличивающиеся пропорционально количеству V молей вещества. В дальнейшем для определенности примем, что $V = 1$. Таким образом, чтобы охарактеризовать состояние вещества, необходимо знание не одного, а двух уравнений состояния:

$$p = \frac{R \cdot T}{V} - \text{термическое}, \quad (60)$$

$$U = c_V \cdot T - \text{калорическое}.$$

В принципе, как мы убедимся далее, эти уравнения не совершенно независимы: из вида термического уравнения следуют довольно жёсткие требования на вид калорического уравнения. Пока мы будем рассматривать их как независимые.

С учётом уравнений (59) и (60) уравнение (50) первого начала термодинамики для идеального газа имеет вид

$$\delta Q = c_V \cdot dT + R \cdot T \cdot \frac{dV}{V}. \quad (61)$$

Рассмотрим с его помощью изотермическое, адиабатическое и политропическое ($c = \text{const}$) расширения идеального газа.

1. При равновесном *изотермическом* расширении ($dT = 0$):

$$Q = A = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (\text{см. выражения (43)}). \quad (62)$$

Если $V_1 < V_2$, то система поглощает тепло, превращая его в работу, при сжатии ($V_2 < V_1$) всё наоборот. Отсюда видно, сколь велико различие между равновесным и неравновесным расширением (особенно в пустоту). В последнем случае $Q = A = 0$, и чтобы вернуть систему в исходное состояние квазистатическим изотермическим сжатием, требуется совершить работу (62) и отвести эквивалентное количество тепла. Необратимость расширения в пустоту выражается в том, что возвращение системы в исходное состояние сопровождается неизбежными изменениями в окружающих её телах, призванных совершать работу и теплоотвод. Если расширение равновесно, то при обращении процесса система и среда возвращаются в исходное состояние.

2. При равновесном *адиабатическом* расширении с учётом соотношения Майера (46) уравнение (61) примет вид:

$$\frac{\delta Q}{T} = c_V \cdot [d \ln T + (\gamma - 1)d \ln V] = c_V \cdot d \ln T \cdot V^{\gamma-1}, \quad (63)$$

где $\gamma = \frac{c_p}{c_V} > 1$ (см. соотношение (46)) – показатель адиабаты.

При $\delta Q = 0$

$$T \cdot V^{\gamma-1} = T_0 \cdot V_0^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (64)$$

Исключая T из выражения (64) с учетом уравнения состояния (60), получим:

$$p \cdot V^\gamma = p_0 \cdot V_0^\gamma = \text{const}. \quad (65)$$

Формулами (64) и (65) определена адиабата – кривая, идущая на pV -диаграмме круче изотермы (рис. 6). Двигаясь по этой кривой, система совершает работу за счёт убыли внутренней энергии и поэтому охлаждается:

$$A = -(U_3 - U_1) = c_V \cdot (T_1 - T_3), \quad T_3 < T_1. \quad (66)$$

Если происходит неравновесное адиабатическое расширение идеального газа в пустоту, то он попадает в состояние 2, лежащее на изотерме. Между этими крайними процессами лежат все реальные процессы, приводящие к точке на изохоре $V = V_2$. К счастью, для темпа работы тепловых машин все процессы ближе к квазистатическим, так что можно идеализировать систему.

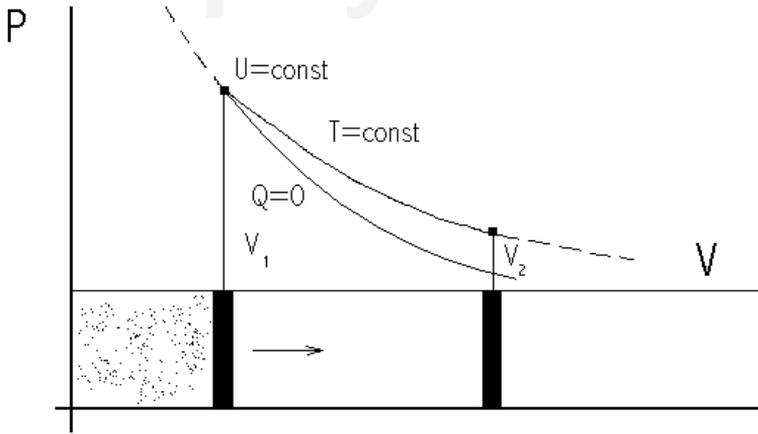


Рис. 6. Адиабата и изотерма

3. *Политропический* процесс – это процесс с заданной *постоянной* теплоёмкостью c , т. е. $\delta Q = c \cdot dT$. Используя это выражение в уравнении (61), нетрудно видеть, что полученное уравнение формально приводится к уравнению адиабаты заменой $c_p \rightarrow c_p - c$ и $c_V \rightarrow c_V - c$. Таким образом, уравнения политропы имеют вид:

$$T \cdot V^{n-1} = T_0 \cdot V_0^{n-1} = \text{const}, \quad (67)$$

$$p \cdot V^n = p_0 \cdot V_0^n = \text{const},$$

где $n = \frac{c_p - c}{c_V - c}$ – показатель политропы. Как и должно быть, случай

$c = 0$, $n = \gamma$ соответствует адиабатическому процессу, случай $c = c_p$, $n = 0$, ($p = \text{const}$) – изобарическому, случай $c = c_V$, $n = \infty$ ($V = \text{const}$) – изохорическому, а случай $c = \infty$, $n = 1$ ($T = \text{const}$) – изотермическому процессам. Мы видим, что задание процесса – это действительно установление (в равновесном случае) связи двух термодинамических параметров, так что независимым является только один.

3. Второе начало термодинамики

Цикл Карно

Коэффициент полезного действия (КПД) тепловой машины определяется как

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (68)$$

Возникает вопрос: какова его максимально возможная величина? Саади Карно дал ответ, учтя, что согласно первому началу термодинамики для замкнутого цикла

$$A = Q_1 + Q_0 = Q_1 - |Q_0|, \quad (69)$$

где Q_1 – подведённое тепло, Q_0 – отведённое в холодильник тепло. Его наличие обязательно, тогда

$$\eta = 1 + \frac{Q_0}{Q_1} < 1 \quad (Q_0 < 0 < Q_1). \quad (70)$$

В машине Карно один холодильник с температурой T_0 и один нагреватель с температурой T_1 . Карно предположил, что КПД такой машины должен зависеть от разности температур, как КПД водяной турбины зависит от разности уровней воды. Бенуа Клапейрон дал строгую формулу, рассматривая равновесный термодинамический цикл с одним нагревателем и одним холодильником. Рассмотрев идеальный газ, он показал, что такой цикл должен состоять из двух изотерм $T_0 = \text{const}$, $T_1 = \text{const}$ и двух адиабат (рис. 7).

Используя выражение (62) для теплоты при расширении от V_1 до V_2 (Q_1) и сжатии от V_3 до V_4 (Q_0), имеем:

$$\eta_c = 1 + \frac{T_0 \cdot \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)}{T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)} = 1 - \frac{T_0 \cdot \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right)}{T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}. \quad (71)$$

Из условий на адиабатах:

$$T_1 \cdot V_2^{\gamma-1} = T_0 \cdot V_3^{\gamma-1} \quad \text{и} \quad T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_0 \cdot V_4^{\gamma-1}, \quad (72)$$

почленно разделив эти равенства, получим:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}, \quad (73)$$

$$\eta_c = 1 - \frac{T_0}{T_1}.$$

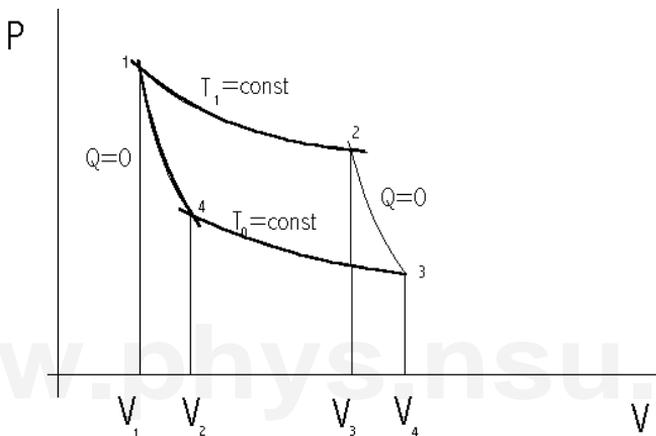


Рис. 7. Цикл Карно

Самым важным результатом Карно является невозможность достижения большего КПД или невозможность создания вечного двигателя второго рода. В отличие от вечного двигателя первого рода $\eta > 1$, он не противоречит первому началу – закону сохранения энергии, но утверждает, что обязательно

$$\eta \leq \eta_c. \quad (74)$$

Этим устанавливается неэквивалентность тепла и работы. При превращении работы в тепло η может быть как угодно близко к единице, как и при превращении механической работы из одной формы в другую. А при превращении тепла верхний предел КПД оказывается намного меньше (если $T_0 \ll T_1$). Принцип Карно – одна из формулировок второго начала термодинамики. Его мы рассмотрим и с других точек зрения.

Энтропия

Из равенств (70) и (73) имеем:

$$\eta_C = 1 + \frac{Q_0}{Q_1} = 1 - \frac{T_0}{T_1} \quad (75)$$

или

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_0}{T_0} = 0, \quad (76)$$

что Рудольф Клаузиус сформулировал как «теорему о приведённых теплотах». Согласно этой теореме, сумма приведённых теплот $\frac{Q_i}{T_i}$

для любого замкнутого контура (цикла), осуществляющего равновесный процесс, такова:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0. \quad (77)$$

Теорема легко доказывается, если рассматриваемый цикл разбить на циклы Карно (рис. 8).

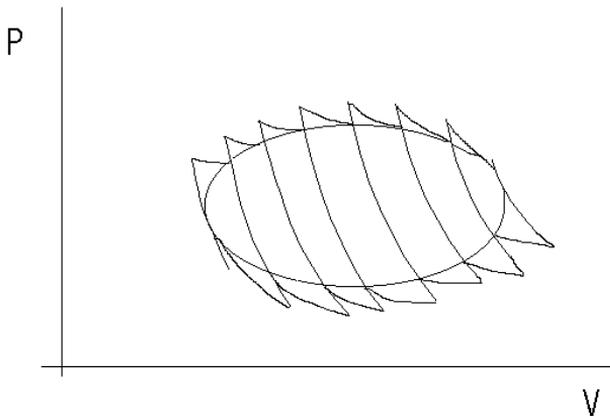


Рис. 8. Разбиение цикла на циклы Карно

Для каждого цикла имеем равенства (76), а для всего цикла – равенства (77). Совокупность циклов Карно осуществляется соответствующим числом тепловых машин, причем каждый отрезок адиабаты, смежной для двух циклов, проходится дважды и общая

работа исключается из общего баланса. Другими словами, цикл, отвечающий всей совокупности циклов Карно, представляет ломаную линию, в которую вписан контур. Устремляя число адиабат к бесконечности, получим вместо равенства (77) равенство

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (78)$$

Оно справедливо для любого контура, и потому можно ввести функцию состояния S , для которой

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (79)$$

Если процесс равновесный – эта функция неизменна в замкнутом цикле, если нет – то она изменяется. Клаузиус назвал её «энтропией» – мерой изменения. Изменение при неравновесном процессе описывается неравенством

$$dS > \frac{\delta Q}{T}, \quad (80)$$

идентичным неравенству (75), к чему вернемся позже. Подставляя в равенство (79) выражение (63), получим для энтропии:

$$S = c_V \ln TV^{\gamma-1} + \text{const} = c_V \ln pV^\gamma + S_0. \quad (81)$$

Как и внутренняя энергия U , она определяется с точностью до постоянной величины. Равновесный адиабатический процесс – это изоэнтропийный процесс. Имеем:

$$\delta Q = TdS, \quad \delta A = pdV, \quad (82)$$

видна аналогия между первой и второй формулой: T и p – интенсивные величины, S и V – экстенсивные величины. Можно перейти от pV -диаграммы к TS -диаграмме:

$$dTdS = IdpdV. \quad (83)$$

Используя

$$S = C_V \ln pV^\gamma + S_0, T = \frac{pV}{T}, \quad (84)$$

получим

$$I = \begin{vmatrix} \frac{V}{R} & \frac{p}{R} \\ \frac{c_V}{p} & \frac{\gamma c_V}{V} \end{vmatrix} = \frac{\gamma \cdot c_V - c_V}{R} = \frac{c_p - c_V}{R} = 1 \quad \text{и}$$

$$dTdS = dpdV, \quad \frac{\partial(TS)}{\partial(pV)} = 1. \quad (85)$$

Это калибровочная инвариантность, включающая первое и второе начала термодинамики.

Рассмотрим два примера, демонстрирующих удобство использования TS -диаграммы. Согласно равенствам (82), теплоемкости можно найти, используя частные производные от функции состояния S :

$$c_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X, \quad c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (86)$$

Из выражений (81) имеем (рис. 9):

$$T \approx \exp\left(\frac{S}{c_p}\right) \quad (p = \text{const})$$

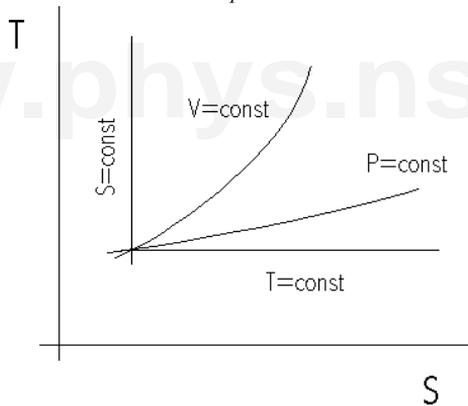


Рис. 9. Зависимость температуры от энтропии для различных равновесных процессов

Одних только геометрических соображений достаточно, чтобы на TS -плоскости доказать, что КПД произвольного обратимого цикла не превышает КПД цикла Карно, в который он вписан. Действительно,

$$\eta_0 = \frac{A'}{Q'} < \frac{A''}{Q''},$$

где A'' – работа деформированного (рис. 10) цикла.

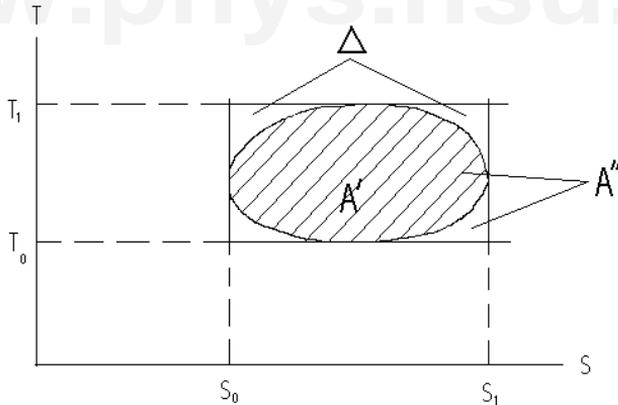


Рис. 10. Цикл, вписанный в цикл Карно

Используя, что $A'' = A - \Delta$ и $Q' = Q - \Delta$, где A и Q – величины для цикла Карно, имеем:

$$\eta_0 < \frac{A - \Delta}{Q - \Delta} < \frac{A}{Q} = \eta_C \quad (A < Q), \quad (87)$$

где Δ – площадь верхних незаштрихованных уголков, т. е. действительно

$$\eta_0 \leq \eta_C, \quad (88)$$

причем равенство имеет место только при совпадении циклов. Это неравенство отличается от неравенства Карно (74), поскольку последний сформулирован не только для обратимых машин. При сравнении двух машин Карно должно иметь место неравенство (74), если одна из них – необратимая. Поэтому иногда подчеркивают, что неравенство (74) включает в себя два независимых утверждения, одно для обратимых машин (см. выражение (88)), а другое – для необратимых утверждает, что

$$\eta \leq \eta_0, \quad (89)$$

причем знак равенства соответствует обратимым машинам. Вместе неравенства (89) и (88) воспроизводят формулировку Карно (74).

Принципы термодинамики

Соотношение (88) считалось бы доказанным, если бы мы не обращались к идеальному газу. Только возведя в принцип неравенство (89), с условием, что он относится к любой (независимо от рабочего тела) необратимой машине, можно утверждать, что все обратимые машины, работающие по одинаковому циклу в TS -диаграмме, имеют одинаковый КПД, и то, что справедливо для идеального газа, действительно и для других машин, как бы они ни были устроены и какое бы рабочее тело ни использовали. В частности, и неравенство (88) было бы тогда справедливо, т. е. КПД цикла Карно всегда остается одним и тем же и является недостижимым пределом для любой необратимой машины. Заметим, что оговорка одинаковости цикла в TS -диаграмме не случайна, поскольку в pV -диаграмме в зависимости от уравнения состояния рабочего тела циклу могут соответствовать разные кривые. У этого принципа есть разные формулировки:

Принцип Томсона (лорда Кельвина). Невозможно некомпенсированное превращение теплоты в работу, т. е. процесс совершения работы, который не сопровождается никакими изменениями, кроме охлаждения теплоисточника. Этому не противоречит расширение при $U = \text{const}$, так как изменяется объем, и циклический процесс, так как часть тепла отдается в холодильник.

Принцип Клаузиуса. Невозможна самопроизвольная передача тепла от холодного тела к горячему. Это не означает, что невозможен тепловой насос, действующий с совершением работы. Обе формулировки второго начала устанавливают качественную эквивалентность теплоты и работы, несмотря на количественную эквивалентность, отраженную первым началом. Тепловые процессы в отличие от механических являются однонаправленными.

Один принцип следует из другого. Приняв формулировку Томсона, надо согласиться с формулировкой Клаузиуса. Действительно, пусть формулировка Клаузиуса не верна и мы передали теплоту Q_1 от холодильника с температурой T_0 телу с температурой $T_1 > T_0$. Тогда, отдав тепло машине Карно с этими резервуарами, получим работу. Пусть Q_0 – тепло, отданное холодильнику по завершении цикла. Поскольку нагреватель отдал теплоту Q_1 , полу-

чим, что мы за счет тепла $Q_1 - |Q_0|$, полученного у тела с температурой T_0 , совершили некомпенсированную работу.

Если принять принцип Клаузиуса, то надо согласиться с принципом Томсона. Действительно, если принцип Томсона не верен, то работу, полученную от тела с температурой T_0 , без всякой компенсации можно немедленно превратить в теплоту посредством трения, передав его телу с температурой $T_1 > T_0$.

Установим теперь эквивалентность этих формулировок принципу Карно. Для этого рассмотрим сопряженные машины, работающие по циклу Карно, т. е. машины с одним нагревателем и одним холодильником (рис. 11).

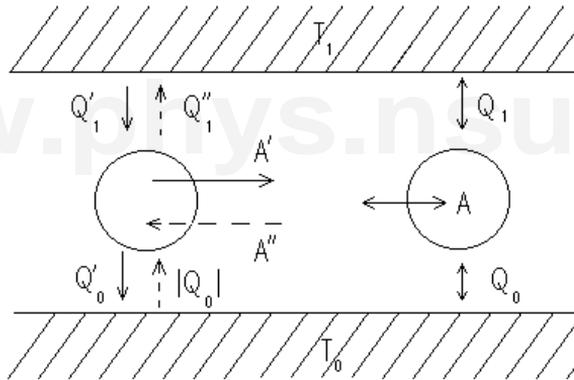


Рис. 11. Сопряженные тепловые машины

Покажем, что необратимая машина (слева) не может иметь КПД больше обратимой машины (справа). Действительно, если $\eta > \eta_0$, то

$$\eta = 1 + \frac{Q_0'}{Q_1'} > 1 + \frac{Q_0}{Q_1} = \eta_0. \quad (90)$$

Запустим обратимую машину в обратном направлении и подберем объем рабочего тела так, что $|Q_0| = -Q_0'$. Тогда из неравенства (90) следует, что $|Q_1| < Q_1'$, т. е. обратимая машина отдает меньшее

количество тепла и требует меньшей работы $|A| = |Q_1| - |Q_0| < Q'_1 + Q'_0 = A'$, чем та работа, которую совершает необратимая машина. Поэтому если часть работы A' использовать для совершения работы $|A|$, то после цикла для обеих машин имеем результат: холодильник отдал то, что получил ($|Q_1| + Q'_0 = 0$), обе машины вернулись в исходное состояние, но осталась работа

$$A' + A = A' - |A| = Q'_1 - |Q_1| = Q'_1 + Q_1 > 0, \quad (91)$$

в противоречии с принципом Томсона. Ничто, однако, не противоречит

$$\eta = 1 + \frac{Q'_0}{Q_1} < 1 + \frac{Q_0}{Q_1} = \eta_0. \quad (92)$$

Выполнив тот же цикл, что и ранее, получим:

$$A' + A = A' - |A| = Q'_1 - |Q_1| = Q'_1 + Q_1 < 0, \quad (93)$$

что соответствует превращению работы в тепло, что возможно.

На первый взгляд кажется, что если запустить машины в обратном направлении, то, воспроизведя рассуждения, можно прийти к противоречию с принципом Томсона, поскольку $\eta_0 > \eta$. Однако надо учесть, что необратимая машина в обратном цикле потребляет не ту работу, которую производила по прямому циклу, а работу $|A''| > A'$, и отдает нагревателю тепло $|Q''_1| > Q'_1$. Противоречия нет, если

$$|A''| > A > A' \text{ и } |Q''_2| > Q_1 > Q'_1. \quad (94)$$

В этом случае итог работы двух машин равен

$$A + A'' = A - |A''| = Q_1 + Q_0 - |Q''_1| - Q_0 = Q_1 + Q'_1 < 0, \quad (95)$$

т. е. работа превращается в тепло, что возможно.

Всякая реальная тепловая машина – необратима. Однако, чем ближе она к идеалу, тем меньше отличие её работы и теплоты (по абсолютным величинам) в прямом и обратном циклах: $|A''| \rightarrow A'$, $|Q''_1| \rightarrow Q'_1$. Поскольку неравенства (94) сохраняются и при переходе к пределу, любая испытываемая машина, если она обратима, потребляет столько же тепла и производит ту же работу, что и спарен-

ная с ней. А это значит, что все обратимые машины, независимо от рабочего тела, совершая цикл Карно, имеют одинаковый КПД

$$\eta_0 = \eta_C. \quad (96)$$

Объединяя это равенство с неравенством (92), воспроизводим неравенство Карно – $\eta \leq \eta_C$, причем знак неравенства относится только к обратимой машине. Хотя приведенные рассуждения относились к циклу Карно, они легко обобщаются на любой цикл на TS -диаграмме путем разбиения его на совокупности циклов Карно. В результате получим $\eta \leq \eta_0$, где знак неравенства относится к обратимой машине. Поскольку все они имеют одинаковый КПД, машину с идеальным газом можно рассматривать как полноправного представителя, для которой доказано, что $\eta_0 \leq \eta_C$. Объединяя эти неравенства, получаем соотношение, подтверждающее и раскрывающее смысл принципа Карно:

$$\eta \leq \eta_0 \leq \eta_C. \quad (97)$$

Открытые процессы

Обращаясь к циклу Карно, имеем:

$$1 + \frac{Q_0}{Q_1} = \eta \leq \eta_C = 1 - \frac{T_0}{T_1}, \quad (98)$$

или

$$\sum_i \frac{Q_0}{T_i} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_0}{T_0} \leq 0,$$

или для произвольного цикла:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 = \oint dS. \quad (99)$$

Тогда для открытых процессов вместо равенства (79) имеем неравенство

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (100)$$

Это и есть второе начало термодинамики в самом общем виде, относящееся как к обратимым (равенство), так и к необратимым процессам (неравенство). Обратимые процессы второе начало термодинамики описывает количественно, а необратимые – качествен-

но. Наиболее известное следствие в этом случае относится к адиабатическим процессам, сформулированное Клаузиусом как «принцип возрастания энтропии в изолированной системе»:

$$dS \geq 0. \quad (101)$$

Энтропия неизменна в равновесном процессе, а в неравновесном возрастает. Примером первого является равновесное адиабатическое расширение газа, совершающего при этом работу. Если система изолирована не только адиабатически, но и механически ($\delta A = 0$), как при расширении в пустоту, то энтропия возрастает. Её изменение, очевидно, равно изменению энтропии в равновесном процессе, идущим между теми же начальными и конечными состояниями. Существенно, что равновесные возвращения в исходную точку не осуществляются адиабатически, а требуют отведения тепла (и совершения работы), эквивалентного «извлечению» энтропии из системы для приведения её в начальное состояние. При расширении до объема V_2 конечные состояния адиабатического процесса лежат на изохоре $V = V_2$, в равновесном случае – на пересечении с адиабатой (изознтропой), во втором – с изотермой (неравновесное расширение идеального газа). Последней точке отвечает максимально возможное увеличение энтропии. При расширении с конечной скоростью совершаемая газом работа не равна нулю (быстрое движение поршня), но и не достигает максимума, извлекаемого в равновесном процессе. Конечное состояние газа находится на изохоре $V = V_2$, но в точке между изотермой и адиабатой, тем ближе к последней, чем медленнее процесс. Для всех этих процессов

$$S_2 \geq S_1. \quad (102)$$

Если обратить процесс, сжав газ адиабатически до объема $V = V_1$, то газ вернется в исходное состояние, если и расширение и сжатие – равновесные. Если сжимается газ, расширившийся в пустоту, то он окажется в прежнем объеме, но с большей энтропией, отвечающей конечному ($V = V_2$) состоянию, которое лежит на адиабате, на которую «попал» газ после расширения. Если сжатие производить неравновесно, то энтропия возрастет ещё больше.

Тепловые насосы

Эффективность любого теплового насоса (холодильной машины), получаемого в обратном цикле работы тепловых машин, характеризуется холодильным эффектом (коэффициентом) K , являющимся отношением тепла, отнятого от холодильника к затраченной на это работе. На извлечение одного и того же количества тепла любая реальная машина затрачивает работу $|A''|$, большую, чем работа $|A|$, требующаяся обратимо работающей машине. Поэтому

$$K = \frac{Q_0}{|A''|} \leq \frac{Q_0}{|A|} = K_0. \quad (103)$$

Холодильный коэффициент обратимо работающей машины легко связать с КПД этой же машины, достигаемом в прямом цикле:

$$K_0 = \left| \frac{Q_0}{Q_1} \right| \Big/ \frac{A}{Q_1} = \frac{1 - \eta_0}{\eta_0}. \quad (104)$$

Для цикла Карно $\eta_0 = \eta_C = \frac{T_1 - T_0}{T_1}$ и

$$K_C = \frac{T_0}{T_1 - T_0}. \quad (105)$$

Отсюда видно важное различие между мерой эффективности прямого и обратного циклов. Максимальный КПД зависит от диапазона температур, но всегда $0 \leq \eta_C \leq 1$. Для холодильного коэффициента ограничения сверху отсутствуют ($0 \leq K_C < \infty$), причем любой, вписанный в цикл Карно, равновесный цикл обладает ввиду неравенства (88) большим холодильным коэффициентом, чем этот цикл Карно. Значительные коэффициенты достигаются при охлаждении на малое число градусов (прямая машина работает с малым КПД).

Метод циклов

Для нахождения соотношений между термодинамическими величинами можно применять метод циклов, используя равенство нулю изменения энтропии при движении по замкнутому циклу. Часто

рассматривают бесконечно малый цикл Карно и используют второе начало в виде

$$\frac{\delta A}{Q} = \frac{dT}{T}, \quad (106)$$

где dT – отличие температуры нагревателя и холодильника; Q – тепло, полученное от нагревателя в этом цикле; δA – полученная в нем работа; T – температура нагревателя.

В качестве примера применения этого метода рассмотрим задачу нахождения частной производной $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ для произвольной системы, что, очевидно, необходимо для нахождения внутренней энергии $U(T, V)$ (так как другая частная производная – $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_V$).

Рассмотрим на pV -диаграмме (рис. 12) две бесконечно близкие изотермы (12 и 34) и две бесконечно близкие адиабаты (23 и 41) и применим равенство (106).

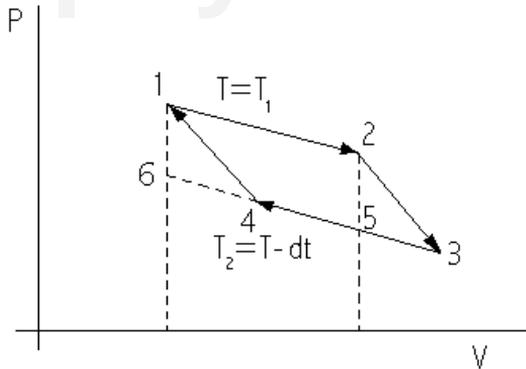


Рис. 12. Бесконечно малый цикл Карно

Тепло, полученное на изотерме 12 в силу первого начала термодинамики, есть

$$Q = A_1 + \Delta V, \quad (107)$$

где $A_1 = p dV$ – работа, совершенная системой на изотерме 12;

$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$ – изменение внутренней энергии на этой же

изотерме. Работа цикла δA изображается площадью 1234. С точностью до величин второго порядка это параллелограмм, площадь которого, очевидно, равна площади параллелограмма 1256, т. е.

$$\delta A = \Delta p \Delta V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT dV. \quad (108)$$

Используя равенства (107) и (108) в уравнении (106), получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \equiv p(T\beta - 1), \quad (109)$$

где введен термический коэффициент давления β (25). Часто удобно рассматривать малые циклы на TS -диаграмме. В принципе обращение к дифференциально малой разности температур освобождает от необходимости заботы об адиабатичности переходов между изотермами, поскольку возможные изменения теплоты δQ малы в балансе теплоты Q на изотермах.

4. Термодинамика произвольных систем

Калорическое уравнение состояния

Нам необходимо, как указывалось, знание термического и калорического уравнений состояний, что с использованием первого начала и позволяет построить всю термодинамику системы. Термическое уравнение считается заданным, возникает вопрос о нахождении калорического уравнения. Оказывается, что применение второго начала позволяет сделать вполне определенные выводы о виде калорического уравнения состояния. Рассмотрим, как и ранее, для определенности системы, характеризующиеся величинами p , V , T . Очевидно, что для нахождения функции $U(T, V)$ необходимо зна-

ние её частных производных $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ и $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$. Первая из них равна теплоемкости при постоянном объеме, а вторая определена выражением (109) с использованием второго начала термодинамики:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_V, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (110)$$

Таким образом, необходимо знание c_V и термического уравнения состояния. Однако в отличие от идеального газа теплоемкость c_V не является постоянной величиной, а есть функция переменных T и V . Существенно, что не любая функция $c_V = c_V(T, V)$ совместима с заданным термическим уравнением. Действительно, из равенств (110) имеем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \equiv \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right) = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \end{aligned} \quad (111)$$

К выводу второго уравнения (110), называемого иногда термодинамическим уравнением состояния, можно подойти на основе математической формулировки (79) второго начала термодинамики. Действительно, используя выражение для дифференциала dU в переменных T и V в выражении (54), для первого начала с учетом второго начала (79) термодинамики имеем

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) dV, \quad (112)$$

т. е. это выражение, в отличие от аналогичного для δQ , является полным дифференциалом, говорят, что $\frac{1}{T}$ – интегрирующий множитель для δQ . Условие полного дифференциала есть

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) \right). \quad (113)$$

Проводя дифференцирование правой части, имеем:

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right) - \frac{1}{T^2} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) \quad (114)$$

и из равенства (113) легко получим второе уравнение (110).

Рассмотрим два примера.

1. *Идеальный газ*. Используя уравнение состояния идеального газа, из выражений (110) и (111) имеем:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (115)$$

т. е. внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема, как и теплоемкость при постоянном объеме. Что касается зависимости теплоемкости c_V от температуры, то она не может быть установлена на основе общих принципов и должна задаваться в термодинамике наряду с уравнением состояния. В идеальном газе $c_V = \text{const}$.

2. *Газ Ван-дер-Ваальса*. Используя уравнение состояния (28), при $\nu = 1$

$$\left(p + \frac{A}{V^2} \right) (V - B) = RT, \text{ получим:}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{A}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (116)$$

т. е. теплоемкость по-прежнему не зависит от объема. Что касается температурной зависимости теплоемкости, то она должна задаваться. Обычно принимают $c_V = \text{const}$. Такой газ называют совершенным. Из выражения

$$dU = c_V dT + \frac{A}{V^2} dV \quad (117)$$

получим при $V > B$.

$$U(T, V) = c_V T - \frac{A}{V} + \text{const}, \quad (118)$$

т. е. внутренняя энергия уменьшается при сжатии и, как видно, вследствие межмолекулярного притяжения $U = \text{const}$. Таким образом, при расширении газа Ван-дер-Ваальса в пустоту (см. равенство (56)) он охлаждается ($T_2 < T_1$ при $V_2 > V_1$):

$$c_V T_1 - \frac{A}{V_1} = c_V T_2 - \frac{A}{V_2}; \quad T_2 = T_1 - \frac{A}{c_V} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right). \quad (119)$$

Заметим, что второму уравнению (110) можно придать вид выражения

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \text{или} \quad p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V - B}, \quad (120)$$

которое легко почленно отождествить с уравнением Ван-дер-Ваальса. Это, по-видимому, и послужило поводом для не очень удачного названия «термодинамическое уравнение состояния». На самом деле это соотношение является общим и при использовании конкретной информации (уравнение состояния и теплоемкость c_V , удовлетворяющие соотношению (111)) позволяет установить вид калорического уравнения состояния $U = U(T, V)$.

Термодинамические коэффициенты

Использование выражения (110) в выражении (112) дает

$$dS = \frac{c_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV, \quad (121)$$

что позволяет восстановить функцию $S = S(T, V)$ наряду с $p = p(V, T)$. Это определяет связь переменных T и V с переменными p и S . Таким образом, существуют четыре термодинамических параметра p, V, T, S , причем только два из них являются независимыми (любые), два других при этом определяются однозначно (S с точностью до постоянной величины). Часто, однако, возникает задача расчета величин – термодинамических коэффициентов:

$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$, где x, y, z – любые из четырех параметров. Если ни один

из них не есть энтропия, они сводятся к измеряемым коэффициентам (25) (α, β, κ), легко вычисляемым при знании уравнения состояния. Если же один из них есть энтропия, то возникает задача ее исключения. Это может быть осуществлено без знания конкретной зависимости S от других параметров (т. е. без явного нахождения энтропии из её полного дифференциала (121)). Чтобы убедиться в этом, найдем прежде всего связь между c_p и c_V в общем случае.

Используя определение $c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ ($c_p dT = T(dS)_p$) в выражении (121) и выражение для дифференциала функции $V = V(T, p)$,

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \quad (p = \text{const}), \quad (122)$$

имеем (см. соотношения (26)):

$$\begin{aligned} c_p - c_V &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = pVT\alpha\beta = \\ &= p^2VT\beta^2\kappa = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \geq 0, \end{aligned} \quad (123)$$

где $\kappa \geq 0$. Иными словами, знание c_V и уравнения состояния позволяют установить c_p как функцию переменных (любых двух из совокупности p, V, T). Далее, следовательно, мы будем считать заданными c_V и c_p . Используем теперь запись коэффициентов с помощью якобианов и их свойства:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{\partial(x, z)}{\partial(y, z)} \equiv \frac{\partial(x, z)}{\partial(w, t)} \cdot \frac{\partial(w, t)}{\partial(yz)}, \quad (124)$$

где w, t – любые переменные из совокупности T, V, p, S , т. е. якобиан можно *формально* рассматривать как дробь. В комбинации с энтропией могут быть переменные T, V, p , т. е. TS, VS и pS могут быть

независимыми переменными. Имеем, используя калибровочную инвариантность и запись частных производных через якобианы,

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = 1, c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)}, c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)}. \quad (125)$$

Таким образом, исключить энтропию можно формальной заменой:

$$\partial(T, S) \Rightarrow \partial(p, V), \quad \partial(S, V) \Rightarrow \frac{c_V}{T} \partial(T, V),$$

$$\partial(S, p) \Rightarrow \frac{c_p}{T} \partial(T, p), \quad (126)$$

причем в силу свойств якобианов при перестановке переменных меняется знак.

Рассмотрим, например, адиабатическую сжимаемость системы

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S. \text{ Имеем}$$

$$\begin{aligned} \kappa_S &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} = \\ &= -\frac{c_V}{c_p} \cdot \frac{1}{V} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} = -\frac{\gamma^{-1}}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \equiv \frac{1}{\gamma} \kappa_T, \end{aligned} \quad (127)$$

т. е. адиабатическая сжимаемость выражается через изотермическую. Заметим, например, что этим методом легко получить выражение (121). Действительно, имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V &= \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = \frac{c_V}{T}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(V, p)}{\partial(V, T)} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \end{aligned} \quad (128)$$

Таким образом, с помощью формальной замены (126) можно выразить любой термодинамический коэффициент через $\alpha, \beta, \kappa_T = \kappa$.

Термодинамические функции и потенциалы

1. Мы знаем, как вычислять функцию $U=U(T,V)$; можно, однако, вычислить внутреннюю энергию как функцию двух любых других независимых переменных. В общем случае, соединяя неравенство (100) с выражением для первого начала термодинамики (54), получим

$$TdS \geq dU + pdV, \quad dU \leq TdS - pdV, \quad (129)$$

где знак равенства соответствует равновесным процессам:

$$dU = TdS - pdV. \quad (130)$$

Выражение (130) задает термодинамическую функцию $U = U(S, V)$. Важно понимать, что это выражение несет в себе информацию, заключающуюся в том, что частные производные от U и V по S сами являются термодинамическими параметрами $T = T(S, V)$ и $p = p(S, V)$, причем

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (131)$$

Такие переменные (S и V) являются «естественными», а функции от таких переменных называются термодинамическими функциями. В силу условия полного дифференциала с учетом выражения (131) имеем соотношение взаимности:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \quad (132)$$

которое является следствием начал термодинамики и свидетельствует о сокращении независимой информации, необходимой для описания системы. Разумеется, условие (132) следует и из свойств якобианов:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = - \frac{\partial(p, V)}{\partial(S, V)} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V. \quad (133)$$

Заметим, что в равновесном адиабатическом процессе ($S = \text{const}$) изменение внутренней энергии равно работе с обратным знаком, что очевидно, так как она совершается в этом случае за счет изменения внутренней энергии. Поэтому внутренняя энергия в естественных переменных может рассматриваться как *адиабатический потенциал*.

2. Рассмотрим теперь величину

$$H = U + pV, \quad (134)$$

называемую *энтальпией*. Дифференцируя равенство (134) с учетом того, что $d(pV) = pdV + Vdp$, и неравенства (129), получим

$$dH \leq TdS + Vdp,$$

или в равновесии

$$dH = TdS + Vdp. \quad (135)$$

Аргументами этой термодинамической функции являются естественные переменные S и p , причем

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p. \quad (136)$$

Функция $H = H(S, p)$ может рассматриваться как потенциал, изменение которого определяет теплоту процесса, если он протекает при постоянном давлении.

3. Рассмотрим величину

$$F = U - TS, \quad (137)$$

называемую *свободной энергией*. Дифференцируя равенство (137) с учетом неравенства (129), получим

$$dF \leq -SdT + pdV, \quad (138)$$

или в равновесии

$$dF = -SdT + pdV. \quad (139)$$

Аргументами этой термодинамической функции являются естественные переменные T и V , уже встречавшиеся в калорическом уравнении состояния, причем

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (140)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (141)$$

Изменение F при $T = \text{const}$ дает работу в изотермическом процессе (потому и свободная энергия) с обратным знаком и рассматривается, следовательно, как *изотермический потенциал*. Гельмгольц назвал ее свободной энергией, так как подразумевал, что при

$T = \text{const}$ в работу превращается не вся энергия, а лишь ее свободная часть. Имеем при изотермическом процессе

$$\delta A \leq -dF \quad T = \text{const}. \quad (142)$$

Убыль свободной энергии dF – это есть максимальная работа, которая может быть произведена изотермически в обратимом процессе. В необратимом она всегда меньше и может быть даже равна нулю, если процесс развивается самопроизвольно, тогда

$$dF \leq 0. \quad (143)$$

Этот результат формулируется как принцип убывания свободной энергии в термически изолированной замкнутой системе. Любой процесс, приближающий систему к равновесию, развивается в направлении убывания F . Подразумевается, что система характеризуется каким-то дополнительными параметрами, по которым минимизируется энергия при $T, V = \text{const}$. Заметим, что уравнение (140) для p очень удобно для нахождения уравнения состояния, если известна термодинамическая функция $F = F(T, V)$.

Из определения свободной энергии (137) и выражения (140) следует, что между внутренней энергией $U = U(T, V)$ и свободной энергией $F = F(T, V)$ существует связь:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{или} \quad U = \left(\frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_V. \quad (144)$$

Это уравнение Гиббса–Гельмгольца. Например, для идеального газа $U = c_V T$ оно позволяет найти свободную энергию

$$F(T, V) = c_V T \int T d \left(\frac{1}{T} \right) = -c_V T (\ln T + \varphi(V)) \quad (145)$$

с точностью до произвольной функции от объема. Разумеется, использование уравнения состояния идеального газа ($p = RT/V$) и выражения (140) позволяет найти функцию $\varphi(V)$:

$$p = \frac{RT}{V} = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = c_V T \frac{d\varphi(V)}{dV}; \quad \frac{d\varphi(V)}{dV} = (\gamma - 1) \cdot \frac{1}{V} \quad (146)$$

и
$$\varphi(V) = (\gamma - 1) \ln V + \text{const}, \quad (147)$$

так что
$$F(T, V) = -c_V T (\ln TV^{\gamma-1} + \text{const}), \quad (148)$$

как и должно быть в соответствии с определением (137) и выражениями (59) и (81). Ввиду того, что энтропия определена с точностью до постоянной, свободная энергия определена с точностью до линейной функции температуры. Разумеется, использование (140) дает также выражение для энтропии идеального газа (81).

4. Мы ввели $U = U(S, V)$, $H = H(S, p)$ и $F = F(T, V)$, и видно, что в качестве естественных переменных в термодинамических потенциалах фигурирует совокупность двух переменных, одна из которых относится к TS -диаграмме, а другая – к pV -диаграмме. Очевидно, что существует и четвертый термодинамический потенциал, являющийся функцией от T и p . Это «термодинамический потенциал» Гиббса

$$\Phi(T, p) = U - TS + pV = H - TS = F + pV, \quad (149)$$

так что

$$d\Phi = -SdT + Vdp \quad (150)$$

и

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p, V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T, \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (151)$$

Физический смысл такого потенциала станет ясным при рассмотрении термодинамических систем с переменным числом частиц (и фазовых переходов).

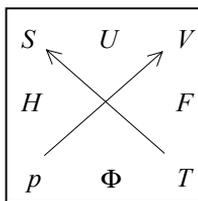


Рис. 13. Термодинамические функции и их естественные переменные

Если естественные переменные расположить в вершинах квадрата, а между ними по сторонам четыре указанных потенциала, то получим картину, дающую наглядное представление четырех термодинамических потенциалов и их естественных переменных (рис. 13).

5. Третье начало термодинамики

(принцип Нернста)

Согласно выражению (81), энтропия молекулярного газа при постоянном объеме или давлении логарифмически убывает с уменьшением температуры. Однако эти результаты имеют ограниченную область применимости, поскольку с понижением температуры молекулярный газ перестает быть идеальным, конденсируется в жидкость или твердое тело, а их энтропия совсем иная. Это, в частности, выражается в том, что теплоемкость конденсированных сред не остается постоянной, как в идеальном газе, а уменьшается с падением температуры, что было выяснено экспериментально. Стремление теплоемкости к нулю при стремлении к нулю абсолютной температуры ($T \rightarrow 0$) есть необходимое условие сходимости интеграла

$$\int_0^T c_x \frac{dT}{T} = \int_0^T \frac{\delta Q_x}{T} = S(T, x) - S(0, x). \quad (152)$$

На основании эмпирического обобщения обширных исследований теплоемкости конденсированного состояния Нернст получил асимптотическое соотношение при абсолютной температуре, стремящейся к нулю, между производными по температуре от свободной и внутренней энергий, из которого следовало, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, x) = S(0, x) = S(0) = 0 \quad (153)$$

при любом способе охлаждения: изобарическом, изохорическом и т. п. ($x: p, V, \dots$). Планк несколько уточнил формулировку: энтропия тела при приближении к абсолютному нулю стремится к конечному пределу $S(0)$, не зависящему от способа охлаждения (т. е. от других параметров состояния: p, V, \dots), т. е.

$$S(T, x) = S(0) + A(x) \cdot T^n \quad (n > 0), \quad (154)$$

где $A(x)$ – произвольная функция параметров состояния, а температура T близка к абсолютному нулю. В любом процессе энтропия стремится к одному и тому же значению $S(0)$, и поэтому изменить его, изменяя x , невозможно: $S(0, x) = S(0)$. Без особого ограничения общности можно считать, что $S(0) = 0$, если тело находится в равновесии (это не распространяется на аморфные твердые тела (стекла,

полимеры), которые остаются неравновесными при охлаждении, пребывая в метастабильном, но очень долгоживущем состоянии). Утверждение, сформулированное в выражении (154) и возведенное в принцип, часто рассматривается как третье начало термодинамики.

Из выражения (154) следует, что при стремлении температуры к абсолютному нулю величина

$$c_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = n \cdot A(x) \cdot T^n = n(S(T, x) - S(0)) \rightarrow 0, \quad (155)$$

т. е. получаем то, с чего начали. Однако имеется и новая содержательная сторона:

а) обращение в нуль при $T \rightarrow 0$ коэффициента теплового расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{\partial(Vp)}{\partial(Tp)} = -\frac{1}{V} \frac{\partial(TS)}{\partial(Tp)} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0; \quad (156)$$

б) стремление к нулю при $T \rightarrow 0$ термического коэффициента давления

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{\partial(pV)}{\partial(TV)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(TS)}{\partial(TV)} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (157)$$

Используя этот результат в соотношении (109) (или (110)), т. е. в «термодинамическом уравнении состояния», видим, что при $T \rightarrow 0$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T=0}, \quad (158)$$

т. е. давление определяется одной лишь упругой реакцией среды, или зависимостью внутренней энергии от объема.

в) принцип Нернста устанавливает недостижимость абсолютного нуля. Это легко установить, рассматривая две изохоры, отвечающие максимальному и минимальному объемам рабочего тела в цикле Карно. Изохоры выбраны только для примера. Можно использовать любое x , играющее аналогичную роль в конкретном тепловом насосе (рис. 14).

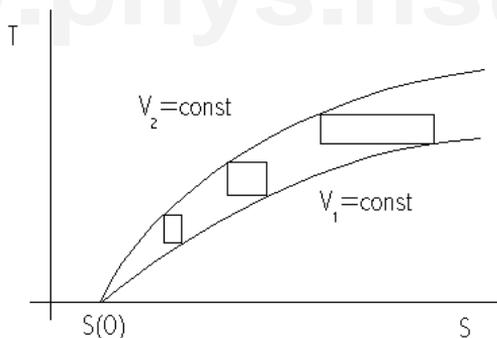


Рис. 14. Термодинамический цикл вблизи абсолютного нуля

Вследствие выражения (153) обе кривые сходятся в одной точке и при приближении к ней цикл Карно уменьшается настолько, что вырождается в вертикальную линию. Тепло перестает отводиться от охлаждаемого тела, когда температура последнего приближается к нулю. Хотя достичь абсолютного нуля невозможно, приблизиться к нему можно сколь угодно близко последовательностью шагов, каждый последующий из которых дается все трудней и становится все меньше. Пределом является абсолютный нуль. Это можно доказать и математически строго. Действительно, рассмотрим цикл Карно с холодильником, имеющим температуру $T_0=0$. Полное изменение энтропии обратимой машины на изотерме T_1 (нагреватель):

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}, \quad (159)$$

так как на участке, где температура $T_0 = 0$, энтропия $S = 0$ в силу третьего начала термодинамики. Но, с другой стороны,

$$\Delta S = \oint dS = 0. \quad (160)$$

Противоречие с тем, что $Q_1 \neq 0$, доказывает теорему.

6. Охлаждение газов

Процесс Гей-Люссака (Джоуля)

Это рассматривавшееся ранее адиабатическое (неравновесное) расширение в пустоту ($\delta Q = \delta A = 0$). Согласно первому началу термодинамики в этом процессе сохраняется внутренняя энергия ($U = \text{const}$). В эквивалентном бесконечно малом равновесном процессе коэффициент охлаждения есть

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{\partial(TU)}{\partial(VU)}. \quad (161)$$

Для преобразования таких выражений через параметры уравнения состояния и теплоемкости следует перейти к собственным переменным для U , т. е. S и V :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(TV)}{\partial(VU)} &= \frac{\partial(TU)}{\partial(VS)} \cdot \frac{1}{\frac{\partial(VU)}{\partial(VS)}} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V^{-1} \cdot \left| \begin{array}{cc} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \end{array} \right| = \\ &= \frac{1}{T} \left(T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \right) = \frac{\partial(TS)}{\partial(VS)} + \frac{pT}{Tc_V} = \frac{\partial(pV) \cdot T}{c_V \cdot \partial(VT)} + \frac{p}{c_V} = \\ &= \frac{1}{c_V} \left(p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right) = -\frac{1}{c_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T. \end{aligned} \quad (162)$$

Для идеального газа:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0,$$

а для газа Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{A}{c_V V^2} < 0. \quad (163)$$

Процесс Джоуля–Томсона

Этот неравновесный адиабатический процесс проводится при более мягких, чем в процессе Гей-Люссака, условиях, путем продавливания газа через пористую перегородку (рис. 15).



Рис. 15. «Дросселирование» газа в процесс охлаждения Джоуля–Томсона

В этом случае

$$A = p_2 V_2 - p_1 V_1, \quad 0 = U_2 - U_1 + A = H_2 - H_1, \quad (164)$$

где $H = U + pV$ – энтальпия, т. е. процесс является изоэнтальпийным ($H = \text{const}$). В эквивалентном бесконечно малом равновесном процесс коэффициент охлаждения есть

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H &= \frac{\partial(TH)}{\partial(pH)} = \frac{\partial(TH)}{\partial(pS)} \cdot \frac{1}{\frac{\partial(pH)}{\partial(pS)}} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \right] = \\ &= \left[\frac{\partial(TS)}{\partial(pS)} \cdot T - \frac{TV}{c_p} \right] \frac{1}{T} = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]. \end{aligned} \quad (165)$$

Используя уравнение состояния идеального газа, $V = \frac{RT}{p}$, по-

лучим, что этот коэффициент равен нулю, как и в процессе Гей-Люссака. Заметим, что в общем случае охлаждение возможно, если

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H > 0, \text{ или}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p > \frac{1}{T}, \quad (166)$$

где $n = N_0/V$ (N_0 – число Авогадро). Такое неравенство выполняется не всегда, как это будет показано, например, для газа Ван-дер-Ваальса.

Кривая инверсии

Вычислим теперь в явном виде коэффициент охлаждения газа Ван-дер-Ваальса в процессе Джоуля–Томсона. Для этого уравнение состояния рассматриваемого газа представим в виде:

$$p + an^2 = \frac{nkT}{1 - bn}, \quad (167)$$

где $a = A/N_0^2$, $b = B/N_0$. Дифференцируя его при $p = \text{const}$ получим

$$2an \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p = \frac{nk}{1 - bn} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p \frac{kT}{(1 - bn)^2}. \quad (168)$$

Используя определение α , преобразуем равенство (168) к виду

$$\left(\frac{kT}{(1 - bn)^2} - 2an \right) \alpha = \frac{k}{1 - bn}. \quad (169)$$

Если α удовлетворяет равенству (166), то, используя вместо величины α величину $\frac{1}{T}$ в равенстве (169), имеем эквивалентное неравенство:

$$\frac{kT}{(1 - bn)^2} - 2an < \frac{kT}{1 - bn}. \quad (170)$$

Именно этот знак неравенства обеспечивает охлаждение газа Ван-дер-Ваальса в процессе Джоуля–Томсона. Из неравенства (170) имеем

$$\frac{T}{2T_B} < (1 - bn)^2, \quad \text{где} \quad T_B = \frac{a}{bk} = \frac{A}{BR}. \quad (171)$$

Величина T_B – температура Бойля – важная характеристика кривой инверсии, т. е. кривой, разделяющей области разного знака величины $\alpha - \frac{1}{T}$. Согласно неравенству (171), кривая инверсии определяется равенством

$$\sqrt{\frac{T}{2T_B}} = 1 - bn. \quad (172)$$

Когда левая часть этого выражения меньше правой, то имеет место охлаждение, когда больше – нагрев, равенство определяет кривую инверсии, отделяющую область охлаждения от области нагрева (рис. 16).

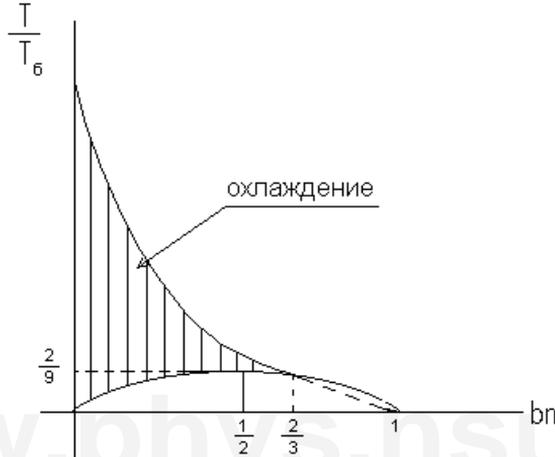


Рис. 16. Кривая инверсии

Кривая $p = 0$ есть $n = 0$ и

$$\frac{T}{T_B} = bn(1 - bn) \left(p < 0 \Rightarrow \frac{T}{T_B} < bn(1 - bn) \right). \quad (173)$$

Чтобы судить, возможна ли конденсация в области охлаждения, удобнее изобразить кривую инверсии на диаграмме pT (рис. 17).

Обозначим обе части равенства (172) через x :

$$T = 2T_B x^2 n = (1 - x)/b. \quad (174)$$

Исключим с помощью выражения (174) T и n из уравнения состояния (167). Тогда зависимость $p(x)$ определяется уравнением

$$3x^2 - 4x + 1 + \frac{pb}{kT_B} = 0. \quad (175)$$

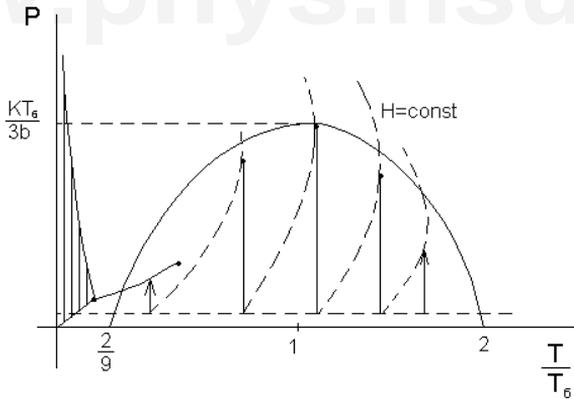


Рис. 17. Кривая инверсии на pT -диаграмме

Его решение имеет вид

$$\sqrt{\frac{T}{2T_B}} = x = \frac{2}{3} \pm \sqrt{\frac{4}{9} - \frac{1}{3} \left(1 + \frac{pb}{kT_B}\right)} \quad (176)$$

и определяет двузначную функцию $T(p)$, пересекающую ось T/T_B при $p = 0$ в двух точках:

$$\sqrt{\frac{T}{T_B}} = \frac{2}{3} \pm \frac{1}{3}, \quad \frac{T}{T_B} = \frac{2}{9}, \quad \frac{T}{T_B} = 2. \quad (177)$$

В вершине кривой, где радикал обращается в нуль, достигается давление

$$p = \frac{kT_B}{3b}, \quad (178)$$

а $T/T_B = 8/9$. Поскольку охлаждение имеет место только под кривой инверсии, то оно возможно в ограниченных пределах температурного интервала. При $p = 0$ верхняя граница температур – температура инверсии – $T_i = 2T_B$. Сжижение возможно, если кривая сосуществования газ–жидкость хотя бы частично лежит внутри области, ограниченной кривой инверсии. Кривые одинаковой энтальпии, вдоль которых смещается система в процессе «дресселирова-

ния», имеют такую форму, что $(\partial T/\partial p)_H = 0$ в точках их пересечения с кривой инверсии и, следовательно, $(\partial p/\partial T)_H = \infty$, т. е. кривые одинаковой энтальпии пересекают кривую инверсии вертикально, имея положительную производную внутри и отрицательную – снаружи. В идеальном газе они чисто вертикальные кривые ($c_p T = H = \text{const}$). И только в реальном газе (и лишь под кривой инверсии) «дросселирование» Джоуля–Томсона переводит вещество в состояние с той же энтальпией, но меньшей температурой. Часть этого вещества (за счет остального газа) можно теперь изотермически сжать, после чего повторить процесс, добившись еще большего охлаждения. Последовательность можно продолжать, пока небольшое количество газа не охладится до такой степени, что при его изотермическом сжатии не образуется жидкая фаза. Такое охлаждение можно начинать с температур ниже температуры инверсии T_i .

Температура Бойля и температура инверсии

Температура Бойля T_B – важная характеристика газа, определяющая, в частности, температуру инверсии $T_i = 2T_B$. Однако данное выражением (171) определение температуры Бойля носит модельный характер и её связь с температурой инверсии T_i увязана с уравнением Ван-дер-Ваальса. На самом деле T_B и T_i должны быть определены в общем случае. Для начала заметим, что в идеальном газе

$$H = U + pV = U + RT = (c_V + R)T = c_p T \quad (179)$$

с точностью до const. В общем случае

$$H = U + RT \cdot F, \quad \text{где } F = \frac{pV}{RT} \quad (180)$$

(так называемый «фактор сжимаемости» вещества). В идеальном газе $F = 1$, но в общем случае его зависимость от давления имеет вид, изображенный на рис. 18.

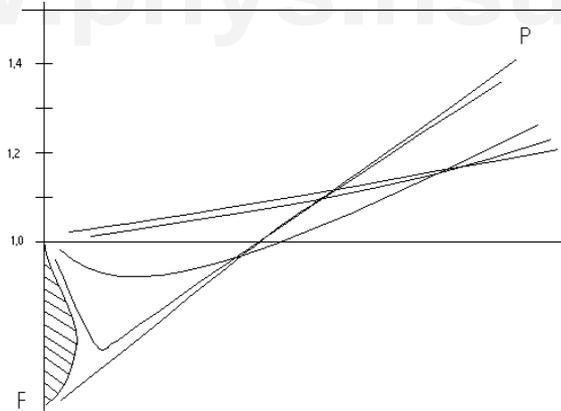


Рис. 18. Зависимость «фактора сжимаемости» от давления

т. е. уменьшается с ростом p на низкотемпературных изотермах и увеличивается на высокотемпературных. На низкотемпературных изотермах ясно виден минимум в так называемой «точке Бойля» ($p = p_B$), через который проходят кривые $F(p)$. Возвращаясь к газу Ван-дер-Ваальса, представим F следующим образом:

$$F = \frac{pV}{RT} = \frac{V}{V-B} - \frac{A}{RTV} = 1 + \left(B - \frac{A}{RT}\right) \cdot \frac{1}{V} + \left(\frac{B}{V}\right)^2 + \left(\frac{B}{V}\right)^3 + \dots \quad (181)$$

В общем случае это «вириальное разложение» (от лат. *vires* сила) имеет вид

$$F = 1 + \frac{B_0}{V} + \frac{C_0}{V^2} + \frac{D_0}{V^3} + \dots \quad (182)$$

Коэффициенты B_0, C_0, D_0 , зависящие только от температуры T , называются соответственно вторым, третьим и т. п. «вириальными» коэффициентами. Для определения минимума $F(p)$ достаточно удержать два вириальных слагаемых в разложении (182) и потребовать, чтобы

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V^2} \left(B_0 + \frac{2C_0}{V}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0. \quad (183)$$

Это равенство в принципе удовлетворяется, только если B_0 и C_0 разных знаков, причем $B_0 < 0$. С увеличением температуры точка Бойля p_B сдвигается к точке $p = 0$, где свойства газа приближаются к идеальным, и из равенства (183) получим

$$p_B = - \frac{B_0(T) \cdot RT}{2C_0(T)}. \quad (184)$$

Температура, при которой давление p_B достигает нуля, и есть точка Бойля, определяемая в общем случае как

$$B_0(T_B) = 0. \quad (185)$$

Из уравнений (181) и (182) следует, что в модели Ван-дер-Ваальса

$$B_0 = B - A/RT \quad (186)$$

и температура Бойля соответствует выражению (171). При $T < T_B$ знак величин B_0 и $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T$ при $p = 0$ ($V \rightarrow \infty$) (так как

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0$$

) отрицателен, т. е. фактор сжимаемости с конденсацией газа уменьшается, и, лишь пройдя через минимум, начинает возрастать. При $T > T_B$ он монотонно возрастает с самого начала. Не очевидно, однако, связано ли это свойство с охлаждением при дросселировании. Последнее определяется условием (166) и тогда

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \left(\frac{\partial \left(\frac{V}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = F \left(\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T}\right) = F \left(\alpha - \frac{1}{T}\right) > 0. \quad (187)$$

При малых значениях p можно использовать укороченное вириальное разложение, определив кривую инверсии следующим образом:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p \rightarrow 0} = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dB_0}{dT} - \alpha \cdot B_0\right) = 0. \quad (188)$$

Учитывая, что на кривой инверсии $\alpha = \frac{1}{T}$, получим уравнение для температуры инверсии:

$$\frac{dB_0}{dT_0} = \frac{B_0}{T_0}.$$

Используя выражение (186), нетрудно удостовериться, что в модели Ван-дер-Ваальса действительно $T_i = 2T_B$. Столь простая связь температуры инверсии с температурой Бойля является, конечно, особенностью простейшей модели реального газа.

В общем случае уравнение (185), задающее температуру T_B и уравнение (189), определяющее температуру инверсии, независимы. Используя измеренный или рассчитанный второй вириальный коэффициент, можно получить из них надежные сведения об обеих температурах для каждого конкретного газа. Достоинством модели Ван-дер-Ваальса является способность описать, пусть качественно или почти количественно, но зато при любых давлениях p все важнейшие особенности поведения реальных газов при охлаждении.

7. Термодинамика различных систем

Равновесное тепловое излучение

В качестве примера исследования произвольных термодинамических систем рассмотрим сначала так называемый фотонный газ, находящийся в тепловом равновесии. С феноменологической точки зрения это излучение «чёрного тела». Этот образ позволяет отличить равновесное излучение от неравновесного, каким является излучение любого источника (лампа, лазер, излучение тела, выведенного из равновесия со средой). Аналогом такой неравновесной системы является молекулярный пучок. Но если излучение замкнуто в «чёрном», то есть в непроницаемом для него ящике, то это термодинамическая система в равновесии с «ящиком», т. е. с окружающей средой. Стенки «ящика» достаточно толстые (в идеале бесконечно толстые), а сам он находится при температуре $T = \text{const}$. Находящееся в его полости излучение и называют тепловым, или «черным».

Важнейшей особенностью системы является то, что от занимаемого объема V зависит количество излучения, но не его свойства, которые определяются только температурой. В этом отношении излучение в равновесии со стенками «чёрного ящика» подобно пару над поверхностью жидкости. Увеличение полости, занятой излучением (паром), приводит к увеличению числа фотонов (молекул) в ней, оставляя неизменным давление на стенки, а также плотности всех экстенсивных величин (числа частиц, внутренней энергии, энтропии и свободной энергии):

$$N = nV, U = uV, S = sV, F = fV, \quad (190)$$

где соответствующие плотности $u(T)$, $s(T)$, $f(T)$ – функции только температуры. Что касается давления света, то оно, согласно выра-

жениям (140), есть $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ и также является только функцией

температуры, причем методами термодинамики в совершенно общем случае устанавливается связь его с плотностью энергии:

$$p = \frac{1}{3}U, \quad p = -f(T) = \frac{1}{3}U(T), \quad (191)$$

т. е. электродинамической информации первой формулы вполне достаточно, чтобы, считая теперь излучение равновесным, опреде-

лить термодинамическими методами зависимость $u(T)$ плотности внутренней энергии излучения от его от температуры.

Заметим, что для построения полной термодинамики системы нам, как указывалось, необходимо знание термического уравнения состояния и теплоемкости c_V , удовлетворяющей соотношению (111) (условию полного дифференциала для внутренней энергии). В рассматриваемом случае «заданным» согласно уравнениям (190) и (191) является общий вид термического и калорического уравнений состояния. Этого оказывается достаточно для построения термодинамики. Действительно, используя «термодинамическое уравнение состояния» (109) (или (110)), получим:

$$U = T \cdot \frac{dp}{dT} - p \quad \text{или} \quad \frac{du}{dT} = \frac{4u}{T}. \quad (192)$$

Интегрируя второе уравнение (192), получим

$$u(T) = \alpha T^4, \quad (193)$$

где α есть мировая постоянная, независимая от природы «чёрного ящика». Если бы это было не так, то при одной и той же температуре в разных ящиках устанавливалась бы разная плотность излучения, и при соединении их световодом поток излучения устремлялся бы из одного в другой, стремясь уравнивать плотности излучения. Это привело бы к охлаждению одного ящика и нагреву другого, вопреки принципу Клаузиуса. Постоянная α , пропорциональная постоянной Стефана–Больцмана, может быть установлена только микроскопическим рассмотрением. Строго говоря, постоянная Стефана–Больцмана есть пропорциональная величине α величина σ , определяющая плотность потока лучистой энергии

$$\sigma = \frac{1}{4} c \alpha = 5,67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \text{град}^4 \text{с}}. \quad (194)$$

Учитывая уравнения (191), имеем

$$f(T) = -\frac{1}{3} \alpha \cdot T^4, \quad (195)$$

откуда для плотности энтропии (см. выражения (140), (190)) и соответственно теплоемкости имеем выражения

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{4}{3} \alpha \cdot T^3, \quad c_V = T \cdot \frac{ds}{dT} = 4\alpha \cdot T^3 \quad (196)$$

www.phys.nsu.ru

в полном соответствии с принципом Нернста.

Заметим, что из выражений (193) и (190) для внутренней энергии U можно получить выражение для свободной энергии F , если уравнение состояния неизвестно. Используя уравнение Гиббса-Гельмгольца (144) и выражение для внутренней энергии (калорическое уравнение состояния) $U = V\alpha \cdot T^4$, получим

$$F = \alpha \cdot TV \int T^4 d \frac{1}{T} = -\alpha \cdot TV \int T^2 dT = -\alpha \cdot V \left(\frac{T^4}{3} + \varphi(V)T \right). \quad (197)$$

Используя теперь принцип Нернста,

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{4}{3} \alpha \cdot VT^3 + \alpha \cdot V \varphi(V) \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0, \quad (198)$$

найдем $\varphi(V) = 0$. При этом из полученного выражения автоматически следует линейная зависимость свободной энергии F от объема V (см. выражение (190)) и уравнение состояния

www.phys.nsu.ru

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{3} \alpha \cdot T^4. \text{ Нахождение уравнения состояния с использованием формулы (197) определяет давление } p \text{ с точностью до линейной функции температуры.}$$

Поверхностное натяжение

При наличии границы раздела жидкой и газообразной фазы эта граница не является плоской, а есть переходная область конечной толщины со своими свойствами, отличными от свойств однородных фаз. Поэтому свободная энергия реальной системы отличается от свободной энергии идеальной системы, разделенной абсолютно резкой границей. Поскольку избыток свободной энергии возникает при учете поверхности раздела, он прямо пропорционален её площади S . Эту площадь можно изменять в определенных пределах, изменяя форму жидкости, но это требует усилий, противостоящих силам поверхностного натяжения. Если, например, жидкость находится в рамке с подвижной планкой (рис. 19), то ее обе поверхности (фронтальная и тыловая) действуют на планку длины ℓ с силой $\sigma \cdot \ell$. Чтобы обратимо растянуть жидкость, требуется приложить силу $2\sigma \cdot \ell$, которая при смещении на dh произведет работу

www.phys.nsu.ru

$$\delta \cdot A = -\sigma \cdot d\Pi, \quad (\Pi = 2lh). \quad (199)$$

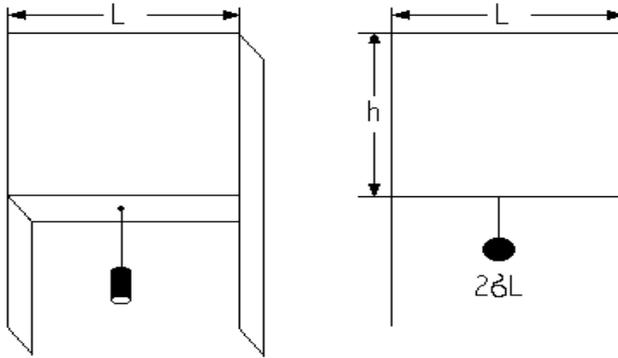


Рис. 19. Силы поверхностного натяжения

Видно, что формальное отождествление с газовой термодинамикой можно осуществить, положив $p \Rightarrow -\sigma$, $V \Rightarrow \Pi$. Используя выражение (142), имеем:

$$dF = \sigma \cdot d\Pi \text{ при } T = \text{const} \quad (200)$$

или

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial \Pi} \right)_T = \frac{F}{\Pi}, \quad F = \sigma \cdot \Pi. \quad (201)$$

Этот результат является следствием того факта, что поверхностное натяжение σ зависит только от температуры T и ни от чего больше:

$$\sigma = \sigma(T), \quad (202)$$

т. е. поверхностная фаза является еще одной системой, подобной излучению и пару: ее можно увеличить количественно, развивая поверхность, но все ее остальные свойства определяются исключительно температурой. Сама величина поверхностного натяжения σ является удельным (на единицу площади) избытком свободной энергии поверхности, а уравнение (202) является аналогом уравнения состояния для газов, т. е. уравнением состояния данной системы. Также существуют удельные избытки внутренней энергии и энтропии:

$$u = \frac{U}{\Pi}, \quad s = \frac{S}{\Pi}. \quad (203)$$

В соответствии с уравнением Гиббса–Гельмгольца (144) и (140) имеем

$$u = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}, \quad s = -\frac{d\sigma}{dT}. \quad (204)$$

Это означает, что знание зависимости $\sigma(T)$ позволяет построить термодинамику поверхностного натяжения, например, найти «скрытую» теплоту образования единицы площади жидкой пленки в изотермическом процессе:

$$\lambda = T \left(\frac{\partial S}{\partial \Pi} \right)_T = T \cdot s = -T \frac{d\sigma}{dT} \quad (\lambda + \sigma = u). \quad (205)$$

Если принимать во внимание поверхностные эффекты, то изменение свободной энергии F в системе жидкость–пар при постоянной температуре ($T = \text{const}$) есть

$$dF = -(p_1 - p_2) dV_1 + \sigma \cdot d\Pi, \quad (206)$$

где индекс 1 относится к жидкой, а 2 – к газовой фазе. Если имеем каплю жидкости сферической формы, то

$$\Pi = 4\pi \cdot R^2, \quad V_1 = \frac{4}{3}\pi \cdot R^3. \quad (207)$$

Используя эти выражения в выражении (206), получим

$$dF = -\Delta p \cdot 4\pi \cdot R^2 dR + \sigma \cdot 8\pi \cdot R dR, \quad (208)$$

где Δp – перепад давлений между жидкостью и паром, который однозначно определяется равенством нулю коэффициента при величине dR :

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R}. \quad (209)$$

Это известная формула Лапласа, утверждающая, что давление внутри капли выше, чем под плоской поверхностью жидкости.

Диэлектрики и магнетики

Рассмотрим термодинамические свойства поляризующихся сред (диэлектриков), помещенных в электрическое поле E . Как известно из электродинамики, такое поле взаимодействует с дипольными

моментами молекул (полярный диэлектрик) или с наведенными дипольными моментами (неполярный диэлектрик), вызывая их ориентацию вдоль направления поля (поляризация). Вектор поляризации (электрический дипольный момент) есть

$$P = \kappa(T)E, \quad (210)$$

т. е. он направлен по полю и, в отсутствие насыщения, пропорционален его величине. Электрическая восприимчивость $\kappa(T)$, зависящая только от температуры, есть

$$\kappa(T) = \begin{cases} \text{const} - \text{неполярный диэлектрик} \\ \frac{A}{T} - \text{полярный диэлектрик} \end{cases}. \quad (211)$$

Вектор индукции D , учитывающий искажение поля, обусловленное наличием диэлектрика, есть

$$D = E + \frac{4\pi}{V}P = E + \frac{4\pi}{V}\kappa(T)E = \left(1 + \frac{4\pi}{V}\kappa(T)\right)E \equiv \varepsilon(T)E, \quad (212)$$

где $\varepsilon(T) = 1 + \frac{4\pi}{V}\kappa(T)$ – диэлектрическая проницаемость вещества. Работа, совершаемая источником электрического поля, есть

$$\delta A = -\frac{V}{4\pi}E \cdot dD. \quad (213)$$

Здесь объем V считается постоянным, и термодинамическими параметрами являются E , D , T , причем выражение (212), связывающее величины E , D , T , есть термическое уравнение состояния. Из этого следует, что, переходя от формул термодинамики газов к формулам термодинамики диэлектриков, надо сделать замену:

$$p \rightarrow -\frac{V}{4\pi}E, \quad V \rightarrow D. \quad (214)$$

Мы, как указывалось, пренебрегаем электрострикцией и пьезоэлектрическим эффектом, полагая в выражениях (212) и (213) $V = \text{const}$. Дифференциал внутренней энергии есть

$$dU = TdS + \frac{V}{4\pi}E \cdot dD, \quad (215)$$

аналог теплоемкости c_V есть теплоемкость c_D , а аналог теплоемкости c_p есть теплоемкость c_E ; основные термодинамические тожде-

ства для исключения энтропии имеют вид

$$-\frac{4\pi}{V} \frac{\partial(TS)}{\partial(ED)} = 1, \quad c_D = T \frac{\partial(DS)}{\partial(DT)}, \quad c_E = T \frac{\partial(ES)}{\partial(ET)}. \quad (216)$$

С помощью соотношения (212) $\left(D = E + \frac{4\pi}{V} P \right)$ выражение (213) для работы можно представить в виде

$$\delta A = \delta A' + \delta A'' = -d \frac{VE^2}{8\pi} - E \cdot dP. \quad (217)$$

Вводя новую термодинамическую функцию

$$U^* = U - \frac{VE^2}{8\pi}, \quad (218)$$

получим вместо дифференциала (215) дифференциал

$$dU^* = TdS + EdP \quad (219)$$

функции U^* , для которой собственными переменными являются энтропия S и поляризация P . Следует иметь в виду, что величина E – электрическое поле, искаженное присутствием диэлектрика, и величина U^* не имеет смысла внутренней энергии за вычетом энергии электрического поля в вакууме. Стандартная замена перехода от газовой термодинамики к термодинамике диэлектриков в указанных переменных есть

$$p \rightarrow -E, \quad V \rightarrow P, \quad (220)$$

аналог c_V есть c_p , а аналог c_p есть c_E , и

$$\frac{\partial(TS)}{\partial(EP)} = 1, \quad c_p = T \frac{\partial(PS)}{\partial(PT)}, \quad c_E = T \frac{\partial(ES)}{\partial(ET)}. \quad (221)$$

Совершенно аналогично рассматривается термодинамика пара- и диамагнетиков, помещенных во внешнее магнитное поле H . Вектор намагничивания есть

$$M = \kappa(T)H, \quad (222)$$

где $\kappa(T)$ – магнитная восприимчивость, описываемая второй формулой (211) для парамагнетиков (намагниченность обусловлена магнитными моментами молекул) и первой формулой для диамагнетиков ($\kappa < 0$), обладающих наведенным магнитным моментом вследствие Ларморовской прецессии электронов в магнитном поле. Введем вектор магнитной индукции

$$B = H + \frac{4\pi}{V} M = H + \frac{4\pi}{V} \kappa(T) H = \left(1 + \frac{4\pi}{V} \kappa(T) \right) H \equiv \mu(T) H,$$

где
$$\mu(T) = 1 + \frac{4\pi}{V} \kappa(T) \quad (223)$$

– магнитная проницаемость вещества. Таким образом, работа, совершаемая магнитным полем, есть

$$\delta A = -\frac{VH}{4\pi} dB. \quad (224)$$

Стандартная замена для перехода от формул термодинамики газов к термодинамике магнетиков есть

$$p \rightarrow -\frac{VH}{4\pi}, \quad V \rightarrow B. \quad (225)$$

Дифференциал внутренней энергии есть $dU = TdS + \frac{VH}{4\pi} \cdot dB$.

Аналог теплоемкости c_V есть теплоемкость c_B , а аналог теплоемкости c_p есть теплоемкость c_H и

$$-\frac{4\pi}{V} \frac{\partial \cdot (TS)}{\partial \cdot (HB)} = 1, \quad c_B = T \frac{\partial (BS)}{\partial (BT)}, \quad c_H = T \frac{\partial (HS)}{\partial (HT)}. \quad (226)$$

Аналогично случаю диэлектриков, в рассматриваемом случае можно перейти к переменным H и M , введя

$$U^* = U - \frac{VH^2}{8\pi} \quad dU^* = TdS + HdM. \quad (227)$$

Таким образом, формальное отличие термодинамики магнетиков и диэлектриков – в замене буквенных обозначений.

В качестве примера рассчитаем количество тепла, выделяющееся (поглощающееся) в диэлектрике при изотермическом включении

поля с напряженностью E . Используем при этом термодинамический потенциал Гиббса с собственными переменными T и E :

$$\Phi = U - TS - \frac{VED}{4\pi}, \quad (228)$$

или

$$d\Phi = -SdT - \frac{V}{4\pi} DdE, \quad (229)$$

причем $D = \varepsilon(T)E$. Интегрируя выражение (229), имеем

$$\Phi(T, E) = \Phi(T, 0) - \frac{V}{8\pi} \varepsilon \cdot E^2. \quad (230)$$

Так как $S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_E$, то из выражения (230) получим

$$S(T, E) = S(T, 0) + \frac{V}{8\pi} \varepsilon'(T)E^2,$$

или при постоянной температуре ($T = \text{const}$) имеем количество теплоты

$$Q_T = T(S(T, E) - S(T, 0)) = \frac{VT\varepsilon'(T)E^2}{8\pi}, \quad (231)$$

где $\varepsilon'(T)$ есть производная по температуре от величины $\varepsilon(T)$.

Для неполярных диэлектриков $-\varepsilon(T) = \text{const}$ и $Q_T = 0$, для поляр-

ных диэлектриков $\varepsilon(T) = 1 + \frac{A}{T}$ ($A > 0$) и

$$Q_T = -\frac{VAE^2}{8\pi \cdot T} < 0, \quad (232)$$

т. е. тепло выделяется. Физически это очевидно. Действительно, при включении электрического поля над диэлектриком совершается работа. Вместе с тем потенциальная энергия диполей уменьшается вследствие ориентации диполей по полю. Поэтому кинетическая энергия, а вместе с ней и температура должны были бы возрасть. Но так как процесс происходит при постоянной температуре ($T = \text{const}$), то тепло должно отводиться в термостат.

В принципе для построения полной термодинамики, наряду с уравнением состояния, необходимо знание какой-либо из теплоемкостей.

8. Системы с переменным числом частиц

Рост энтропии в процессах смешивания

До сих пор мы рассматривали термодинамические системы с постоянным числом частиц. Переходя теперь к системам с несохраняющимся числом частиц, рассмотрим, прежде всего, изменение энтропии при смешивании двух газов, каждый из которых в начальный момент представляет собой равновесную термодинамическую систему, число частиц в которой будет изменяться в процессе смешивания. В конечном состоянии термодинамическая система – это двухкомпонентная равновесная система. Будем считать газ идеальным. Распространим, прежде всего, выражение для энтропии одного моля газа на случай произвольного количества газа. Термодинамические величины, относящиеся к одному молю вещества, мы будем далее обозначать малыми буквами, а большими буквами – величины, относящиеся ко всей термодинамической системе. Имеем для одного моля газа (см. выражение (81)):

$$s - s_0 = c_V \ln \frac{TV^{\gamma-1}}{T_0 v_0^{\gamma-1}} = \frac{R}{\gamma-1} \ln \frac{TV^{\gamma-1}}{T_0 v_0^{\gamma-1}}, \quad (233)$$

где v – молярный объем. Используя аддитивность экстенсивных величин, имеем:

$$s = \frac{S}{\nu} \quad \text{и} \quad v = \frac{V}{\nu}, \quad (234)$$

где V – число молей газа. Используя выражения (233) и (234) для полной энтропии всей системы, получим:

$$S = \frac{\nu R}{\gamma-1} \ln(TV^{\gamma-1}) + A, \quad (235)$$

где величина

$$A = \nu \left(s_0 - \frac{R}{\gamma-1} \ln(T_0 V_0^{\gamma-1}) \right) - \nu R \ln \nu = B\nu - R\nu \ln \nu$$

зависит от числа молей; постоянная B от числа молей не зависит.

Хотя эта формула относится к одному какому-либо газу, с ее помощью можно рассчитать и энтропию составных многокомпонентных систем. В простейшем случае такая система состоит из двух сосудов, содержащих разные идеальные газы, но при одинако-

вой температуре (рис. 20). Энтропия всей системы до смешивания, будучи величиной экстенсивной, есть $S = S_1 + S_2$, где

$$S_1 = \nu_1 \frac{R}{\gamma_1 - 1} \ln(TV_1^{\gamma_1 - 1}) + B_1\nu_1 - R\nu_1 \ln \nu_1 ,$$

$$S_2 = \nu_2 \frac{R}{\gamma_2 - 1} \ln(TV_2^{\gamma_2 - 1}) + B_2\nu_2 - R\nu_2 \ln \nu_2 .$$
(236)

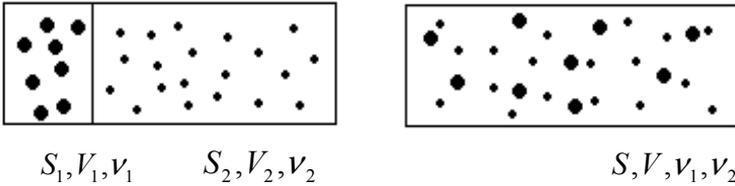


Рис. 20. Смешивание газов

Если бы каждый газ занимал весь объем V поодиночке, то

$$S'_1 = \frac{\nu_1 R}{\gamma_1 - 1} \ln T(V_1 + V_2)^{\gamma_1 - 1} + B_1\nu_1 - R\nu_1 \ln \nu_1 ,$$

$$S'_2 = \frac{\nu_2 R}{\gamma_2 - 1} \ln T(V_1 + V_2)^{\gamma_2 - 1} + B_2\nu_2 - R\nu_2 \ln \nu_2 .$$
(237)

Возникает вопрос, можно ли складывать эти энтропии, когда компоненты находятся в одном и том же объеме, как это происходило при использовании выражений (236) для нахождения энтропии системы для разделенных компонент. Положительный ответ на этот вопрос вытекает из рассмотрения весьма важного мысленного эксперимента. Предположим, что газы, находящиеся при одинаковой температуре в двух цилиндрах одинакового объема V , разделены двойной перегородкой и адиабатически изолированы от окружающей среды. Вообразим, что цилиндры способны вдвигаться друг в друга без трения. Причем те их перегородки, которые вдвигаются в другой цилиндр, прозрачны для находящегося там газа (т. е. полупроницаемы) (рис. 21).

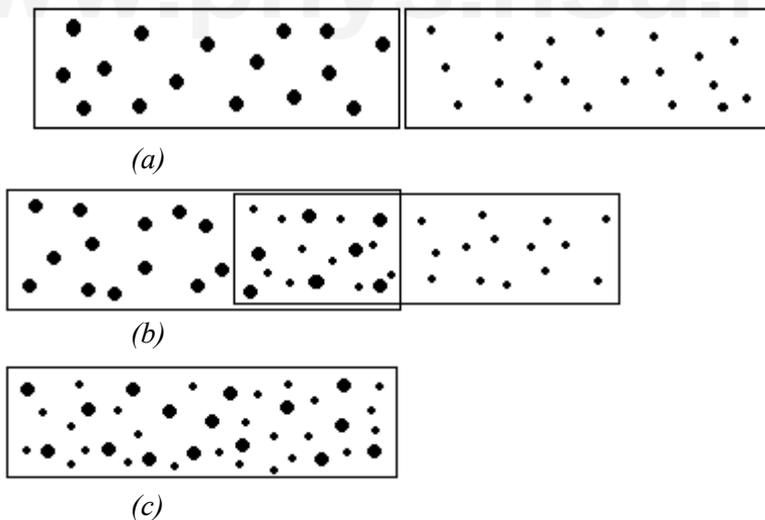


Рис. 21. Мысленный эксперимент Гиббса

Поскольку свободно проникающий через перегородку газ не оказывает на нее давления, сближение цилиндров не встречает никакого сопротивления. Следовательно, газы можно квазистатически (и в данном эксперименте обратимо) соединить в одном объеме V , не затратив на это ни работы, ни тепла, т. е.

$$A = Q = 0, \quad (238)$$

а значит, согласно первому началу термодинамики, $\Delta U = 0$. Для идеальных газов это приводит к тому, что температура неизменна, и энтропия системы после окончательного соединения цилиндров остается такой же, какой была в первоначальном состоянии (так как в обратимом процессе не подводилось тепло: $\delta Q = T(S - S') = 0$).

А в нем энтропия складывалась из энтропии пространственно разделенных компонент

$$S' = S'_1 + S'_2, \quad (239)$$

каждая из которых занимает весь объем V . Хотя рассмотренный мысленный эксперимент, предложенный Гиббсом, в действительности вряд ли осуществим, он теоретически обосновывает рецепт вычисления энтропии смеси идеальных газов как суммы энтропии

компонент, имеющих одинаковую температуру и объем. Так же должна вычисляться и внутренняя энергия, и давление смеси на стенки соединенных цилиндров. Они непроницаемы для обоих газов и поэтому испытывают общее давление

$$p(T, V) = p_1(T, V) + p_2(T, V), \quad (240)$$

согласно хорошо известному закону Дальтона: давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений его компонент. Согласно выражениям (236), (237) и (239), изменение энтропии при смешивании равно

$$\begin{aligned} \Delta S &= S' - S = S'_1 + S'_2 - S_1 - S_2 = \\ &= \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0, \end{aligned} \quad (241)$$

т. е. энтропия смеси двух идеальных различных газов возрастает. При $V_1 = V_2$

$$\Delta S = (\nu_1 + \nu_2) R \ln 2. \quad (242)$$

Возрастание энтропии, согласно выражению (241) (или выражению (242)), происходит при смешивании любых двух идеальных газов. Поэтому возникает иллюзия, что такое же возрастание произойдет и при смешивании одинаковых газов (с одинаковым удельным объемом). Но, с другой стороны, из выражений (233) и (234) видно, что удаление перегородки, не изменяющее удельного объема ($\nu_1/V_1 = \nu_2/V_2$), не изменяет и энтропию. (Заметим, что необходи-

мо, чтобы $p_1 = \frac{\nu_1 RT}{V_1} = p_2 = \frac{\nu_2 RT}{V_2}$, для того чтобы процесс был

обратим, иначе, конечно, энтропия возрастает). В кажущемся противоречии состоит парадокс Гиббса. Его разрешение в том, что формула (239) и, следовательно, выражения (241) и (242) не распространяются на один и тот же газ, так как не существует полупроницаемой перегородки для одних и тех же молекул. Она либо непроницаема для них, либо проницаема одинаково в обе стороны. В последнем случае при вдвигании цилиндров газ будет уплотняться и за счет производимой работы нагреваться, так что энтропия в правой части выражения (239) будет относиться к более высокой температуре. Если же вложение цилиндров происходит изотермически,

то придется отводить тепло, в которое превратилась работа, и энтропия конечного состояния окажется меньше начальной суммы на величину ΔS , причем

$$A = \int_{2V}^V p \cdot dV = -\nu RT \ln 2 = -T(S' - S) = -T\Delta S, \quad (243)$$

$$S'' = S' + \frac{A}{T} = S' - \Delta S = S. \quad (244)$$

Это формально правильное разъяснение оставляет, однако, некоторую неудовлетворенность, связанную с тем, что различие между газами можно стараться уменьшить, выбирая близкие элементы или даже изотопы. Однако различие в энтропии не уменьшается. Как выяснилось намного позже, это различие в поведении разных и одного и того же газа при смешивании носит фундаментальный характер и является одним из следствий принципа тождественности одинаковых частиц. Последние принципиально неразличимы, и после изъятия перегородки нельзя сказать, какая из частиц находится в той или иной части сосуда. Эта неразличимость и устанавливает качественную разницу между смешиванием разных и одного и того же газов. Плавно устранить эту разницу нельзя вследствие законов квантовой механики.

Открытые системы

В открытых равновесных термодинамических системах имеем

$$\begin{aligned} dU &= T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot d\nu, \\ dH &= T \cdot dS + V \cdot dp + \mu \cdot d\nu, \\ dF &= -S \cdot dT - p \cdot dV + \mu \cdot d\nu, \\ d\Phi &= -S \cdot dT + V \cdot dp + \mu \cdot d\nu, \end{aligned} \quad (245)$$

т. е. в потенциалы добавлен член, учитывающий изменение числа частиц (молей) в системе. Величина μ имеет размерность энергии в расчете на моль и называется химическим потенциалом

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial \nu} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \nu} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial \nu} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \nu} \right)_{T,p}. \quad (246)$$

Заметим, что во всех потенциалах присутствует одна и та же величина μ , которая имеет функционально различный вид в раз-

личных переменных. Учитывая экстенсивный характер величин S и V , имеем, что все потенциалы открытой системы:

$$U, \quad F = U - TS, \quad H = U + pV, \quad \Phi = U - TS + pV \quad (247)$$

являются экстенсивными величинами, и можно ввести молярные величины, которые теперь мы обозначаем малыми буквами, сохранив большие для V молей. Эти молярные величины зависят от интенсивных переменных T и p и от молярных аргументов s и v (234), т. е.

$$\begin{aligned} U(S, V, \nu) &= \nu u\left(\frac{S}{\nu}, \frac{V}{\nu}\right), \\ F(T, V, \nu) &= \nu f\left(T, \frac{V}{\nu}\right), \\ H(S, p, \nu) &= \nu h\left(\frac{S}{\nu}, p\right), \\ \Phi(T, p, \nu) &= \nu \varphi(T, p). \end{aligned} \quad (248)$$

Используя определения (246) и (248), получим, что

$$\mu(T, p) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \nu}\right)_{T, p} = \varphi(T, p), \quad (249)$$

т. е. химический потенциал в переменных T и p не зависит от V , и есть термодинамический потенциал Гиббса, отнесенный к молю вещества. Другие определения μ (246), очевидно, дают связь (247), но для удельных величин, т. е.

$$\mu = u - Ts + pv, \quad \mu = f + pv, \quad \mu = h - Ts, \quad (250)$$

в чем легко убедиться непосредственным дифференцированием выражений (248), предусмотренным в определении химического потенциала (246). Заметим, что химический потенциал в других, нежели T и p , переменных зависит от числа молей V . Таким образом, согласно определению химического потенциала как удельного термодинамического потенциала Гиббса (249), имеем (см. выражение (150)):

$$d\mu = -s \cdot dT + v \cdot dp, \quad (251)$$

где T и p – собственные переменные для $\mu = \mu(T, p)$ с той лишь оговоркой, что производные от него дают удельные термодинамические параметры.

Используя то, что $U(S, V, \nu)$ – полный дифференциал, получим:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, \nu} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V, \nu}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial \nu}\right)_{S, V} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V, \nu}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial \nu}\right)_{S, V} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S, \nu}, \end{aligned} \quad (252)$$

или, переходя к якобианам:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(TS)}{\partial(pV)} &= -1 \quad \text{при} \quad \nu = \text{const}, \\ \frac{\partial(TS)}{\partial(\mu\nu)} &= -1 \quad \text{при} \quad V = \text{const}, \\ \frac{\partial(pV)}{\partial(\mu\nu)} &= 1 \quad \text{при} \quad S = \text{const}, \end{aligned} \quad (253)$$

и при аналогичном рассмотрении дифференциалов других потенциалов получим дополнительно

$$\begin{aligned} \frac{\partial(pV)}{\partial(\mu\nu)} &= 1 \quad \text{при} \quad T = \text{const}, \\ \frac{\partial(TS)}{\partial(\mu\nu)} &= -1 \quad \text{при} \quad p = \text{const}, \end{aligned} \quad (254)$$

т. е. помимо основного термодинамического тождества, сформулированного при $V = \text{const}$, имеем еще два:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(TS)}{\partial(\mu N)} &= -1 \quad \text{при} \quad V = \text{const} \quad \text{и} \quad p = \text{const}, \\ \frac{\partial(pV)}{\partial(\mu N)} &= 1 \quad \text{при} \quad S = \text{const} \quad \text{и} \quad T = \text{const}. \end{aligned} \quad (255)$$

9. Фазовые переходы

Фазовое равновесие в двухфазной системе

Фазой называется гомогенная (однородная) часть вещества, отделенная от другой границей раздела. Рассмотрим двухфазную систему, состоящую из жидкости и её пара, помещенную в замкнутый объем V при температуре T . Свободная энергия такой системы зависит от распределения вещества между фазами и положения границы раздела: $F = F(V_1, V_2, \nu_1, \nu_2, T)$. Здесь V_1 и V_2 – объёмы, занятые жидкостью и паром соответственно, а ν_1 и ν_2 – содержащееся в них количество молей (частиц), причем

$$V_1 + V_2 = V \quad \text{и} \quad \nu_1 + \nu_2 = \nu. \quad (256)$$

В этих условиях в термостатированной ($T = \text{const}$) системе реально изменяемыми являются две переменные, например V_1 и ν_1 . Именно от них зависит распределение вещества между объемами, занятыми жидкой фазой и паром соответственно, при постоянных значениях величин ν , V и T .

Действительно, свободная энергия двухфазной системы при наличии идеальной границы есть

$$F = F_1 + F_2, \quad (257)$$

причем

$$\begin{aligned} dF_1 &= -p_1 \cdot dV_1 + \mu_1 \cdot d\nu_1 - S_1 \cdot dT, \\ dF_2 &= -p_2 \cdot dV_2 + \mu_2 \cdot d\nu_2 - S_2 \cdot dT, \end{aligned} \quad (258)$$

так что с учетом законов сохранения (256) и того, что $S = S_1 + S_2$, получим

$$dF = -(p_1 - p_2)dV_1 + (\mu_1 - \mu_2)d\nu_1 - p_2dV + \mu_2d\nu - SdT. \quad (259)$$

Если система замкнута и термостатирована, то, согласно неравенству (143), имеем

$$dF = -(p_1 - p_2) \cdot dV_1 + (\mu_1 - \mu_2) \cdot d\nu_1 \leq 0 \quad (260)$$

и при приходе к равновесию, когда $dF = 0$, имеем

$$p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (261)$$

Первое из равенств (261) является условием гидростатического равновесия: давление на поверхность жидкости с обеих сторон

должно быть одинаковым, чтобы она не пришла в движение. Если же поверхность смещена в ту или иную сторону относительно равновесного положения, то одна из фаз сжата, а другая – расширена. Возникающая разность давлений стремится вернуть границу в прежнее положение. Возникает смещение dV_1 того же знака, что и направляющее усилие, равное $p_1 - p_2$, и тогда $dF < 0$, т. е. свободная энергия убывает до тех пор, пока величина $p_1 - p_2$ не станет равной нулю.

Чтобы понять условие химического равновесия в равенствах (261), надо оставить границу раздела в покое, но учесть, что она прозрачна для молекул, переходящих из фазы в фазу. Если химический потенциал в одной фазе больше, чем в другой, то число частиц в ней начнет убывать, а в другой фазе – возрастать. Свободная энергия будет падать, пока вещество не распределится между фазами таким образом, чтобы средние энергии на одну частицу (на один моль) сравнялись, как того требует второе из равенств (261).

Сформулировать условия равновесия можно и в том случае, если фиксированы не величины T и V , а величины T и p . Однако минимизируется в этом случае не свободная энергия, а термодинамический потенциал

$$d\Phi \leq 0 \quad \text{при } T, p, \nu = \text{const}. \quad (262)$$

Учитывая, что

$$d\Phi = dF + p \cdot dV + V \cdot dp \quad (263)$$

и $p = \text{const}$ из уравнения (259) при $T, \nu = \text{const}$, получим

$$d\Phi = -(p_1 - p_2)dV_1 - (p_2 - p)dV + (\mu_1 - \mu_2)dv_1 \leq 0. \quad (264)$$

В результате воспроизводятся прежние условия (261):

$$p_1 = p_2 = p, \quad \mu_1 = \mu_2 = \mu_0 \quad (265)$$

с тем лишь уточнением, что не только давления жидкости и пара равны друг другу, но и точно таким же должно быть и внешнее давление p на систему, если мы хотим поддерживать ее в состоянии равновесия. Это давление есть давление насыщенного пара p_0 .

Представляет интерес то, каким образом удовлетворяются оба условия (265). Учтем, что, согласно соотношениям (250) и (140),

$$\mu = f + pv = f - v \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T, \quad (266)$$

причем это соотношение имеет место в какой угодно точке на изотерме. Но газ не переходит непрерывно в жидкость, а сосуществует с ней на одной изотерме, причем положение обеих точек выбирается так, чтобы одновременно выравнились и химические потенциалы, и давление в этих точках. Учитывая, что $p = -(\partial f / \partial v)_T$, ясно, что давление задается касательной к кривой $f(V)$ при $T = \text{const}$, а μ есть отрезок, отсекаемый этой касательной на оси ординат. Равенство давлений имеет место, если касательные параллельны. Это условие можно осуществить большим числом способов, если бы не равенство химических потенциалов, т. е. касательные должны совпадать, а это возможно единственным способом. Фазовое равновесие возможно только между такими состояниями вещества (жидкости и пара), которым отвечают точки касания этой прямой с кривой $f(V)$. Аргументы этих точек устанавливают изменение удельного объема вещества при его переходе из жидкого 1 в парообразное состояние 2, величину равновесного давления p_0 и химического потенциала μ_0 (при заданной температуре T). Построение Максвелла, которое мы обсудили, позволяет сделать важный прогноз относительно величины p_0 . Ему отвечает «полочка Максвелла», соединяющая на изотерме жидкое и парообразное состояния. О высоте «полочки» можно получить определенные сведения, если известно уравнение состояния, описывающее $p(v)$ на изотерме (например, уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса). Поскольку эти уравнения аналитические, их можно экстраполировать в межфазную область, в которой равновесное состояние невозможно, так как $\frac{dp}{dv} > 0$. «Петля» Ван-дер-Ваальса сшивает устойчивые ветви изотермы с $\frac{dp}{dv} < 0$. Очевидно, что «полочка» лежит в промежутке между максимумом и минимумом на этой «петле», но эта неопределенность несовместима с однозначным определением равновесия. И действительно, из равенств (265) и (266) имеем:

$$f_1 + pV_1 = f_2 + pV_2 \quad p = p_0(T), \quad (267)$$

но

$$f_1 - f_2 = - \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T dv = \int_{v_1}^{v_2} p(v, T) dv. \quad (268)$$

Сравнивая выражения (267) и (268), имеем

$$p_0(T) = \frac{1}{V_2 - V_1} \int_{v_1}^{v_2} p(v, T) dv \quad (269)$$

и $p_0(T) = p(v_1, T) = p(v_2, T)$, т. е. величина скачка удельных объемов определяется правилом Максвелла (равенство площадей 1 и 2 на рис. 22).

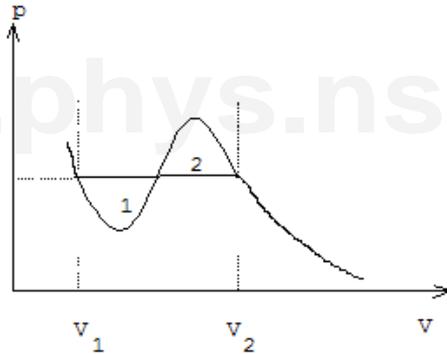


Рис. 22. Правило Максвелла на pV -диаграмме

В свою очередь, изобара на TS -плоскости (для газа Ван-дер-Ваальса) имеет вид, показанный на рис. 23. Покажем, что положение изотермы равновесия, определяющее скачок удельной энтропии, удовлетворяет тому же правилу Максвелла (т. е. равенство площадей 1 и 2). Действительно, из выражений (265) и (250) имеем:

$$h_1 - Ts_1 = h_2 - Ts_2 \quad (270)$$

и

$$h_2 - h_1 = \int_{s_1}^{s_2} \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p ds = \int_{s_1}^{s_2} T(s, p_0) ds = T(s_2 - s_1). \quad (271)$$

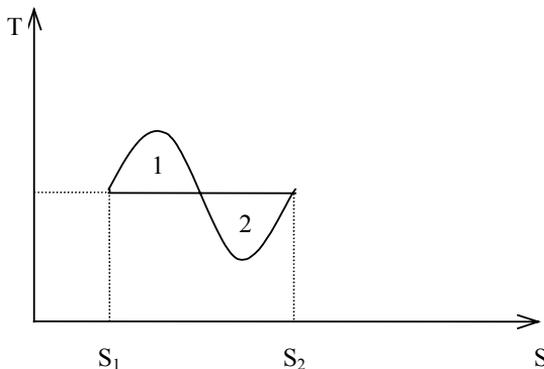


Рис. 23. Правило Максвелла на TS -плоскости

Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса

Итак, кривая фазового равновесия определяется как зависимость равновесного давления p от температуры T из уравнения

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p). \quad (272)$$

Эта кривая совпадает с кривой, определяемой выражением (269). Однако для этой кривой в общем случае можно получить дифференциальное уравнение. Заметим, что, согласно выражению (251), терпящие разрыв удельная энтропия и удельный объем являются первыми частными производными химического потенциала

$$s_i = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p, \quad v_i = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T, \quad (i = 1, 2). \quad (273)$$

Если рассматривать $\mu(T, p)$ как единую функцию для обеих фаз, то при фазовом переходе эта функция непрерывна, а ее первые частные производные терпят разрыв. Такие переходы называются фазовыми переходами первого рода, как, например, переход «жидкость – пар». В силу равенства (272) имеем:

$$d\mu_1(T, p) = d\mu_2(T, p) \quad (274)$$

при перемещении вдоль кривой фазового перехода из одной точки в другую, близкую к первой, так что с учетом выражения (251) получим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}. \quad (275)$$

Здесь введена удельная (молярная) теплота перехода (скрытая теплота парообразования)

$$\lambda = T(s_2 - s_1). \quad (276)$$

Полученное уравнение (275) – это уравнение Клапейрона–Клаузиуса, показывающее, что при $\lambda > 0$ (переход с поглощением тепла) величина $\frac{dp}{dT} > 0$, т. е. при фазовом переходе с увеличением объема температура растет с ростом давления (кипение), а при переходе с уменьшением – давление уменьшает температуру перехода (плавление льда). Для нахождения зависимости $p(T)$ (или $T(p)$) вдоль кривой фазового перехода необходимо знать уравнение состояния для каждой фазы ($v_1 = f_1(p, T)$ и $v_2 = f_2(p, T)$), а также зависимость теплоты перехода от температуры. Однако в некоторых случаях задача упрощается.

Например, при рассмотрении равновесия жидкости и пара при температурах ниже критической, когда $v_2 \ll v_1$, пар с хорошей точностью можно считать идеальным газом, для которого $v_2 = \frac{RT}{p}$. Тогда уравнение (275) примет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{RT^2}, \quad (277)$$

и, считая $\lambda = \text{const}$, в результате решения этого уравнения получим

$$p = p_\infty \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right), \quad (278)$$

где p_∞ – давление при $T \rightarrow \infty$. На самом деле выражение (278) становится неприемлемым при $T \geq T_k$, где T_k – критическая темпе-

ратура. Поэтому для определения давления p_∞ удобно воспользоваться тем, что давление насыщенного пара при $T = 373^0 K$ есть 1 атм. Обычно уравнение (277) используют для определения трудно измеряемой величины λ по экспериментально определяемой зависимости $p = p(T)$. Уравнение (275) позволяет решить ряд задач. Пусть, например, $A(p, T)$ – любая физическая величина, зависящая от давления p и температуры T (это может быть молярный объем, энтропия или теплоемкость любой из фаз), и нас интересует ее изменение вдоль кривой фазового перехода. Очевидно, с учетом уравнения (275) получим, вычисляя полные производные вдоль кривой фазового равновесия:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dA}{dp}\right)_\mu &= \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p \frac{dT}{dp} = \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p \frac{T(v_2 - v_1)}{\lambda}, \\ \left(\frac{dA}{dT}\right)_\mu &= \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}, \end{aligned} \quad (279)$$

где индексом μ обозначены производные вдоль кривой фазового равновесия. В качестве иллюстрации вычислим, например, сжимаемость насыщенного пара. Следует помнить, что такая сжимаемость – это не просто сжимаемость обычного пара (рассматриваемого нами обычно как идеальный газ), поскольку в процессе сжатия пар должен оставаться насыщенным. Имеем (см. выражение (279)), учитывая, что $v_2 > v_1$ и $v_2 = RT/p$,

$$\kappa_\mu = -\frac{1}{v_2} \left(\frac{dv_2}{dp}\right)_\mu = \frac{1}{p} \left(1 - \frac{RT}{\lambda}\right), \quad (280)$$

что отличается от сжимаемости $\frac{1}{p}$ идеального газа. Заметим, что в области применимости выражения (280) поправка в круглых скобках не превышает единицу, а, как правило, значительно меньше.

Равенства (265) являются, разумеется, не только условиями равновесия двухфазной системы, но применимы и к системе, состоящей из любого числа фаз. При этом условия равновесия записываются для каждой пары фаз и дают кривую $p(T)$ сосуществования

двух рассматриваемых фаз. Если кривые для двух разных пар пересекаются в некоторой точке, то в ней становится возможно сосуществование трех фаз одновременно. Такова тройная точка воды (рис. 24), где сходятся кривая «жидкость – пар» и кривая сублимации, отделяющая неупорядоченные фазы от кристаллической.

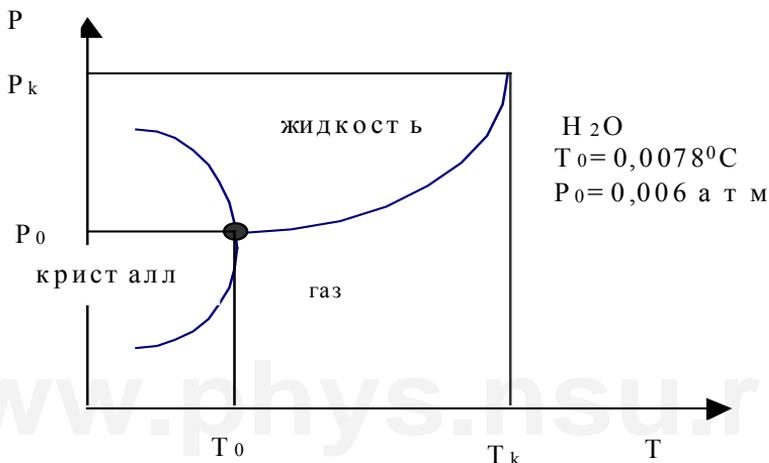


Рис. 24. Тройная точка

Вообще говоря, эти две кривые не обязательно пересекаются, как, например, в гелии, где твердая, жидкая и газовая фазы одновременно в равновесии быть не могут (рис. 25).

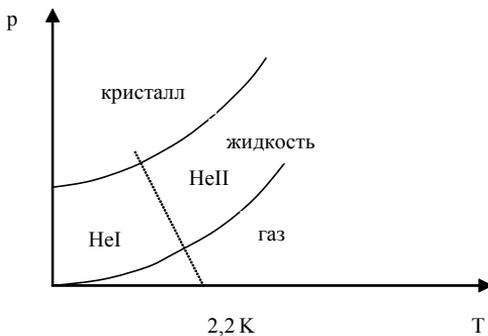


Рис. 25. Фазовая диаграмма гелия

Но две твердые и жидкая или три различные модификации кристаллической фазы довольно часто сосуществуют в точках пересечения кривых, отделяющих их друг от друга, например, различные модификации льда и воды (рис. 26).

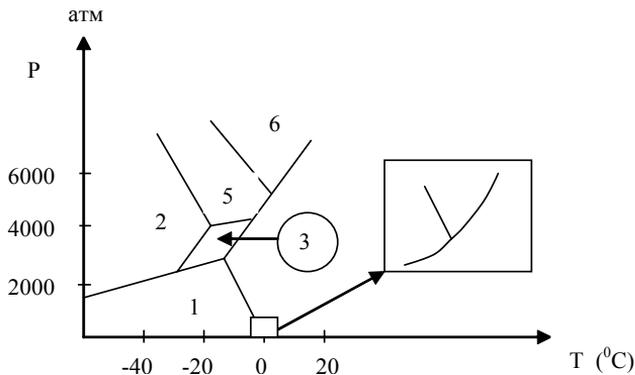


Рис. 26. Модификации льда

Фазовые переходы второго рода

Наряду с рассмотренными фазовыми переходами, при которых непрерывным остаётся лишь химический потенциал, а его первые производные терпят скачок, существуют переходы, когда наряду с непрерывностью химического потенциала μ при переходе в другую фазу сохраняется непрерывность его первых частных производных ($S_1 = S_2$, $V_1 = V_2$ в точке перехода), а терпят скачок его вторые производные:

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p = - \frac{c_p}{T},$$

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (281)$$

т. е. сжимаемость, теплоемкость при постоянном давлении и коэффициент изобарического теплового расширения. Физически такие переходы чаще всего связаны со скачкообразным изменением ка-

ких-либо свойств симметрии тела. Таков, например, фазовый переход между He I и He II .

Библиографический список

Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. Учеб. пособие для вузов. М.: Наука, 1972.

Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика. М.: Иностран. лит., 1955.

Сивухин Д. В. Общий курс физики: Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука, 1979.

www.phys.nsu.ru

*Докторов Александр Борисович,
Бурштейн Анатолий Израилевич*

ТЕРМОДИНАМИКА

Курс лекций

www.phys.nsu.ru

© Интернет версия подготовлена для
сервера Физического факультета НГУ
<http://www.phys.nsu.ru>

Подписано в печать .
Формат 60x84/16. Офсетная печать.
Уч.-изд. л. 5.25. Тираж 360 экз.
Заказ № .

Лицензия ЛР № 021285 от 6 мая 1998 г.
Редакционно-издательский центр НГУ
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2

www.phys.nsu.ru