

Министерство образования и науки РФ  
Алтайский государственный университет

В. А. Литвинов, А. Г. Тюменцев

# ТЕРМОДИНАМИКА

*Учебное пособие*



Барнаул

---

Издательство  
Алтайского государственного  
университета  
2014

УДК 536  
ББК 22.3  
Л 641

**Рецензент:**

доктор физико-математических наук, профессор  
*С.А. Безносюк*

**Литвинов, В. А.**

Л 641 **Термодинамика** [Текст] : учебное пособие / В. А. Литвинов, А. Г. Тюменцев. — Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2014. — 112 с.

ISBN 978-5-7904-1641-5

Настоящее учебное пособие составлено в соответствии с требованиями ФГОС ВПО по направлениям «Физика» и «Радиофизика» и отражает содержание курса термодинамики, читаемого студентам физико-технического факультета Алтайского государственного университета. В учебном пособии изложен теоретический материал лекций, а также приведены контрольные вопросы и задачи для закрепления и самостоятельной работы студентов.

УДК 536  
ББК 22.3

*Настоящее издание опубликовано в рамках реализации  
Программы стратегического развития  
Алтайского государственного университета*

ISBN 978-5-7904-1641-5

© Литвинов В. А.,  
Тюменцев А. Г., 2014  
© Оформление. Издательство  
Алтайского государственного  
университета, 2014

# Оглавление

|          |  |          |
|----------|--|----------|
| <b>1</b> | <b>Основные положения термодинамики</b>                  | <b>7</b> |
| 1.1      | Предмет термодинамики . . . . .                          | 7        |
| 1.1.1    | Введение . . . . .                                       | 7        |
| 1.1.2    | Термодинамические системы . . . . .                      | 9        |
| 1.1.3    | Гомогенные и гетерогенные системы . . . . .              | 10       |
| 1.2      | Нулевое начало термодинамики . . . . .                   | 11       |
| 1.2.1    | Температура . . . . .                                    | 11       |
| 1.2.2    | Внутренняя энергия. Работа. Теплота . . . . .            | 13       |
| 1.2.3    | Термическое и калорическое уравнения состояния . . . . . | 15       |
| 1.2.4    | Равновесные и неравновесные процессы . . . . .           | 16       |
| 1.3      | Первое начало термодинамики . . . . .                    | 21       |
| 1.3.1    | Уравнение первого начала . . . . .                       | 21       |
| 1.3.2    | Теплоемкости и скрытые теплоты . . . . .                 | 23       |
| 1.3.3    | Основные термодинамические процессы . . . . .            | 24       |
| 1.4      | Второе начало термодинамики . . . . .                    | 27       |
| 1.4.1    | Общая характеристика второго начала . . . . .            | 28       |
| 1.4.2    | Математическая формулировка второго начала . . . . .     | 30       |
| 1.4.3    | Термодинамическая температура . . . . .                  | 32       |
| 1.4.4    | Основное уравнение термодинамики . . . . .               | 34       |
| 1.5      | Второе начало. Неравновесные процессы . . . . .          | 36       |
| 1.5.1    | Теоремы Карно . . . . .                                  | 36       |
| 1.5.2    | Основное неравенство ТД . . . . .                        | 39       |
| 1.5.3    | Самопроизвольный переход теплоты . . . . .               | 41       |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 1.5.4    | Пределы применимости второго начала . . . . .                           | 41        |
| 1.6      | Третье начало ТД . . . . .  | 43        |
| 1.6.1    | Формулировка третьего начала . . . . .                                  | 43        |
| 1.6.2    | Вычисление энтропии. Вырождение идеально-<br>го газа . . . . .          | 44        |
| 1.6.3    | Химический потенциал . . . . .  | 46        |
| 1.7      | Итоги главы . . . . .   | 48        |
| <b>2</b> | <b>Термодинамика равновесных систем</b>                                 | <b>51</b> |
| 2.1      | Методы термодинамики . . . . .  | 51        |
| 2.1.1    | Метод циклов . . . . .  | 51        |
| 2.1.2    | Термодинамические потенциалы и их произ-<br>водные . . . . .            | 53        |
| 2.1.3    | Термодинамические потенциалы сложных систем                             | 62        |
| 2.1.4    | Термодинамические потенциалы идеального газа                            | 63        |
| 2.2      | Условия термодинамического равновесия . . . . .                         | 66        |
| 2.2.1    | Общие условия равновесия и устойчивости . .                             | 66        |
| 2.2.2    | Равновесие однородной системы . . . . .                                 | 68        |
| 2.2.3    | Равновесие однофазной системы во внешнем поле                           | 71        |
| 2.3      | Многофазные системы . . . . .   | 74        |
| 2.3.1    | Равновесие двухфазной однокомпонентной си-<br>стемы . . . . .           | 74        |
| 2.3.2    | Правило фаз Гиббса . . . . .  | 77        |
| 2.3.3    | Фазовые переходы первого рода . . . . .                                 | 77        |
| 2.3.4    | Фазовые переходы второго рода . . . . .                                 | 79        |
| 2.4      | Приложения теории фазовых переходов . . . . .                           | 81        |
| 2.4.1    | Фазовый переход в сверхпроводящее состояние                             | 81        |
| 2.4.2    | Фазовые переходы $\lambda$ -типа . . . . .                              | 83        |
| 2.4.3    | Изотермы реального газа . . . . .                                       | 84        |
| 2.4.4    | Поверхностное натяжение . . . . .                                       | 85        |
| 2.4.5    | Роль поверхностного натяжения при образова-<br>нии новой фазы . . . . . | 87        |
| 2.5      | Термодинамика низких температур . . . . .                               | 89        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 2.5.1    | Эффект Джоуля - Томпсона . . . . .                                       | 90         |
| 2.5.2    | Охлаждение газа в детандерах . . . . .                                   | 92         |
| 2.5.3    | Магнитное и ядерное охлаждение . . . . .                                 | 92         |
| 2.5.4    | Состояния с отрицательной температурой . . . . .                         | 93         |
| 2.6      | Термодинамика электромагнитных систем . . . . .                          | 95         |
| 2.6.1    | Равновесное тепловое излучение . . . . .                                 | 96         |
| 2.6.2    | Термодинамика плазмы . . . . .   | 98         |
| <b>3</b> | <b>Термодинамика неравновесных систем</b>                                | <b>103</b> |
| 3.1      | Неравновесная термодинамика . . . . .                                    | 103        |
| 3.1.1    | Локальное равновесие и основное уравнение термодинамики . . . . .        | 103        |
| 3.1.2    | Уравнения баланса и законы сохранения . . . . .                          | 105        |
| 3.1.3    | Линейный закон. Соотношение взаимности Онсагера . . . . .                | 107        |
| 3.1.4    | Устойчивость стационарных состояний и нелинейная термодинамика . . . . . | 109        |

## Предисловие

Учебное пособие представляет собой лекционный курс, который читался на физическом факультете, а впоследствии на физико-техническом факультете Алтайского государственного университета в рамках блока теоретической физики. Материал каждой лекции оканчивается контрольными вопросами и задачами для самостоятельной работы студентов.

В учебном пособии не ставилась цель изложить весь материал курса, предусмотренный университетской программой. Полное изучение термодинамики требует дополнительного чтения известных учебников, список которых приведен в заключении и на основе которых и разработан данный курс. Здесь же приводится материал, излагаемый в лекционной части.

# Глава 1

## Основные положения термодинамики

### 1.1 Предмет термодинамики

*Дано определение объекта исследования термодинамики.*

#### 1.1.1 Введение

Термодинамика и статистическая физика рассматривают явления, обусловленные совокупным действием огромного числа непрерывно движущихся молекул и других частиц, из которых состоят окружающие нас тела. Благодаря огромному количеству этих частиц ( $\sim 10^{23}$ ) беспорядочное их движение приобретает новые качества — независимость макроскопических свойств от начального положения этих частиц.

Термодинамика (ТД) и статфизика (СТФ) изучают тепловую форму движения материи, закономерности которого проявляются не только в атомно-молекулярных совокупностях, но и в таких системах, как электромагнитное излучение. ТД изучает свойства равновесных физических систем исходя из трех основных законов, на-

зываемых постулатами термодинамики, и не использует явно информации о молекулярном строении вещества. СТФ при рассмотрении этих же свойств термодинамических систем с самого начала опирается на молекулярное представление о строении физических систем, широко применяя методы теории вероятностей.

Термодинамика изучает закономерности теплового движения в равновесных системах и при переходе систем в равновесие, а также обобщает эти закономерности на неравновесные системы.

ТД — феноменологическая наука, которая является первым шагом на пути к изучению закономерностей в большом количестве непрерывно движущихся и взаимодействующих частиц. Она возникла из потребностей теплотехники. Широкое применение в начале XIX в. паровых машин поставило перед наукой задачу теоретического изучения работы тепловых машин с целью повышения их коэффициента полезного действия (к.п.д.). Это исследование было проведено французским ученым Сади Карно, доказавшим в 1824 г. теоремы, определяющие максимальный к.п.д. Эти теоремы позволили в дальнейшем сформулировать второе начало термодинамики.

В 40-х гг. XIX в. Джоулем и Майером был установлен механический эквивалент теплоты, что позволило сформулировать первое начало термодинамики. В виде оформленной научной теории ТД появилась в 50-х гг. XIX в. в трудах Клаузиуса и Томпсона (Кельвина), которые дали современные формулировки второго начала и ввели понятие энтропии и абсолютной термодинамической температуры.

В 1906 г. был установлен новый закон природы — третье начало термодинамики. Период становления ТД и СТФ охватывает более ста лет.

В "создании" термодинамики приняло участие несколько поколений ученых, что привело к возникновению многих эквивалентных формулировок основных законов термодинамики и множеству методических подходов в изложении материала.



### 1.1.2 Термодинамические системы

Макроскопической системой называется материальный объект, состоящий из большого числа частиц.

Макроскопические параметры — параметры, характеризующие систему в целом и её отношение к внешним объектам.

В каждом конкретном случае параметры принято делить на внешние и внутренние. *Внешними* ( $a$ ) называют параметры, определяемые телами, не входящими в рассматриваемую систему. *Внутренние* ( $b$ ) параметры определяются совокупным движением частиц и их распределением в пространстве. При определенном способе фиксирования системы один и тот же параметр может быть либо внешним, либо внутренним.

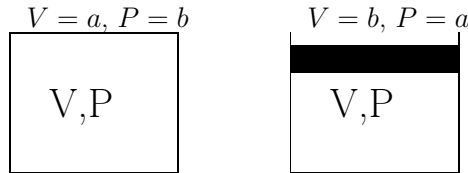


Рис. 1.1. Внешние и внутренние параметры

На рисунке 1.1 показаны два случая, в которых объем и давление выступают попеременно в роли внешних и внутренних параметров.

Совокупность независимых макроскопических параметров определяет состояние системы. Состояние называется *стационарным*, если параметры не изменяются с течением времени. Если в системе также отсутствуют стационарные потоки, то такое состояние называется *равновесным*. Термодинамической системой обычно называют систему, находящуюся в термодинамическом равновесии.

Внутренние параметры системы разделяют на интенсивные и экстенсивные. Параметры, не зависящие от массы или числа ча-

стиц в системе, называют *интенсивными*. Параметры, пропорциональные массе или числу частиц, называются *аддитивными*, или *экстенсивными*.

Система, энергия которой нелинейно зависит от числа частиц, не является термодинамической.

С молекулярной точки зрения равновесные внутренние параметры могут быть определены как среднее значение за большой промежуток времени.

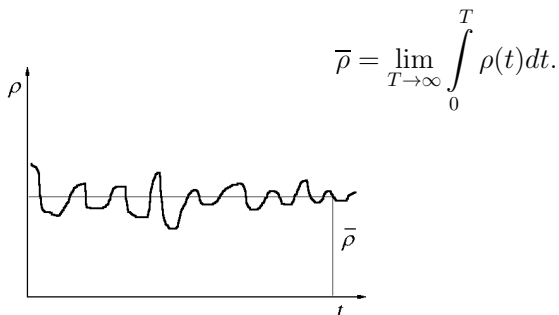


Рис. 1.2. Зависимость плотности от времени на небольшом масштабе

На рисунке 1.2 приведен пример с мелкомасштабным наблюдением плотности.

### 1.1.3 Гомогенные и гетерогенные системы

*Гомогенные* — это системы, свойства которых изменяются непрерывно при переходе от одной точки наблюдения к другой. Частным случаем таких систем являются физически однородные системы, например, смеси различных газов и растворов.

*Гетерогенные* системы — это системы, состоящие из нескольких гомогенных тел, таким образом, что внутри систем имеются разрывы в изменении свойств этих тел. Такие системы представляют

собой либо совокупности различных агрегатных состояний вещества или различных кристаллических модификаций. Гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются какие-либо свойства, называется *фазой*. Фаза — это более широкое понятие, чем агрегатное состояние вещества.

Кроме фазы, важное значение имеет понятие «компонента». Это такая часть системы, содержание которой не зависит от содержания других частей. Компонент в химически не реагирующих газах столько, сколько в ней различных газов. Система с двумя компонентами называется бинарной, тремя — тройной (тринарной).

### Контрольные вопросы и задания

1. Поясните, в чем отличие стационарного состояния от равновесного?
2. Приведите примеры интенсивных и экстенсивных параметров.
3. Приведите примеры гомогенных и гетерогенных систем.
4. Приведите примеры однокомпонентных и многокомпонентных систем.

## 1.2 Нулевое начало термодинамики

*Введено понятие температуры. Даны определения работы и количества теплоты.*

### 1.2.1 Температура

*Первый постулат. Всякая изолированная макроскопическая система с течением времени приходит в состояние термодина-*

*мического равновесия и никогда самопроизвольно выйти из него не может.*

Это положение является обобщением экспериментальных данных и может служить определением рамок применимости ТД. С точки зрения СТФ равновесное состояние — это наиболее вероятное состояние с флуктуационными отклонениями от него. Постулат о термодинамическом равновесии ограничивает применимость ТД сверху, так как для систем с большим числом частиц  $N$  гравитационное взаимодействие приводит к наличию больших флуктуаций. Системы с малым числом частиц также подвержены большим относительным флуктуациям, обусловленным тепловым движением молекул.

*Второй постулат. Если две равновесные системы  $A$  и  $B$  привести в тепловой контакт, то независимо от различия или равенства их внешних параметров они или останутся по-прежнему в состоянии равновесия, либо это состояние нарушится и спустя некоторое время вновь восстановится.*

*Если системы  $A$  и  $B$  находятся в равновесии с системой  $C$ , то они находятся в равновесии и между собой.*

Второй постулат термодинамики также является результатом обобщения экспериментальных данных. Из него следует, что состояние термодинамического равновесия определяется не только внешними параметрами, но ещё и некоторым внутренним параметром, который может принимать разные значения при одних и тех же значениях внешних параметров  $a_i$ . Обозначим этот параметр как  $t$  и назовем *температурой*. Из второго постулата также следует, что значение  $t$  при тепловом контакте двух систем становится одинаковым, то есть  $t$  является функцией состояния системы. Следовательно, *все равновесные внутренние параметры  $b_i$  системы являются функциями внешних параметров и температуры, т.е.  $b_i = b_i(a_1, \dots, t)$ .*

Свойство транзитивности термодинамического равновесия позволяет сравнивать значение параметра  $t$  различных систем при помощи одного эталона (система  $C$ ). Так как любой внутренний па-

параметр  $b$  эталонной системы является функцией температуры, то его значение может выступать мерой температуры. Обычно задают некоторых два легко воспроизводимых состояния, например, равновесие воды с насыщенным паром и равновесие воды и льда при нормальном давлении, и приписывают им определенные значения температуры. В данном случае —  $0$  и  $100^\circ$ . Далее предполагают, что изменение выбранного параметра  $b$  у термометрического тела зависит линейно от температуры и, отметив значения  $b$  при  $0$  и  $100^\circ$ , разбивают весь интервал  $[b_0, b_{100}]$  на 100 равных промежутков, соответствующих одному градусу. Очевидно, что смена термометрического тела или параметра может привести к несовпадению температур одного и того же тела, измеренного разными градусниками. Введенная таким образом температура называется эмпирической.

Описанная выше шкала температур называется шкалой Цельсия. Существует множество различных единиц измерения температуры, но всегда принято считать, что при сообщении телу энергии его температура возрастает.

### 1.2.2 Внутренняя энергия. Работа. Теплота

Термодинамика исключает из своего рассмотрения движение систем как целого, поэтому вместо полной энергии системы в ТД оперируют понятием *внутренней энергии*  $U$ , то есть энергией системы за исключением той ее части, которая связана со взаимодействием системы с внешними полями и энергией движения системы как целого.

Внутренняя энергия системы является внутренним параметром системы и при равновесии в соответствии со вторым постулатом ТД является функцией внешних параметров и температуры, т.е.

$$U = U(a_i, t).$$

Почти для всех систем

$$\lim_{t \rightarrow \infty} U(t) \rightarrow \infty.$$

Исключением являются системы ядерных спинов, для которых этот предел конечен. Такие системы получили название необычных.

При взаимодействии системы с окружающей средой происходит обмен энергией. При этом возможны два различных способа передачи энергии: с изменением внешних параметров системы и без такового. Первый способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров, называется *работой*  $W$ , второй способ — без изменения внешних параметров — *теплопередачей*, а саму энергию — теплотой  $Q$ . Принято считать работу положительной, если она совершается системой, а количество теплоты положительно в случае его приобретения системой.

С молекулярно-кинетической точки зрения теплота связана с движением атомов и молекул, из которых состоят тела. Важным отличием работы от количества теплоты является возможность превода работы в любой другой вид энергии. Количество теплоты же идет только на изменение внутренней энергии.

С понятием количества тепла непосредственно связано определение адиабатно изолированных систем. Система, не обменивающаяся с другими телами энергией в форме теплопередачи, называется *адиабатно изолированной*.

Так как работа обращается в нуль одновременно с величинами  $da_i$ , то при бесконечно малом изменении внешнего параметра  $da$  работа, совершаемая системой, должна быть пропорциональной ему величиной.

$$\delta W = \sum_i A(a_1, \dots, t) da_i. \quad (1.1)$$

Здесь  $A(a_1, \dots, t)$  — внутренние параметры, называемые обобщенными термодинамическими силами. Методами термодинамики нельзя получить конкретные виды выражений типа (1.1) для работы, термодинамика их заимствует из других разделов физики. Примером могут служить выражения:  $\delta W = PdV$  — работа при расширении тел;

$\delta W = -\sigma d\Sigma$  — работа при изменении поверхности;  
 $\delta W = -HdJ$  — работа по намагничиванию магнетика.

### 1.2.3 Термическое и калорическое уравнения состояния

В соответствии со вторым постулатом термодинамики существуют соотношения, связывающие внутренние, внешние параметры и температуру.

$$b_k = f_k(a_1, \dots, t).$$

В том случае, когда в качестве  $b_k$  выступает внутренняя энергия, то уравнение называется *калорическим* уравнением состояния:

$$U = U(a_1, \dots, t).$$

Если внутренним параметром является сопряженная внешнему параметру обобщенная сила, то уравнение называется *термическим* уравнением состояния:

$$A = A(a_1, \dots, t).$$

Общее число уравнений состояния равно числу степеней свободы системы. Позже будет показано, что на основе второго начала термодинамики можно записать уравнение в частных производных, связывающее термическое и калорическое уравнения состояния.

Калорические и термические уравнения состояния нельзя вывести методами термодинамики, но, зная их, с помощью законов термодинамики можно определить все термодинамические свойства системы.

Простой термодинамической системой является система с одним внешним параметром  $a$ , у которой

$$U = U(a, t), \quad \text{и} \quad A = A(a, t).$$

Например, для идеального газа

$$PV = \nu R(t + 273, 15) \quad - \quad \text{термическое уравнение};$$

$$U = \frac{3}{2}\nu R(t + 273, 15) \quad - \quad \text{калорическое уравнение}.$$

Таким образом, при установлении термодинамических характеристик системы необходимо в первую очередь определить, какими внешними параметрами фиксируется ее состояние, и выписать соответствующие уравнения состояний.

## 1.2.4 Равновесные и неравновесные процессы

Если некоторые параметры системы изменяются со временем, то говорят, что в ней происходит *процесс*.

По первому постулату ТД всякая система, выведенная из состояния равновесия, с течением времени вернется в какое-либо равновесие. Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется *релаксацией*, а время установления равновесного состояния называется временем релаксации  $\tau$ . Строго говоря, такое определение времени релаксации не является однозначным, так как зависит от способа вывода системы из состояния равновесия, поэтому чаще под *временем релаксации* понимают время, за которое отклонение параметра уменьшается в  $e \approx 2,7$  раза. Это обусловлено тем, что по мере приближения к равновесному значению зависимость отклонения параметра от равновесного носит экспоненциальный характер.

С понятием времени релаксации тесно связано определение равновесных процессов. Процесс называется *квазистатическим*, или *равновесным*, если все параметры системы изменяются бесконечно медленно, так что система всё время фактически находится в равновесных состояниях. Это возможно в случае, когда

$$\frac{1}{a} \frac{da}{dt} \ll \frac{1}{\tau}.$$



*Обратимым* называется процесс, если возвращение системы в исходное состояние можно осуществить без каких-либо изменений в окружающих телах. Всякий квазистатический процесс обратим. Примерами необратимых процессов являются: процесс теплопередачи при конечной разности температур, расширение газа в пустоту, процесс диффузии.

### Контрольные вопросы и задания

1. Приведите пример эмпирической шкалы температур, не совпадающей со шкалой Цельсия.
2. Запишите выражение для работы гальванического элемента с известной ЭДС  $\mathcal{E}$ . Укажите, какой параметр является обобщенной термодинамической силой.
3. Приведите примеры квазистатических процессов.
4. Сосуд емкостью  $V = 10^{-2}\text{м}^3$  разделен пополам полупроницаемой перегородкой. В одну половину сосуда введено 2 г водорода и 4 г гелия. Через перегородку может диффундировать только водород. Во время процесса поддерживается температура  $100^\circ\text{C}$ . Считая газы идеальными, определить установившееся давление в обеих частях сосуда.
5. Определите, является ли молекула кислорода действительно двухатомной, если известно, что в объеме  $V = 4000\text{ см}^3$  при температуре  $150^\circ\text{C}$  и давлении  $P = 1,373 \cdot 10^5\text{ н/м}^2$  находится  $m = 5\text{ г}$  кислорода. Газ считать идеальным.  
Чему было бы равно давление газа, если бы молекулы кислорода состояли из трех атомов (озон  $\text{O}_3$ )?
6. Киломоль кислорода находится при температуре  $300^\circ\text{C}$  и давлении  $P = 10^7\text{ н/м}^2$ . Найдите объем газа, считая что состояние

кислорода в данных условиях описывается уравнением Ван-дер-Ваальса. Постоянные в уравнении Ван-дер-Ваальса для кислорода имеют значения:

$$\begin{aligned} a &= 1,35 \cdot 10^5 \text{н} \cdot \text{м}^4 / \text{кмоль}^2; \\ b &= 3,16 \cdot 10^{-2} \text{м}^3 / \text{кмоль}. \end{aligned}$$

7. Вычислите критические параметры  $V_k$ ,  $P_k$ ,  $T_k$  газа Ван-дер-Ваальса, выражая их через постоянные  $a$  и  $b$  для этого газа.
8. Уравнение Ван-дер-Ваальса не вполне точно описывает поведение реальных газов. Для лучшего согласия с опытом Клаузиус предложил другое эмпирическое уравнение

$$\left[ P + \frac{a}{T(V+c)^2} \right] (V-b) = RT, \quad (1.2)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  — постоянные для рассматриваемого газа. Выразите критические параметры  $V_k$ ,  $P_k$ ,  $T_k$  через постоянные  $a$ ,  $b$  и  $c$ .

9. Получите выражение критических параметров  $V_k$ ,  $P_k$ ,  $T_k$  через константы уравнения состояния, предложенного Бертелло для описания поведения реальных газов:

$$\left[ P + \frac{a}{TV^2} \right] (V-b) = RT, \quad (1.3)$$

10. Установите связь между давлением, температурой и объемом киломоля в критической точке газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса. Вычислите критический коэффициент  $k = \frac{RT_k}{P_k V_k}$  для этого уравнения и сравните его с экспериментальным значением (в среднем  $k_e = 3,7$ ).
11. Установите связь между критическими параметрами и постоянными уравнения состояния Дитеричи

$$P(V-b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right). \quad (1.4)$$

Вычислите критический коэффициент  $k = \frac{RT_k}{P_k V_k}$  для этого уравнения.

12. Вычислите критический коэффициент  $k = \frac{RT_k}{P_k V_k}$  для второго уравнения Дитеричи

$$\left(P + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V - b) = RT \quad (1.5)$$

и сравните результат с экспериментальной величиной, принимая для различных газов значения в интервале

$$3,5 < k_e \leq 3,95. \quad (1.6)$$

13. Найдите плотность гелия в критическом состоянии, считая, что для него справедливо уравнение Ван-дер-Ваальса, и используя значения критических параметров  $T_k = 5,2^\circ K$ ,  $P_k = 0,23 \cdot 10^6 \text{ н/м}^2$ .

14. Найдите критическую температуру и критическое давление для кислорода. Постоянные в уравнении Ван-дер-Ваальса для кислорода равны:

$$a = 1,35 \cdot 10^5 \text{ н} \cdot \text{м}^4 / \text{кмоль}^2;$$

$$b = 3,16 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 / \text{кмоль}.$$

15. Используя критические параметры как единицы измерения давления, объема и температуры, получают приведенные переменные  $\varphi = \frac{V}{V_k}$ ,  $\tau = \frac{T}{T_k}$ ,  $\pi = \frac{P}{P_k}$ . Найдите уравнение состояния Ван-дер-Ваальса в этих переменных. Это уравнение обычно также называют приведённым.

16. Найдите, во сколько раз давление газа, состояние которого описывается уравнением Ван-дер-Ваальса, больше его критического давления, если известно, что его объем и температура вдвое больше критических значений этих величин.

17. Получите приведенное уравнение состояния для веществ, подчиняющихся первому уравнению состояния Дитеричи (1.4), если критические параметры соответственно равны:

$$T_k = \frac{a}{4Rb}, \quad V_k = 2b, \quad P_k = \frac{a}{4e^2b^2}. \quad (1.7)$$

18. Получите приведенное уравнение состояния для веществ, подчиняющихся второму уравнению состояния Дитеричи (1.5), если критические параметры соответственно равны:

$$T_k = \frac{15ab}{4R(4b)^{5/3}}, \quad V_k = 4b, \quad P_k = \frac{a}{4(4b)^{5/3}}. \quad (1.8)$$

19. Получите приведенное уравнение состояния для веществ, подчиняющихся второму уравнению состояния Бертло (1.3), если критические параметры соответственно равны:

$$T_k^2 = \frac{8a}{27Rb}, \quad V_k = 3b, \quad P_k^2 = \frac{Ra}{216b^3}. \quad (1.9)$$

20. Покажите, что во всех случаях, когда объем газа велик по сравнению с его критическим объемом, уравнение состояния Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение состояния Клапейрона - Менделеева.
21. Покажите, что при больших объемах уравнение состояния Дитеричи (1.4) переходит в уравнение Ван-дер-Ваальса.
22. Уравнение состояния можно записать в форме:

$$PV = RT \left( 1 + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots \right), \quad (1.10)$$

где  $A, B, C, \dots$  — функции температуры, называемые соответственно первым, вторым и т.д. вириальными коэффициентами. Найдите значения первого и второго вириальных коэффициентов газа Ван-дер-Ваальса и значение температуры, при

которой первый вириальный коэффициент равен нулю (точка Бойля).

23. Покажите, что для любой обобщенной термодинамической силы  $A$ , соответствующей внешнему параметру системы  $a$ , справедливо тождество

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a = -1. \quad (1.11)$$

## 1.3 Первое начало термодинамики

*Сформулирован закон сохранения энергии для термодинамических систем.*

### 1.3.1 Уравнение первого начала

Первой предпосылкой к формулировке первого начала термодинамики был отказ в 1755 г. Французской Академии наук "раз и навсегда" принимать к рассмотрению проекты вечного двигателя *первого рода*, то есть совершающего работу без пополнения энергии. Свою математическую формулировку первое начало получило лишь после установления механического эквивалента теплоты.

*Первое начало. Внутренняя энергия системы является однозначной функцией ее состояния и изменяется только под влиянием внешних воздействий.*

Первое начало термодинамики ограничивает возможность различных переходов из одного состояния в другое. Согласно первому началу термодинамики возможны только такие циклические процессы, в результате которых не изменяется внутренняя энергия системы. Ранее было установлено, что изменение энергии может происходить при совершении работы или в процессе теплопередачи. Первое начало устанавливает количественную связь между этими

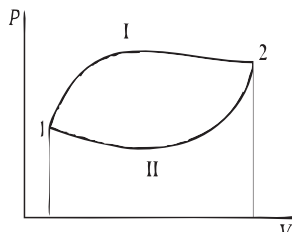


Рис. 1.3. Иллюстрация приращения работы.

величинами:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + \sum_i A_i da_i. \quad (1.12)$$

В данном выражении только  $dU$  является полным дифференциалом (не зависит от формы процесса). Зависимость  $\delta W$  от формы процесса видна из примера приведенного на рисунке 1.3

Так как давление  $P$ , кроме объема, зависит от температуры,  $P = P(V, t)$ , то возможны несколько процессов перехода из состояния 1 в состояние 2, которым соответствуют разные работы.

Изменение внутренней энергии в изображенном на рисунке 1.3 циклическом процессе равно нулю, а работа равна заштрихованной площади. Следовательно, в соответствии с первым началом (??) количество теплоты в данном циклическом процессе также отлично от нуля. Это означает, что количество теплоты, переданное системе при переходе из состояния 1 в состояние 2, зависит от формы процесса, т.е.  $Q_I \neq Q_{II}$ .

### 1.3.2 Теплоемкости и скрытые теплоты

Термодинамика устанавливает общие законы для изучения термодинамических свойств систем. Термическими называют свойства, вытекающие из термических уравнений состояния, калорическими — свойства, вытекающие из калорического (и термического) уравнений состояния.

*Теплоемкость* — это количество теплоты, которое необходимо сообщить системе для увеличения ее температуры на один градус, т.е.

$$C = \frac{\delta Q}{dt}.$$

Численно величина  $C$  изменяется в пределах от  $-\infty$  до  $+\infty$  и так же, как и  $\delta Q$ , зависит от формы процесса передачи количества тепла.

С определением теплоемкости тесно связано понятие термостата. *Термостат* — это тело с настолько большой теплоемкостью, что его температура при теплообмене с какой-либо системой остается постоянной.

Первое начало термодинамики позволяет вычислять теплоемкости на основе уравнений состояния. Так, для простой системы с одним внешним параметром  $a$  получим:

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + A da = \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_a dt + \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_t da + A da; \\ C &= \frac{\delta Q}{dt} = \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_a + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_t + A \right] \frac{da}{dt}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Наиболее часто встречающимися являются процессы при постоянном значении внешнего  $a$  или внутреннего  $A$  параметра. Соответствующие выражения для теплоемкостей имеют вид:

$$C_a = \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_a, \quad C_A = C_a + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_t + A \right] \left( \frac{\partial a}{\partial t} \right)_A.$$

Для определения  $C_v$  достаточно знать только калорическое уравнение состояния, а для определения  $C_p$  требуется еще и термическое уравнение. Заметим, что согласно определению "более высокая температура" в термодинамике

$$C_a = \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_a > 0.$$

Кроме теплоемкости, важной в термодинамике величиной является теплота изотермического изменения какого-либо внешнего параметра — *скрытая теплота*.

$$\lambda_{a_i} = \left( \frac{\delta Q}{\partial a_i} \right)_{a_k, t}.$$

$$\begin{aligned} \lambda_{a_i} &= \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_{a_k} \stackrel{=0}{dt} + \sum_k \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a_k} \right)_t + A_k \right] da_k \right\} / da_i = \\ &= \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_k, t} + A_i. \end{aligned} \quad (1.14)$$

### 1.3.3 Основные термодинамические процессы

Во всякой термодинамической системе возможны три процесса: *изотермический* —  $dt = 0$ , *адиабатный* —  $\delta Q = 0$  и *политропный* —  $C = \text{const}$ . Сложные системы могут участвовать и в других процессах.

В простой системе возможны еще два процесса  $A = \text{const}$  и  $a = \text{const}$ .

Функциональная связь между параметрами системы в процессе называется *уравнением процесса*. Уравнение процесса с постоянным значением одного из параметров системы получается непосредственно из уравнения состояния. Уравнения же адиабатного и



политропного процессов можно получить только с помощью первого начала термодинамики.

Пусть  $C = \text{const}$  и  $\delta Q = C dt$ , тогда

$$C dt = C_a dt + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_t + A \right] da,$$

$$C_A dt = C_a dt + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_t + A \right] \left( \frac{\partial a}{\partial t} \right)_A dt, \implies$$

$$\left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_t + A \right] = (C_A - C_a) / \left( \frac{\partial a}{\partial t} \right)_A.$$

Вычитая уравнения для  $C$  и  $C_a$ , получим

$$(C - C_a) dt = \frac{C_A - C_a}{\left( \frac{\partial a}{\partial t} \right)_A} da, \quad \text{если } C \neq C_a, \text{ то}$$

$$dt = \frac{C_A - C_a}{C - C_a} \left( \frac{\partial t}{\partial a} \right)_A da = \left( \frac{\partial t}{\partial a} \right)_A da + \left( \frac{\partial t}{\partial A} \right)_a dA.$$

Приводя подобные члены, получим:

$$\frac{C_A - C}{C_a - C} \left( \frac{\partial t}{\partial a} \right)_A da + \left( \frac{\partial t}{\partial A} \right)_a dA = 0. \quad (1.15)$$

Выражение (1.15) является дифференциальным уравнением политропы в переменных  $\{A, a\}$ . При  $C = 0$  уравнение переходит в уравнение адиабаты. Для идеального газа величина  $\gamma = C_A/C_a \equiv C_P/C_v$  постоянна, и с учетом термического уравнения для одного моля  $PV = R(t + 273, 15)$  получим уравнение политропы в виде:

$$nPdV + VdP = 0, \implies PV^n = \text{const}, \quad \text{где } n = \frac{C_A - C}{C_a - C}.$$

**Контрольные вопросы и задания**

1. Чему равна величина скрытой теплоты  $\lambda_V$  для одного моля идеального газа?
2. Укажите отличия между уравнениями адиабаты и политропы идеального газа.
3. Идеальный газ, занимающий объем  $V = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  и находящийся под давлением  $P = 2 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  при температуре  $T = 290^\circ \text{ C}$ , был нагрет при постоянном объеме и затем расширился изобарически. Работа расширения газа при этом оказалась равной 200 Дж. Насколько нагрелся газ в изобарическом процессе?
4. Двухатомному идеальному газу сообщают 500 кал тепла, при этом газ расширяется изобарически. Найдите работу расширения газа.
5. Вычислите работу, совершенную киломолем газа при изотермическом расширении от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ , если состояние газа описывается:
  - (a) уравнением Клапейрона - Менделеева;
  - (b) уравнением Ван-дер-Ваальса.
6. Определите, какое количество теплоты необходимо подвести к одному киломолю газа Ван-дер-Ваальса, чтобы при постоянном давлении  $P$  он расширился от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ . Калорическое уравнение состояния газа имеет вид

$$U = C_V T - \frac{a}{V} + U_0. \quad (1.16)$$

7. Два киломоля гелия, находящиеся под давлением  $P_0$  и при температуре  $T$ , сжимают изотермически до давления  $P_1$ . Определите количество теплоты  $Q'$ , отданное газом термостату, считая гелий идеальным газом.
8. Определите, чему равна элементарная работа поляризации единицы объема изотропного диэлектрика.
9. Покажите, что выражение для элементарной работы, производимой системой,

$$\delta W = \sum_i A_i da_i$$

не является полным дифференциалом.

10. Покажите, что элементарное количество теплоты, получаемое системой при достаточно малых изменениях в ней, не является полным дифференциалом.
11. Определите теплоёмкость идеального газа в процессе:
  - $PV^2 = const$ ;
  - $P^2V = const$ ;
  - $\frac{P}{V} = const$ .
12. Найти разность  $C_H - C_M$  для идеального парамагнетика

## 1.4 Второе начало термодинамики

*Введено понятие функции состояния — энтропии. Получено выражение для изменения энтропии в равновесных процессах.*

### 1.4.1 Общая характеристика второго начала

История развития термодинамики такова, что второе начало было сформулировано ранее первого. Исходная формулировка второго начала: невозможен вечный двигатель второго рода. Стоит заметить, что это утверждение не допускает обращения. В настоящее время обсуждение проблемы существования вечных двигателей не является частым явлением, и приведенная выше формулировка не удобна, так как содержит нераспространенные понятия. В 1865 г. Рудольф Юлиус Клаузиус сформулировал второе начало следующим образом: *Для любой равновесной термодинамической системы существует однозначная функция состояния, называемая энтропией  $S$ , такая, что её полный дифференциал*

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.17)$$

В данном выражении использовано обозначение  $T$  для абсолютной термодинамической температуры, которая будет определена позже.

Оба приведенные здесь определения эквивалентны. Ранее указывалось на неравноправность количества тепла  $Q$  и работы  $W$ . Как показывает опыт, в то время, как при превращении работы в теплоту можно ограничиться изменением состояния только теплопринимающего тела, то при преобразовании теплоты в работу, наряду с охлаждением теплоотдающего тела, происходит изменение термодинамического состояния других тел, участвующих в процессе. В качестве "других тел" в тепловых машинах обычно служат холодильники. Изменение состояния рабочего тела или отдача части теплоты рабочим телом другим телам и изменение термодинамического состояния этих тел при круговом процессе превращения теплоты в работу называется *компенсацией*.

Результаты опытов показывают, что без компенсации ни один джоуль тепла в работу превратить нельзя. В то же самое время работа в теплоту превращается полностью без всякой компенсации.

Неравноправность превращения теплоты в работу и обратно приводит к неравноправности, односторонности естественных процессов: самопроизвольные процессы в замкнутой системе идут в направлении исчезновения потенциально возможной работы.

Математически неравноправность процессов превращения работы и теплоты может быть записана следующим образом:

$$Q \geq W, \quad W \leq Q. \quad (1.18)$$

Здесь  $Q$  — все суммарное количество тепла, полученное системой в циклическом процессе, а  $W$  — работа, совершенная системой в цикле. Из записанных соотношений вытекает принцип *адиабатической недостижимости* Каратеодори.

Пусть из состояния 1 система равновесно переходит в состояние 2 так, что

$$\delta Q = dU + \delta W_I > 0.$$

Предположим, что возможно адиабатное возвращение системы из состояния 2 в 1, тогда

$$0 = -dU + \delta W_{II}.$$

Складывая равенства, получим соотношение

$$\delta Q = \delta W_I + \delta W_{II} > 0,$$

противоречащее утверждениям (1.18). Следовательно, одно из предположений было несправедливым. Очевидно, что процесс с  $\delta Q > 0$  существует, следовательно неверно утверждение о существовании адиабатного процесса возврата из состояния 2 в состояние 1. Таким образом доказано, что существуют такие состояния 1 и 2, адиабатно равновесный процесс между которыми невозможен.

*Замечание:* Утверждения (1.18) не запрещают осуществить рассмотренный циклический процесс в обратном направлении. В этом случае он должен быть необратим, иначе, проводя цикл в обратном направлении, получим указанное противоречие.

Невозможность адиабатного процесса между двумя состояниями означает, что существует некоторая функция состояния, изменение которой пропорционально  $\delta Q$  в равновесных процессах.

### 1.4.2 Математическая формулировка второго начала

Рассмотрим математическое доказательство существования энтропии. Пусть имеются две подсистемы, находящиеся в тепловом равновесии. Состояние первой подсистемы определяется параметрами  $a_i, t$ , состояние второй —  $\tilde{a}_i, t$ , а состояние всей системы —  $a_i, \tilde{a}_i, t$ . В некотором процессе всей системе в целом сообщается количество теплоты

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2.$$

Как указывалось в конце предыдущего параграфа, у всякой системы существует некоторая функция состояния  $f(a, t)$ , дифференциал которой пропорционален  $\delta Q$ . Следовательно, можно записать соотношение:

$$\delta Q_i = \lambda(a_i, t) df_i(a_i, t).$$

Так как  $f_i(a_i, t)$  — функции состояния, то их можно выбрать в качестве независимых переменных, то есть

$$\lambda_1 = \lambda_1(f_1, a_2, \dots, t); \quad \lambda_2 = \lambda_2(f_2, \tilde{a}_2, \dots, t);$$

$$\lambda = \lambda(f_1, f_2, a_2, \dots, t); \quad f = f(f_1, f_2, a_2, \dots, \tilde{a}_2, \dots, t).$$

Запишем математическое определение дифференциала функции  $f$ .

$$df = \frac{\partial f}{\partial t} dt + \frac{\partial f}{\partial f_1} df_1 + \frac{\partial f}{\partial f_2} df_2 + \sum_{i=2} \frac{\partial f}{\partial a_i} da_i + \sum_{i=2} \frac{\partial f}{\partial \tilde{a}_i} d\tilde{a}_i.$$

С другой стороны, из равенства  $\lambda df = \lambda_1 df_1 + \lambda_2 df_2$  следует

$$df = \frac{\lambda_1}{\lambda} df_1 + \frac{\lambda_2}{\lambda} df_2.$$

Сравнивая полученные выражения для дифференциала заключаем, что

$$\frac{\partial f}{\partial f_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda}, \quad \frac{\partial f}{\partial f_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda},$$

а остальные производные равны нулю.

$$\frac{\partial^2 f}{\partial f_1 \partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\lambda_1}{\lambda} \right) = 0, \implies \lambda = \phi(t) \psi(f_1, f_2, a_2, \tilde{a}_2, \dots);$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial f_1 \partial \tilde{a}_i} = \frac{\partial}{\partial \tilde{a}_i} \left( \frac{\lambda_1}{\lambda} \right) = 0, \implies \frac{\partial \lambda}{\partial \tilde{a}_i} = \phi(t) \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{a}_i} = 0;$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial f_2 \partial \tilde{a}_i} = \frac{\partial}{\partial \tilde{a}_i} \left( \frac{\lambda_2}{\lambda} \right) = 0, \implies \frac{\partial \lambda_2}{\partial \tilde{a}_i} = \phi(t) \frac{\partial \psi_2}{\partial \tilde{a}_i} = 0.$$

Из приведенных выше соотношений следует, что

$$\lambda_1 = \phi(t) \psi_1(f_1); \quad \lambda_2 = \phi(t) \psi_2(f_2); \quad \lambda = \phi(t) \psi(f_1, f_2).$$

Из математического анализа известно, что если

$$df_1 = \frac{\delta Q}{\phi(t) \psi_1(f_1)} - \text{полный дифференциал, то и}$$

$$\frac{\delta Q}{\phi(t)} - \text{полный дифференциал.}$$

Таким образом, в качестве функции состояния может быть выбрана некоторая функция  $S$ , дифференциал которой выражается через количество тепла, получаемое системой при равновесном переходе из одного состояния в другое:

$$dS = \frac{\delta Q}{\phi(t)}.$$

В данном выражении  $t$  определяется по изменению какого-либо параметра термометрического вещества, что приводит к неоднозначности температур  $t$  для различных термометров. Значения же функции  $\phi(t)$  не должны зависеть от выбора термометра, так как однозначно определяются другими величинами.

### 1.4.3 Термодинамическая температура

Второе начало термодинамики позволяет избежать неопределенности в измерении температуры. В самом деле, как указывалось в предыдущем параграфе, величина

$$T \equiv \phi(t) = \delta Q/dS$$

не зависит от выбора термометрического тела.

Пусть состояние термометрического вещества определяется только одним внешним параметром  $a$  и температурой  $t$ .

$$\begin{aligned} \frac{\delta Q}{T} = dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_a dT + \left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_T da = \\ &= \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right] da}{T}. \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_a = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right].$$

Приравнявая смешанные производные этих равенств, получим

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial a} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right] + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial a} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a.$$

Из данного равенства следует:

$$T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a = \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A. \quad (1.19)$$

Пока имеется способ измерения только величины  $t$ , то  $T = T(t)$  и

$$T \left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_a \frac{dt}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_t + A \implies \frac{dT}{T} = \frac{(\partial A/\partial t)_a dt}{(\partial U/\partial a)_t + A}.$$



$$T = T_0 e^{I(t)}, \quad I = \int_{t_0}^t \frac{dT}{T} = \int_{t_0}^t \frac{(\partial A / \partial t')_a dt'}{(\partial U / \partial a)_{t'} + A}.$$

Из данных выражений видно, что величина  $T$  в равновесных процессах, для которых справедливо исходное положение  $\delta Q = T dS$ , не может изменять своего знака. Знак температуры  $T$  определяется выбором константы интегрирования  $T_0$ .

Рассмотрим случай выбора другого термометрического тела, измеренная вторым термометром температура  $\tau$  будет некоторым образом связана с величиной  $t$ , то есть  $\tau = \tau(t)$ . В этом случае

$$I(\tau) = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{(\partial A / \partial \tau')_a d\tau'}{(\partial U / \partial a)_{\tau'} + A} = \int_{t_0}^t \frac{(\partial A / \partial t')_a \frac{dt'}{d\tau'} d\tau'}{(\partial U / \partial a)_{t'} + A} = I(t).$$

Следовательно  $T$  — универсальная величина, не зависящая от свойств термометрического тела. Выбор различных термометрических тел лишь приведет к разным функциональным зависимостям  $T = T(t)$ . Выберем в качестве термометрического тела идеальный газ. Значение температуры  $t$  будем определять по давлению газа при постоянном объеме. В этом случае  $A \rightarrow P$ ,  $a \rightarrow V$  и  $P = P_0(1 + \alpha t)$ ,  $(\partial U / \partial V)_t = 0$ .

$$I = \int_0^t \frac{\alpha dt}{1 + \alpha t} = \ln(1 + \alpha t), \quad \implies T = T_0(1 + \alpha t).$$

Если  $dT = dt$ , то  $T_0 = 1/\alpha = 273,15$ . Последнее равенство указывает на то, что термодинамическая температура совпадает с абсолютной газовой шкалой температур Кельвина. Заметим, что числовое значение параметра  $\alpha$  получается экспериментально после ввода шкалы температур по Цельсию.

### 1.4.4 Основное уравнение термодинамики

Используя связь количества теплоты для равновесных процессов с изменением энтропии, первое начало термодинамики можно переписать в виде:

$$TdS = dU + \sum A_i da_i. \quad (1.20)$$

Из этого уравнения, называемого основным уравнением термодинамики, следует связь между термическим и калорическим уравнениями состояния (1.19). Равенство (1.19) может быть использовано для нахождения зависимости внутренней энергии от объема.

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

Для идеального газа из данного уравнения автоматически следует закон Джоуля  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ . Для газа с уравнением состояния Ван-дер-Ваальса

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

получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} \implies U = \int C_v dT - \frac{a}{V}.$$

В параграфе 1.3.2 было получено выражение для теплоемкости, в которое входит производная от энергии по внешнему параметру. Используя связь (1.19) термического и калорического уравнений состояния равенство (1.13) можно переписать в виде:

$$C = C_a + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A \right] \frac{da}{dT} = C_a + T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a \frac{da}{dT}. \quad (1.21)$$

### Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте три разных варианта записи второго начала термодинамики.
2. Для систем, описываемых уравнениями Дитеричи и Бертолло, определите зависимость внутренней энергии от температуры.
3. Вычислить изменение энтропии водорода массой 100 г при изотермическом расширении его от объема  $V_1$  до  $V_2 = 10V_1$ . Газ считать идеальным.
4. Каждый из двух сосудов содержит по молю идеального газа при температурах соответственно  $T_1$  и  $T_2$ . Сосуды приводят в соприкосновение, и обоим веществам дают возможность прийти в состояние равновесия посредством теплопроводящих стенок без изменения объемов. Вычислите изменение энтропии для данного процесса.
5. Найти энтропию  $S$  одного моля газа Ван-дер-Ваальса, теплоёмкость  $C_V$  которого постоянна. Получите уравнение адиабаты такого газа.
6. Определите энтропию тела, для которого справедливы следующие соотношения:

$$V = V_0[1 + \alpha(T - T_0)], \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0, \quad C_P = const.$$

( $V_0, \alpha, T_0$  — постоянные).

7. Получите уравнение адиабаты газа, уравнение состояния которого имеет вид:

$$P = P_0[1 + \alpha T - \beta V], \quad C_P = const.$$

( $P_0, \alpha, \beta$  — постоянные).

8. Основываясь на том, что энтропия является однозначной функцией состояния, докажите, что для любой однородной системы справедливо соотношение:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T = T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a - A, \quad (1.22)$$

где  $A$  — обобщенная сила, соответствующая внешнему параметру  $a$ .

9. Определите, как при постоянной температуре зависит внутренняя энергия газа от его объема, если состояние газа описывается:

- уравнением Бертелло  $\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$ ;
- уравнением Бертелло  $\left(P + \frac{a}{T(V+c)^2}\right)(V - b) = RT$ .

## 1.5 Второе начало для неравновесных процессов

*Получено основное неравенство термодинамики. Сформулированы теоремы Карно.*

### 1.5.1 Теоремы Карно

Исторически сложилось так, что второе начало термодинамики было сформулировано на основе анализа работ Карно, который доказал две теоремы, эквивалентные второму началу ТД.

*Коэффициентом полезного действия*  $\eta$  теплового двигателя называется отношение работы  $W$ , производимой машиной за цикл, к количеству теплоты  $Q_1$ , получаемому машиной за этот же цикл.

$$\eta = W/Q_1.$$

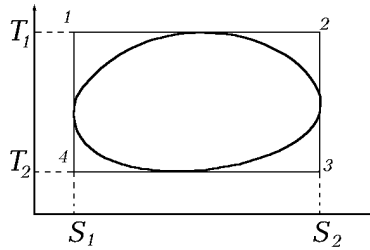


Рис. 1.4. Цикл тепловой машины.

По первому началу термодинамики:

$$W = \oint (\delta Q - dU) = \oint \delta Q \equiv Q_1 - |Q_2|.$$

Здесь введено обозначение  $Q_2$  для суммарного количества теплоты, отдаваемого системой за цикл. Во многих учебных пособиях данная величина обозначается без знака модуля. В этом случае следует считать, что  $Q_2 > 0$ . Используемое нами обозначение подчеркивает отрицательность количества тепла, отдаваемого системой. Для равновесных процессов  $TdS = \delta Q$ , и в процессах с  $\delta Q > 0$  энтропия также возрастает. Следовательно, для выделения участков цикла с  $\delta Q > 0$  удобно воспользоваться диаграммой процесса в переменных  $T$  и  $S$ . Карно предложил цикл из двух изотерм и двух адиабат. На приведенном рисунке 1.5.1 циклу Карно соответствует прямоугольник  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ . Система обменивается теплом только в изотермических процессах.

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{\oint TdS}{\int_{dS>0} TdS}.$$

$$Q_1 = Q_{12} = T_1(S_2 - S_1) \quad Q_2 = Q_{34} = T_2(S_1 - S_2).$$

Подставляя данные выражения в определение для к.п.д., получим

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.23)$$

При выводе данного соотношения не использовалось какой-либо информации о рабочем веществе в тепловой машине, следовательно: *К.п.д. цикла Карно* не зависит от природы рабочего вещества и предельных адиабат, а определяется только температурами теплоотдатчика  $T_1$  и теплоприемника  $T_2$ . В этом заключается утверждение первой теоремы Карно. Она была сформулирована С. Карно на основе обобщения экспериментальных данных о работе тепловых машин. В данном же параграфе показано, что из положения о существовании энтропии (принципа адиабатической недостижимости) следует справедливость первой теоремы Карно.

Можно доказать, что к.п.д. любой машины, температуры цикла которой принадлежат интервалу  $[T_2, T_1]$ , не превышает к.п.д. цикла Карно.

С другой стороны, из формулы (1.23) следует, что максимальное значение к.п.д. соответствует  $T_2 = 0$ , но в этом случае все полученное тепло должно превратиться в работу, а это противоречит второму началу ТД.

Далее будет показано, что при  $T \rightarrow 0$  адиабатный процесс стремится к изотермическому, то есть цикл Карно вырождается.

Обобщая экспериментальные данные, Карно сформулировал вторую теорему. Если тепловая машина в необратимом цикле получает количество теплоты  $Q_1$ , что и при обратимом, то

$$\eta_H = \frac{W_H}{Q_1} < \eta.$$

Вторая теорема Карно эквивалентна утверждению, что  $\delta W_H < \delta W$  при тех же изменениях внешних параметров. Теоретически методами термодинамики это утверждение в общем случае

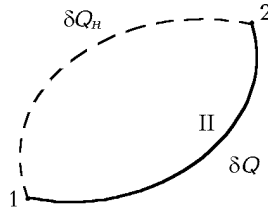


Рис. 1.5. Циклический процесс

доказать невозможно. Это можно сделать в статистической физике. Здесь же мы рассмотрим пример с неравновесным расширением газа. Очевидно, что при быстром расширении давление газа вблизи поршня будет меньше среднего (равновесного), и следовательно произведенная работа будет также меньше равновесной. При неравновесном сжатии вблизи поршня образуется зона повышенного давления, и газ произведет большую по модулю  $|\delta W'| > |\delta W|$  отрицательную работу, чем при соответствующем равновесном сжатии. То есть вновь

$$\delta W' < \delta W.$$

Из второй теоремы Карно следует важный вывод о направленности процессов в изолированных системах.

### 1.5.2 Основное неравенство ТД

Рассмотрим два близких состояния равновесия 1 и 2 некоторой системы. Осуществим циклический процесс, в котором переход  $1 \xrightarrow{I} 2$  неравновесный, а переход  $2 \xrightarrow{II} 1$  равновесен и следовательно обратим (рис.1.5).

По первому началу для циклического процесса:

$$\delta Q_H - \delta Q = \delta W_H - \delta W.$$

Здесь введены обозначения  $\delta Q$  и  $\delta W$  для количества тепла и работы в процессе  $\Pi$  перехода из состояния 1 в состояние 2.  $\delta Q_H \neq \delta Q$ , так как равенство означало бы обращение необратимого по определению процесса. Не может быть также и  $\delta Q_H > \delta Q$ , так как это означало бы и  $\delta W_H > \delta W$ , что противоречит второй теореме Карно.

С учетом того, что для равновесного процесса  $TdS = \delta Q$ , получим:

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_H}{T}.$$

Следовательно:

- адиабатно равновесные переходы  $1 \rightarrow 2$  невозможны адиабатно неравновесно;
- в адиабатно неравновесных процессах энтропия возрастает ( $dS > 0$ ).

Второе начало термодинамики для неравновесных процессов указывает направление естественных процессов: возрастание энтропии в адиабатно изолированной системе. Для циклических процессов можно записать *неравенство Клаузиуса*:

$$\oint \frac{\delta Q_H}{T} < 0. \quad (1.24)$$

С учетом данного неравенства основное равенство термодинамики для равновесных процессов (1.20) переходит в основное неравенство

$$TdS > dU + \sum (A_i)_H da_i.$$



### 1.5.3 Самопроизвольный переход теплоты

Рассмотрим адиабатно изолированную от окружающей среды систему, состоящую из двух тел с температурами  $T_1$  и  $T_2$ , приведенных в тепловой контакт. За некоторое время  $dt$  от одного тела к другому перейдет количество теплоты  $\delta Q$ . Предположим, что тепло отдает тело, имеющее температуру  $T_2$ . В этом случае по второму началу термодинамики для неравновесных процессов суммарное изменение энтропии должно быть больше нуля, то есть

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left( \frac{\delta Q}{T_1} - \frac{\delta Q}{T_2} \right) = \delta Q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0.$$

Следовательно, температура меньше у того тела, которое получает тепло. Если бы мы приняли, что количество тепла  $\delta Q$ , получаемого системой, отрицательно, то пришлось бы сделать вывод об обратном направлении самопроизвольной передачи тепла. Из второго начала следует только то, что процессы самопроизвольной передачи тепла протекают всегда в одном направлении, само же направление определяется первоначальным выбором знака  $\delta Q$ .

### 1.5.4 Пределы применимости второго начала

Пределы применимости начал термодинамики определяются рамками самой термодинамики, её исходными положениями. Законы термодинамики неприменимы к микросистемам, размеры которых сравнимы с размерами молекул. Верхняя граница применимости второго начала связана с ограничением применения термодинамики к системам галактических размеров. Применение второго начала ко всей Вселенной приводит к "тепловой смерти Вселенной". В противовес концепции "тепловой смерти" Л. Больцман выдвинул флуктуационную гипотезу. Установив статистическую природу второго начала, Больцман показал, что равновесное состояние является лишь наиболее часто встречающимся состоянием. По Больцману,

вся Вселенная находится в равновесии, а наша часть является флуктуационным отклонением.

### Контрольные вопросы и задания

1. Изменится ли к.п.д. цикла Карно, если в рабочем веществе тепловой машины идеальный газ будет заменен на газ Ван-дер-Ваальса?
2. Докажите, что для заданных температур нагревателя и холодильника именно цикл Карно обеспечивает процесс с максимальным к.п.д.
3. Идеальная тепловая машина работает по циклу Карно. Определите к.п.д. цикла, если известно, что за один цикл была произведена работа 4900 Дж и холодильнику было передано 5,4 ккал тепла.
4. Найдите выражение для к.п.д. карбюраторного четырехтактного двигателя внутреннего сгорания, работающего по циклу Отто, состоящего из двух адиабатических и двух изохорических процессов. Параметром цикла является величина  $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$  — степень сжатия горючей смеси, которую можно считать идеальным газом.
5. Как изменится выражение для к.п.д. машины, действующей по циклу Отто, из предыдущей задачи, если адиабаты цикла заменить политропами с показателем  $n > \gamma$ ?
6. Для поршневого двигателя внутреннего сгорания с подводом тепла в изохорическом процессе (цикл Отто) известны рабочие температуры и давления. Степень сжатия в адиабатическом процессе  $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2} = 3, 5$ . Определите к.п.д. этого цикла и цикла Карно, совершающегося в этом же интервале температур. Рабочим телом является двухатомный идеальный газ.

7. Найдите выражение для к.п.д. газотурбинной установки через параметры цикла, состоящего из двух адиабатических и двух изобарических процессов. Параметром данного цикла является степень повышения давления  $\delta = \frac{P_1}{P_2}$  при адиабатическом сжатии.
8. Найдите к.п.д. тепловой машины с идеальным газом, работающей по циклу Стирлинга, состоящему из двух изохор и двух изотерм, и сравните его с к.п.д. машины, работающей по циклу Карно с теми же температурами  $T_1$  и  $T_2$ . Укажите пути повышения коэффициента полезного действия для данного цикла.
9. Определите к.п.д. цикла Карно, рабочим веществом которого является газ Ван-дер-Ваальса, и покажите, что он равен к.п.д. цикла Карно с идеальным газом.
10. Найти к.п.д. двигателя внутреннего сгорания, работающего по циклу Дизеля, состоящего из адиабатного сжатия атмосферного воздуха, изобарного расширения (впрыскивание горючей смеси и её сгорание), адиабатного расширения и изохорного охлаждения. Ответ выразить в зависимости от степени сжатия  $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$  и степени предварительного расширения  $\rho = \frac{V_3}{V_2}$ .

## 1.6 Третье начало ТД

*Сформулирован принцип недостижимости абсолютно-го нуля.*

### 1.6.1 Формулировка третьего начала

Открытие третьего начала термодинамики связано с исследованиями свойств тел при очень низких температурах. Эта область температур и является областью непосредственного применения третьего начала, хотя оно позволяет вычислять также констан-

ты в выражении для энтропии. По мере приближения температуры к  $0^\circ\text{K}$  энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе принимает одну и ту же величину для всех систем. Эту универсальную постоянную величину можно принять равной нулю.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0, \quad x = \{a_i, A_i\}.$$

Из утверждения третьего начала термодинамики следует, что изотермический процесс при  $T = 0$  будет и адиабатным.

Из третьего начала непосредственно следует *недостижимость абсолютного нуля*. В самом деле, практического охлаждения тела можно достигнуть путем серии адиабатных расширений и изотермических сжатий. При приближении к нулевой температуре энтропия системы перестает изменяться в изотермических процессах, и следовательно состояние с  $S = 0$  недостижимо.

Нернст первоначально сформулировал третье начало термодинамики как принцип недостижимости абсолютного нуля температур.

## 1.6.2 Вычисление энтропии. Вырождение идеального газа

Основное уравнение термодинамики позволяет выписать выражения для частных производных энтропии.

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_a da + \left( \frac{\partial S}{\partial a} \right)_T da = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_a dT + \left[ \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A}{T} \right] da.$$

С учетом связи термического и калорического уравнений (1.19) получим выражения:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_a = \frac{C_a}{T}, \quad (1.25)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_T = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a. \quad (1.26)$$

Интегрирование данных выражений позволяет найти изменение энтропии в равновесных процессах, а следовательно, и саму энтропию системы с точностью до постоянного слагаемого. Третье начало термодинамики позволяет определить эту постоянную интегрирования.

Если из экспериментов или статистической физики известна температурная зависимость теплоемкостей, то энтропия системы в соответствии с (1.25) может быть рассчитана по одной из следующих формул:

$$S(V, T) = \int_0^T \frac{C_V(T, V)}{T} dT, \quad (1.27)$$

$$S(P, T) = \int_0^T \frac{C_P(T, P)}{T} dT. \quad (1.28)$$

Если подходить к задаче отыскания функции двух переменных  $S(V, T)$  только по одной частной производной, то после интегрирования в формуле (1.28) должна присутствовать константа интегрирования, зависящая от объема  $V$ . Физический смысл этой константы — значение энтропии при  $T = 0$ , которое по третьему началу ТД равно нулю.

Так как энтропия — конечная величина, то записанные выше интегралы должны быть сходящимися на нижнем пределе. Это возможно, если при низких температурах имеет место:

$$C_V \sim T^\alpha, \quad \alpha > 0.$$

Очевидно, указанному соотношению противоречат используемые на практике значения для постоянной теплоемкости идеального газа.

Изменение энтропии идеального газа при переходе из состояния  $(T_1, V_1)$  в состояние  $(T_2, V_2)$  в соответствии с (1.26) равно:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = C_V \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1).$$

Из данной формулы видно, что изменение энтропии в изотермическом процессе при  $T \rightarrow 0$  не равно нулю, что противоречит третьему началу термодинамики. В этом случае говорят о вырождении идеального газа. Уравнение Клапейрона - Менделеева при  $T \rightarrow 0$  несправедливо, тем не менее записанное выше выражение для изменения энтропии может быть использовано при температурах, для которых справедливы уравнения состояния. Следовательно, энтропия идеального газа может быть записана как

$$S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln V + \text{const}(\nu).$$

В данном выражении  $\nu$  — число молей идеального газа. Зависимость константы интегрирования от  $\nu$  (числа частиц) может быть найдена из условия аддитивности энтропии.

$$S(T, V, N) = Ns(T, V/N) = \nu C_V \ln T + \nu R \ln(V/\nu) + S_0. \quad (1.29)$$

### 1.6.3 Химический потенциал

До сих пор мы для простоты рассматривали системы с постоянным числом частиц, т.е.  $dN = 0$ . Если в результате каких-либо процессов это число будет изменяться, то будет изменяться и внутренняя энергия системы. В общем случае основное уравнение термодинамики можно переписать в виде:

$$dU = TdS - \sum_i A_i da_i + \mu dN. \quad (1.30)$$

*Химический потенциал*  $\mu$  — это изменение внутренней энергии  $U(S, a, N)$ , связанное с добавлением одной частицы в систему без совершения работы и получения тепла.

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, a_i}.$$

Следует помнить, что в общем случае добавление частиц может происходить и не в результате химических реакций. Так как внутренняя энергия является аддитивной величиной, то должно иметь место соотношение:

$$U(S, V, N) = Nu(s, v), \quad s = S/N, \quad v = V/N.$$

Дифференцируя данное выражение для  $U$  по  $N$  как сложную функцию, получим

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} = u(s, v) - \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v s - \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s v.$$

В данном выражении  $u, s, v$  — удельные (на одну частицу) значения внутренней энергии, энтропии и объема. Из основного равенства термодинамики следует:

$$du = Tds - Pdv. \implies \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = T \quad \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -P.$$

В этом случае

$$\mu = u(s, v) - Ts + Pv = \frac{1}{N}(U - TS + PV). \quad (1.31)$$

### Контрольные вопросы и задания

1. Покажите, что из третьего начала термодинамики следует, что при абсолютном нуле температуры изотермический процесс будет одновременно и адиабатным.

2. Получите выражение (1.28) для энтропии.
3. Найдите выражение для энтропии газа Ван-дер-Ваальса.
4. Получите выражение для химического потенциала  $\mu(V, T)$  идеального газа.
5. Убедитесь в том, что вблизи абсолютного нуля коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma$  не зависит от температуры.
6. Покажите, что вблизи абсолютного нуля температур уравнение состояния Клапейрона - Менделеева не удовлетворяет теореме Нернста.
7. Покажите непригодность уравнения Ван-дер-Ваальса в области низких температур.
8. Докажите что вблизи абсолютного нуля э.д.с. гальванического элемента не зависит от температуры.
9. Показать, что согласно третьему началу термодинамики закон Кюри для парамагнетиков ( $\kappa = \frac{const}{T}$ ).

## 1.7 Итоги главы

Подведем некоторые итоги. В таблице приведены исходные постулаты термодинамики и их основные следствия. Основные законы термодинамики используются для расчета конкретных характеристик физических явлений.



Таблица 1. Основные постулаты термодинамики

| Постулат   | Следствие  |
|--|--|
| 1  | 2  |
| Существуют устойчивые равновесные состояния у макроскопических систем.   | Определяется область применимости законов термодинамики.   |
| У всякой системы существует функция состояния $t$ — температура.   | Внутренние параметры системы зависят от внешних и температуры.<br>$\implies U = U(a, t)$ ,<br>$A = A(a, t) \implies \oint \delta W \neq 0$ . |
| Внутренняя энергия системы $U$ является функцией состояния, изменяющейся только при теплообмене или совершении работы. | $\delta Q = dU + \delta W$ , $\oint \delta Q \neq 0$ .   |
| $\delta W < \delta W$  | $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$ . $\implies$ В адиабатно неравновесных процессах энтропия возрастает.   |

| 1  | 2   |
|--|---|
| <p><math>Q \rightrightarrows W, \quad W \rightrightarrows Q.</math></p> <p>Здесь <math>Q</math> — все суммарное количество тепла, полученное системой в циклическом процессе, а <math>W</math> — работа, совершенная системой в цикле.</p> | <p>Существуют состояния, между которыми невозможен равновесный адиабатный переход. <math>\Rightarrow</math> У всякой системы существует функция состояния <math>S</math>, изменение которой в равновесных процессах <math>dS \sim \delta Q</math>. Существует абсолютная термодинамическая температура <math>T = \delta Q/dS</math>,<br/> <math>\Rightarrow TdS = dU + \delta W.</math></p> $\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T = T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a - A,$ $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_a = \frac{C_a(T, a)}{T},$ $\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_T = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a.$ |
| $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = 0,$ $S(0, a) = 0$   | <p>Недостижимость абсолютного нуля.</p> $S(T, a) = \int_0^T \frac{C_a(T, a)}{T} dT.$  |

# Глава 2

## Термодинамика равновесных систем

### 2.1 Методы термодинамики

*Изложены метод циклов и метод потенциалов.*

#### 2.1.1 Метод циклов

Применение начал термодинамики для решения конкретных физических задач осуществляется двумя методами. Исторически первым возник метод циклов.

*Метод циклов* заключается в том, что для установления необходимых зависимостей рассматривается специально подобранный цикл, и применяются уравнения первого и второго начал термодинамики.

$$\oint \delta Q = W \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

В большинстве случаев изучаемую систему заставляют совершить цикл Карно, вычисляют значение к.п.д. и приравнивают его к к.п.д. цикла Карно (1.23).

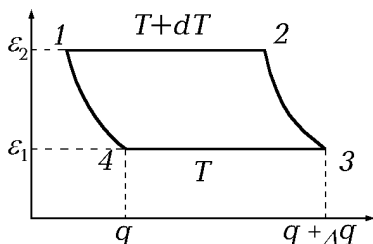


Рис. 2.1. Цикл Карно для гальванического элемента.

В качестве примера найдем методом циклов температурную зависимость э.д.с. гальванического элемента. Проведем с обратимым гальваническим элементом цикл Карно.

- Здесь 1-2 — изотермический ток на нагрузку;
- 2-3 — адиабатический ток на нагрузку;
- 3-4 — изотермический ток от внешнего источника;
- 4-1 — адиабатический ток от внешнего источника.

При малых  $dT$  фигуру на рисунке 2.1 можно считать параллелограммом, и работа за цикл равна его площади.

$$W = \Delta q(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) = \Delta q d\varepsilon.$$

По первому началу термодинамики

$$Q_1 = \Delta U + W = -\lambda \Delta q + \varepsilon \Delta q, \quad \lambda = - \left( \frac{\partial U}{\partial q} \right)_T.$$

Здесь  $\lambda$  — тепловой эффект от э.д.с. при прохождении единичного заряда. Подставим выражение для работы  $W$  в выражение для к.п.д.

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{\Delta q d\varepsilon}{\Delta q(\varepsilon - \lambda)} = \frac{d\varepsilon}{\varepsilon - \lambda} = \frac{dT}{T}.$$

$$(\varepsilon - \lambda)dT = Td\varepsilon, \implies \varepsilon = \lambda + T \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_q.$$

Последнее равенство является дифференциальным уравнением для э.д.с.

Метод циклов является одним из первых термодинамических исследований. В настоящее время чаще применяется метод термодинамических потенциалов, рассматриваемый в следующем параграфе.

## 2.1.2 Термодинамические потенциалы и их производные

### Предварительные соображения

Введенная в механике величина работы  $W$ , которая количественно характеризует процесс действия силы  $\vec{F}$  на протяжении какого-то расстояния

$$W_{12} = \int_{\vec{r}_1}^{\vec{r}_2} \vec{F} d\vec{r}, \quad (2.1)$$

влечет за собой понятие энергии, которая делится на "очевидную" часть, заключенную в движении  $E_k$  (кинетическая энергия), и энергию, "припасенную" системой  $E_p$  (потенциальная энергия). Эти величины играют важнейшую роль в построении классической механики. Если мы вычислим, насколько кинетическая энергия превышает потенциальную, и просуммируем эту величину по времени от начального до конечного момента, то оказывается, что реально осуществляемая траектория соответствует минимуму этой величины. Эдакий принцип наибольшей лени получился у природы.

При этом достаточно просто мы можем перейти к динамическим величинам, так как сила, действующая вдоль координатной оси, оказывается равна производной от потенциальной энергии по этой координате, взятой с обратным знаком:

$$F_{x_i} = -\frac{dE_p}{dx_i},$$

хотя принцип, сформулированный выше и именуемый не принципом наибольшей лени, а принципом наименьшего действия, позволяет выписать уравнения движения сразу, как только стали известны  $E_k$  и  $E_p$ .

Для анализа того или иного явления сходные по своим возможностям с энергией функции удается получить и в термодинамике. Изменение этих функций при изменении состояния системы является полным дифференциалом. Использование свойств полного дифференциала позволяет получать уравнения для анализа явлений. Напомним, что полный дифференциал функции двух переменных  $f(x, y)$  равен:

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy. \quad (2.2)$$

Отдельно стоит выделить очевидное с точки зрения математического анализа равенство смешанных производных

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right) = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \right),$$

которое в термодинамике дает нам новые, полезные при анализе явлений соотношения между параметрами системы.

## Внутренняя энергия

Непосредственно из первого и второго начал термодинамики следует, что основное термодинамическое равенство

$$dU = TdS - PdV \quad (2.3)$$

вместо термического и калорического уравнений может быть дополнено только одним уравнением  $U = U(S, V)$ , но при этом все термодинамические параметры можно будет определить:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (2.4)$$

Вторые производные позволяют получить измеряемые в эксперименте параметры термодинамических процессов:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = T \frac{1}{C_V} \Rightarrow$$

$$C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V}; \quad (2.5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{1}{V \varepsilon_s} \Rightarrow$$

$$\varepsilon_s = -\frac{1}{V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S}. \quad (2.6)$$

То есть вторая производная по энтропии позволяет получить теплоемкость системы в процессе при постоянном давлении, а по объему — относительное изменение объема на единицу давления в адиабатном процессе.

Вычисление смешанных производных дает уравнение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad (2.7)$$

которое связывает два свойства системы — изменение температуры при адиабатном расширении с изменением давления в изохорном процессе, когда система получает тепло.

Как и в механике, производная по параметру определяет термодинамический аналог силы:

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S,$$

что позволяет использовать для таких функций термин *термодинамический потенциал*.

### Свободная энергия

Заметим, что выбранная в качестве параметра величина энтропии  $S$  на практике неизмерима, так как прибора "энтропиометра" попросту нет. Решить эту проблему можно, если осуществить переход к другому термодинамическому потенциалу за счет вычитания полного дифференциала  $d(TS)$  от обеих частей уравнения (2.3):

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ \underline{d(TS) = TdS + SdT} \\ d(U - TS) &= -SdT - PdV. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Обозначим  $F = U - TS$ . Видно, что функция  $F(T, V)$  является термодинамическим потенциалом, для которого

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (2.9)$$

Называется нововведённая величина *свободной энергией*, или энергией Гельмгольца. Вычитаемая составляющая внутренней энергии системы  $TS$  называется *связанной*. То есть в то время, как в механике энергия делится на кинетическую и потенциальную, в термодинамике она делится на свободную и связанную.

Вторые производные, позволяющие определить наблюдаемые термодинамические параметры системы, в случае свободной энергии равны

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V &= - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -C_V \frac{1}{T} \Rightarrow \\ C_V &= -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V; \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T &= - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{1}{V \varepsilon_T} \Rightarrow \\ \varepsilon_T &= - \frac{1}{V \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T}, \end{aligned} \quad (2.11)$$



т.е. теплоемкости в изохорных процессах и относительному изменению объема, приходящемуся на единицу давления в изотермическом процессе.

Смешанные производные дают уравнение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (2.12)$$

связывающее поведение энтропии в зависимости от объема в изотермическом процессе с изменением давления в зависимости от температуры в изохорном процессе.

Следует заметить, что изменение свободной энергии в изотермическом процессе дает величину совершенной работы, подобно механике:

$$(dF)_T = -PdV. \quad (2.13)$$

### Термодинамический потенциал Гиббса

Если в качестве независимых переменных выбрать температуру  $T$  и давление  $P$ , то дифференциал введенной таким образом новой характеристической функции можно получить за счет добавления полного дифференциала  $d(PV)$  к обеим частям уравнения (2.8):

$$\begin{aligned} + \quad dF &= -SdT - PdV \\ \frac{d(PV)}{d(PV)} &= PdV + VdP \\ d(F + PV) &= -SdT + VdP. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Обозначим  $G = F + PV = U - TS + PV$ . Видно, что функция  $G(T, P)$  является термодинамическим потенциалом, для которого

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T. \quad (2.15)$$

Называется нововведёная величина *свободной энергией Гиббса*, или потенциалом Гиббса.

Вторые производные, позволяющие определить наблюдаемые термодинамические параметры системы, в случае потенциала Гиббса равны

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -C_P \frac{1}{T} \Rightarrow$$

$$C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P; \quad (2.16)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = V \varepsilon_T \Rightarrow$$

$$\varepsilon_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T, \quad (2.17)$$

т.е. теплоемкости в изобарных процессах и относительному изменению объема, приходящемуся на единицу давления в изотермическом процессе.

Смешанные производные дают уравнение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (2.18)$$

связывающее поведение энтропии в зависимости от давления в изотермическом процессе с изменением объёма в зависимости от температуры в изобарном процессе.

Важное значение термодинамического потенциала Гиббса для термодинамики следует из того, что в состоянии равновесия сложной системы характеристические переменные  $P$  и  $T$  одинаковы во всех частях системы и поэтому являются наиболее удобными.

## Энтальпия

Пусть роль независимых переменных играют теперь энтропия  $S$  и давление  $P$ . Дифференциал такого потенциала можно получить

за счет добавления полного дифференциала  $d(PV)$  к обеим частям уравнения (2.3):

$$\begin{aligned}
 &+ \quad dU = TdS - PdV \\
 &\quad \frac{d(PV) = PdV + VdP}{d(U + PV) = TdS + VdP}.
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

Обозначим  $H = U + PV$ . Функция  $H(S, P)$  является термодинамическим потенциалом, для которого

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S. \tag{2.20}$$

Называется введенная таким образом величина *энтальпией*, или теплосодержанием, так как физический смысл её состоит прежде всего в том, что при изобарных процессах изменение энтальпии равно поглощенному количеству теплоты:

$$(dH)_P = (TdS)_P = (\delta Q)_P = C_P T, \quad C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \tag{2.21}$$

При этом вторые производные равны

$$\begin{aligned}
 \left( \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_P &= \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \frac{T}{C_P} \Rightarrow \\
 C_P &= \frac{T}{\left( \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_P} = \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P}{\left( \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_P};
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

$$\begin{aligned}
 \left( \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S &= \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = V \varepsilon_S \Rightarrow \\
 \varepsilon_S &= \frac{\left( \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S}{V} = \frac{\left( \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S}{\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S},
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

т.е. теплоемкости в изобарных процессах и относительному изменению объема, приходящемуся на единицу давления в адиабатном процессе.

Смешанные производные дают соотношение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad (2.24)$$

связывающее поведение температуры в зависимости от давления в адиабатном процессе с изменением объёма в зависимости от энтропии в изобарном.

### Системы с переменным числом частиц

Внутренняя энергия системы с переменным числом частиц изменяется не только за счет сообщения теплоты и совершения работы системой, но и за счет изменения числа частиц в системе ( $dN$ ), поэтому, используя введенную ранее величину энергии, приносимую в систему одной частицей (химический потенциал  $\mu$ ), получим следующие выражения:

$$\begin{aligned} dU &= +TdS - PdV + \mu dN; \\ dF &= -SdT - PdV + \mu dN; \\ dG &= -SdT + VdP + \mu dN; \\ dH &= +TdS + VdP + \mu dN. \end{aligned} \quad (2.25)$$

При изучении систем с переменным числом частиц чаще всего употребляется такой термодинамический потенциал, дифференцирование которого по соответствующим характеристическим переменным позволяет найти числа частиц в системе  $N_i$  каждого сорта. Найти этот потенциал и его дифференциальное выражение можно аналогично предыдущим пунктам с помощью преобразования Лежандра к новым дифференциальным переменным  $T, V, \mu_i$ :

$$d\Omega = -SdT - PdV - \sum_i N_i d\mu_i, \quad (2.26)$$

где функция

$$\Omega(T, V, \mu_i) = U - TS - \sum_i N_i \mu_i = F - G = -PV \quad (2.27)$$

называется *большим термодинамическим потенциалом*.

Из формулы (2.26) находим:

$$N_i = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} \right)_{T, V}, \quad S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu_i, V}, \quad P = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{\mu_i, T}. \quad (2.28)$$

В неравновесных процессах из основного термодинамического неравенства для систем с переменным числом частиц при независимых переменных  $T, V, \mu_i, \dots, \mu_k$  имеем

$$d\Omega < -SdT - PdV - \sum_i N_i d\mu_i. \quad (2.29)$$

### Соотношения, связанные с термодинамическими потенциалами

Можно заметить, что потенциал Гиббса является величиной, связанной с химическим потенциалом (1.31).

$$G = U - TS + PV = \mu N.$$

Термодинамические потенциалы связаны между собой. Из выражений для  $dF$  и  $dG$  следует:

$$\begin{aligned} S &= - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V; & U &= F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V; \\ S &= - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P; & H &= G + TS = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P. \end{aligned}$$

Полученные уравнения связи  $U$  с  $F$  и  $H$  с  $G$  называются уравнениями Гиббса - Гемгольца.

В качестве примера рассмотрим вновь задачу о температурной зависимости э.д.с. гальванического элемента. Как показано выше, свободная энергия  $F$  равна работе, проводимой системой в изотермическом процессе с обратным знаком. В рассматриваемом случае

$$F = -q\varepsilon.$$

Из первого уравнения Гиббса - Гемгольца следует:

$$U = -q\varepsilon + T \left( \frac{\partial q\varepsilon}{\partial T} \right)_q, \implies \varepsilon = -\frac{U}{q} + T \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_q.$$

Последнее дифференциальное уравнение совпадает с полученным в предыдущем параграфе методом циклов.

Важным приложением метода термодинамических потенциалов в статистической физике является получение термического

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

и калорического

$$U = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left( \frac{\partial F/T}{\partial T} \right)_V$$

уравнений состояния.

### 2.1.3 Термодинамические потенциалы сложных систем

Записанные в предыдущем параграфе выражения для термодинамических потенциалов справедливы для простых систем с одним внешним параметром. В случае систем с несколькими внешними параметрами возможны различные определения термодинамических потенциалов. Например, потенциал Гиббса может быть

определен как

$$G = U - TS + PV, \quad dG = -SdT + VdP - \sum_i A_i da_i, \quad \text{или}$$

$$G = U - TS + PV + \sum_i A_i a_i, \quad dG = -SdT + VdP + \sum_i a_i dA_i.$$

Выбор того или иного способа определения термодинамического потенциала зависит от способа фиксации термодинамического состояния в рассматриваемой системе.

### 2.1.4 Термодинамические потенциалы идеального газа

Только для идеального газа и равновесного излучения можно вычислить термодинамические потенциалы, так как для них известны термическое и калорическое уравнения состояния. Заметим, что  $U = C_V T + U_0$  не является потенциалом, так как выражается не через энтропию и объем. Используя выражение (1.29) для одного моля энтропии идеального газа

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0,$$

выразим температуру через энтропию и подставим в  $U$ .

$$T = \exp \left\{ \frac{S - S_0 - R \ln V}{C_V} \right\} = \frac{1}{V^{\gamma-1}} \exp \left\{ \frac{S - S_0}{C_V} \right\}.$$

$$U(S, V) = \frac{C_V}{V^{\gamma-1}} \exp \left\{ \frac{S - S_0}{C_V} \right\} + U_0.$$

Выражение для свободной энергии получается также с использованием формулы для энтропии:

$$F(T, V) = U(T, V) - TS(T, V) =$$

$$= C_V T + U_0 - T(C_V \ln T + R \ln V + S_0).$$

Дифференцируя данное выражение по объему при постоянной температуре, получим уравнение состояния идеального газа.

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{TR}{V}.$$

Конечно, в данном случае получилось то уравнение состояния, которое использовалось при расчете выражения (1.29) для энтропии идеального газа и носит демонстрационный характер. В курсе статистической физики термодинамические потенциалы рассчитываются без использования уравнений состояния и, следовательно, могут быть использованы для получения этих уравнений.

Приведенные выше выражения не содержат зависимости от числа частиц, так как и внутренняя энергия, и энтропия были записаны для одного моля.

### Контрольные вопросы и задания

1. Получите связь между производными термодинамических функций, следующих из равенства смешанных производных основных термодинамических потенциалов.
2. Укажите функцию, являющуюся термодинамическим потенциалом, в случае, если параметрами системы являются внутренняя энергия и объем.
3. Предложите свой вариант термодинамического потенциала, отличный от приведенных выше.
4. Методом циклов установить зависимость давления насыщенного пара от температуры.
5. Найдите свободную энергию, потенциал Гиббса и энтальпию для одного киломоля идеального газа, считая  $C_V$  равным константе.



6. Найдите свободную энергию одного моля газа Ван-дер-Ваальса и покажите, что ее убыль при изотермических процессах равна работе изотермического расширения газа.
7. Найти термическое и калорическое уравнения состояния газа, если известно выражение энтальпии в виде функции характеристических параметров  $S$  и  $P$ :

$$H = C_P P^{\frac{R}{C_P}} e^{\frac{S-S_0}{C_P}} + U_0,$$

где  $C_P$ ,  $S_0$  и  $U_0$  — постоянные величины. Получите уравнение адиабаты.

8. Найдите уравнение состояния газа, если для него известна свободная энергия:

$$F = C_V T(1 - \ln(T)) - \frac{a}{TV} - RT \ln(V - b).$$

Здесь  $C_V$ ,  $a$ ,  $b$  — постоянные величины.

9. Найдите уравнения состояния газа, если для него известна свободная энергия:

$$F = (C_V - S_0)T - C_V T \ln(T) - RT \ln(V - b) - \frac{a}{V} + U_0,$$

где  $C_V$ ,  $S_0$ ,  $U_0$ ,  $a$ ,  $b$  — постоянные величины.

10. Найдите термическое и калорическое уравнения состояния газа если его энтропия выражается в виде функции от внутренней энергии и объема:

$$S = C_V \ln(U - U_0) + R \ln(V) \ln + (S_0 - C_V \ln(C_V)),$$

где  $C_V$ ,  $S_0$ ,  $U_0$  — постоянные величины.

11. Найдите выражение для термодинамического потенциала Гиббса, энтальпии и энтропии по экспериментальным значениям коэффициентов  $A(T)$ ,  $B(T)$ ,  $C(T)$ , ... разложения уравнения состояния:

$$PV = A(T) + B(T)P + C(T)P^2 + \dots$$

12. Найдите свободную энергию и энтропию как функции намагниченности  $M$  и температуры  $T$  для парамагнетика с магнитной восприимчивостью  $\kappa$ .

## 2.2 Условия термодинамического равновесия и устойчивости

*Сформулированы основные критерии термодинамической устойчивости.*

### 2.2.1 Общие условия равновесия и устойчивости

Теория термодинамического равновесия была развита Гиббом по образцу механики Лагранжа, то есть на основе принципа виртуальных изменений. Вариации в системе рассматриваются по тем параметрам, которые могут принимать неравновесные значения.

Если система отклонена от состояния равновесия, то внутренние параметры уже не определяются однозначно только внешними параметрами и температурой. Необходимы дополнительные параметры. Это позволяет рассматривать неравновесную систему как равновесную, но с большим числом параметров и соответствующих им обобщенных сил.

Изолированная система.  $U = \text{const}, V = \text{const}, N = \text{const}$ .

Согласно основному неравенству термодинамики для неравновесных процессов  $TdS > dU + PdV - \mu dN = 0$ . Следовательно,

энтропия изолированной системы в неравновесных процессах возрастает. Когда эти процессы прекратятся, энтропия станет максимальной.

Общим условием устойчивого равновесия изолированной системы является максимальность её энтропии.

$$\delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0.$$

Доказать необходимость максимума энтропии при устойчивом состоянии равновесия методами термодинамики нельзя. Допуская же возможность флуктуационных отклонений от состояния равновесия, (что определяется молекулярной природой вещества) приходим к выводу о максимальной энтропии.

Система в термостате.  $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ,  $N = \text{const}$ .

Для системы, находящейся в контакте с термостатом, можно записать неравенство, аналогичное основному:

$$\begin{array}{r} dU < TdS - PdV + \mu dN, \\ \hline d(TS) = TdS + SdT, \\ \hline dF < -SdT - PdV + \mu dN. \end{array}$$

Общим условием устойчивого равновесия изотермической системы, не производящей внешней работы, является минимум свободной энергии.

$$\delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0.$$

В том случае, когда система находится в термостате при постоянном внешнем давлении ( $P = \text{const}$ ), удобно анализировать значения потенциала Гиббса  $G$ . Добавляя к предыдущему неравенству дифференциал  $dPV$ , получим:

$$dG < -SdT + VdP + \mu dN = 0.$$

Общим условием устойчивого равновесия изотермической системы при постоянном внешнем давлении является минимум потенциала Гиббса.

Аналогичным образом можно получить условие равновесия системы с переменным числом частиц ( $T = \text{const}, V = \text{const}, \mu_i = \text{const}$ ).

$$d\Omega = d(F - \sum_i \mu_i N_i) < -SdT - PdV - \sum_i N_i d\mu_i = 0,$$

$$\delta\Omega = 0, \delta^2\Omega > 0.$$

Термодинамические потенциалы могут иметь несколько экстремумов. Состояние, соответствующее наибольшему (энтропия) или наименьшему (остальные потенциалы) из них, называется *стабильным*, другие — *метастабильными*. При наличии больших флуктуаций система из метастабильных состояний может перейти в стабильное.

## 2.2.2 Равновесие однородной системы

Рассмотрим однородную систему в термостате при постоянном давлении. В случае небольшого изменения объема потенциал Гиббса  $G = F + PV$  системы должен возрастать, если система находится в устойчивом состоянии равновесия.

Из-за флуктуаций в системе возможны отклонения объема  $\delta V$  от равновесного значения.

$$\delta G = \left[ P + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right] (\delta V)_{PT} = 0.$$

Следовательно в равновесном состоянии  $\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P$ , что является уравнением состояния, определяющим зависимость равновесного значения объема системы от внешнего давления  $P$  при фик-

сированном значении температуры  $T^1$ . Вторая вариация потенциала Гиббса в устойчивом состоянии равновесия должна быть положительной.

$$\delta^2 G = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (\delta V)_{PT}^2 > 0.$$

С учетом условия равновесия

$$- \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0.$$

Для идеального газа последнее условие всегда выполняется. Другая ситуация — для эмпирических уравнений состояния реальных газов.

И уравнение Ван-Дер-Ваальса

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

и уравнение Дитеричи,

$$P(V - b) = RT e^{-\frac{a}{RT}},$$

и другие имеют на своих изотермах, соответствующих температурам ниже критической, участки, на которых полученное выше условие устойчивости не выполняется.

Изотермы при  $T < T$  разбиваются на два семейства в точках  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$ . При  $T = T$  эти точки соединяются. Условие устойчивости  $\Delta G > 0$  для критического состояния приводит к следующему соотношению:

$$(\Delta G)_{PT} = \left[ P + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right] \delta V + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (\delta V)^2 +$$

---

<sup>1</sup>Считается, что до этого момента уравнение состояния не известно.

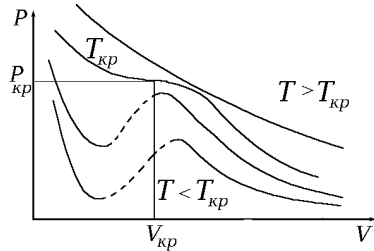


Рис. 2.2. Изотермы реального газа.

$$+ \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 F}{\partial V^3} \right)_T (\delta V)^3 + \frac{1}{4!} \left( \frac{\partial^4 F}{\partial V^4} \right)_T (\delta V)^4 + \dots > 0.$$

Это условие выполняется при любых  $\delta V$ , если

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad \left( \frac{\partial^3 F}{\partial V^3} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad \left( \frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T < 0.$$

Мы рассмотрели устойчивость системы по отношению к малым вариациям объема. Аналогичным образом можно получить условия устойчивости системы к малому тепловому воздействию.

Закрепим поршень. Условие устойчивости такой системы — минимум свободной энергии.

$$\delta F = \delta(U - TS) = \left[ -T + \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right] (\delta S)_{TV} = 0.$$

Приравнявая квадратную скобку нулю, получаем уравнение для энтропии:

$$\left( \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right)_V = T, \implies S = S(T, V).$$

Из условия минимума свободной энергии следует:

$$(\delta^2 F)_{TV} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (\delta S)_{TV}^2 > 0, \implies \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0.$$

Для принятой положительной шкалы температуры условие устойчивости системы по отношению к тепловому воздействию имеет вид  $C_V > 0$ . Данное условие всегда выполнено, так как по определению было принято, что температура тела возрастает при сообщении ему энергии.

### 2.2.3 Равновесие однофазной системы во внешнем поле

Для пространственно неоднородной системы не выполняется закон Паскаля, и давление не может служить единым параметром, характеризующим все участки системы.

Рассмотрим малый макроскопический объем  $\Delta V \equiv d\vec{r}$  в потенциальном поле  $\Pi(\vec{r})$ . Число частиц в этом объеме выражается через локальную концентрацию  $dN = n(\vec{r})d\vec{r}$ . Для системы, находящейся в термостате, естественно выбрать переменные  $T, V, N$ , точнее,  $T$  и  $v(\vec{r}) = \Delta V/\Delta N = 1/n(\vec{r})$ . Полная внутренняя энергия выделенного объема равна:

$$dU = u(T, v(\vec{r}))dN + \Pi(\vec{r})dN.$$

Энтропия и свободная энергия этой части системы выражаются через соответствующие удельные величины равновесной пространственно однородной системы.

$$dS = s(T, v(\vec{r}))dN,$$

$$dF = [u(T, v) - Ts(T, v) + \Pi(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} = [f(T, v) + \Pi(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r}.$$

Здесь  $f(T, v) = u(T, v) - Ts(T, v)$  — удельная свободная энергия пространственно однородной системы.

Условие устойчивости системы в принятых обозначениях примет вид:

$$F = \int_V [f(T, v) + \Pi(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} = \min, \quad N = \int_V n(\vec{r})d\vec{r}.$$

Задача на условный экстремум решается стандартным методом неопределенных множителей Лагранжа. Введем вспомогательную функцию

$$\tilde{F} = F + \mu_0 \left\{ N - \int n(\vec{r}) d\vec{r} \right\}$$

и приравняем нулю её вариацию:

$$\begin{aligned} (\delta\tilde{F})_{TVN} &= \int d\vec{r} \left\{ \frac{\partial f}{\partial v} - \frac{1}{v^2} [f(T, v) + \Pi] + \mu_0 \frac{1}{v^2} \right\} \delta v = \\ &= - \int d\vec{r} \frac{1}{v^2(\vec{r})} \left\{ f(T, v) - v \frac{\partial f}{\partial v} + \Pi(\vec{r}) - \mu_0 \right\} = 0. \end{aligned}$$

В предыдущем параграфе было получено условие равновесия пространственно однородной системы:

$$- \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = P(T, v).$$

Следовательно с учетом равенства  $\mu = G/N = f + Pv$  условие равновесия системы во внешнем поле можно записать в виде:

$$\mu(T, v(\vec{r})) + \Pi(\vec{r}) = \mu_0 = \text{const.}$$

Из данного равенства становится понятен физический смысл введенного множителя  $\mu_0$  — значение химического потенциала в отсутствие внешнего поля.

Варьирование  $\tilde{F}$  по  $\mu_0$  дает известное уже нам равенство:

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \mu_0} = 0, \implies N = \int n(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Таким образом, для описания равновесного состояния однофазной системы во внешнем поле необходимо выражение для химического потенциала. Оно может быть найдено методами термодинамики для систем с известными уравнениями состояния.



**Контрольные вопросы и задания**

1. Сформулируйте принцип наименьшего действия, известный вам из курса классической механики.
2. Проанализировав уравнение Ван-дер-Ваальса, укажите диапазон параметров, для которых не выполнено условие устойчивого равновесия.
3. Запишите условие равновесия термодинамической системы во внешнем кулоновском поле.
4. Исходя из условия равновесия адиабатически изолированной системы ( $\Delta S = 0$ ) покажите, что система, погруженная в термостат с постоянной температурой и характеризующаяся постоянным объемом, в состоянии термодинамического равновесия обладает максимумом свободной энергии.
5. Покажите, что условием равновесия системы, у которой  $V = const$  и  $S = const$ , является минимум внутренней энергии.
6. Докажите, что в системе, у которой  $P = const$  и  $S = const$ , равновесие наступает при минимуме энтальпии.
7. Идеальный газ находится в адиабатически изолированном цилиндре с поршнем под постоянным внешним давлением  $P_0$ . Вычислив вариации энтропии  $\delta S$  и  $\delta^2 S$ , покажите, что при равновесии энтропия действительно максимальна.
8. Покажите, что если в некотором устойчивом состоянии однородной системы  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ , то в этом состоянии  $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$ , а  $\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0$ .

9. Докажите, что если в некотором устойчивом состоянии однородной системы  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = 0$ , то для устойчивости такого состояния должна одновременно обращаться в нуль также и вторая производная  $\left(\frac{\partial^2 T}{\partial T^2}\right)_P = 0$ , а  $\left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_T < 0$ .
10. Покажите, что если в некотором устойчивом состоянии  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = 0$ , то в этом состоянии  $\left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_P = 0$ , а третья производная  $\left(\frac{\partial^3 T}{\partial V^3}\right)_P$  может быть как положительной, так и отрицательной.
11. Покажите, что если в некотором состоянии однородной системы  $\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = 0$ , то для устойчивости этого состояния должна одновременно обращаться в нуль и вторая производная  $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial S^2}\right)_T = 0$ , а  $\left(\frac{\partial^3 P}{\partial S^3}\right)_T \geq 0$ .
12. В некотором состоянии однородной системы  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = 0$ . Каковы условия устойчивости этого состояния?

## 2.3 Многофазные системы

*Получены уравнения для параметров системы при фазовых переходах.*

### 2.3.1 Равновесие двухфазной однокомпонентной системы

Рассмотрим двухфазную систему одного и того же вещества, например, лёд и воду. Если система изолирована, то условием равновесия является максимальное значение её энтропии. Запишем отдельно вариации энтропии каждого компонента и приравняем сумму

к нулю.

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = 0, \implies \begin{cases} T_1 \delta S_1 = \delta U_1 + P_1 \delta V_1 - \mu_1 \delta N_1, \\ T_2 \delta S_2 = \delta U_2 + P_2 \delta V_2 - \mu_2 \delta N_2. \end{cases}$$

$$\frac{\delta U_1 + P_1 \delta V_1 - \mu_1 \delta N_1}{T_1} + \frac{\delta U_2 + P_2 \delta V_2 - \mu_2 \delta N_2}{T_2} = 0. \quad (*)$$

В изолированной системе выполняются законы сохранения:

$$\delta U_1 = -\delta U_2, \quad \delta V_1 = -\delta V_2, \quad \delta N_1 = -\delta N_2.$$

С учетом этих соотношений равенство (\*) можно переписать в виде:

$$\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V_1 + \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \delta N_1 = 0.$$

При произвольных вариациях  $\delta U_1$ ,  $\delta V_1$  и  $\delta N_1$  равенство будет всегда выполняться, если справедливы:

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 && \text{— равенство термических сил;} \\ P_1 &= P_2 && \text{— равенство механических сил;} \\ \mu_1 &= \mu_2 && \text{— равенство химических сил.} \end{aligned}$$

Записанные выше условия можно переписать в виде:

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P).$$

Из приведенного равенства следует, что давление, при котором устанавливается фазовое равновесие, является однозначной функцией температуры. Аналогичный результат можно получить для условия равновесия системы в термостате при постоянном внешнем давлении.

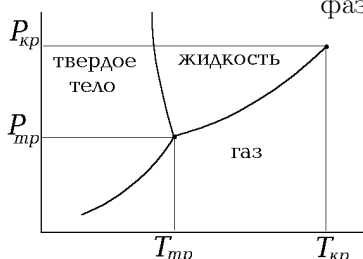
Ранее было показано, что условие равновесия такой системы  $(\delta G)_{TPN} = 0$ , то есть

$$\delta[\mu_1(T, P)N_1 + \mu_2(T, P)N_2] = 0.$$

С учетом закона сохранения  $\delta N_1 = -\delta N_2$  получаем условие равновесия  $\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$ .

Если аналитические выражения для химических потенциалов известны, то, решая последнее уравнение относительно  $T$  или  $P$ , получим уравнение  $P(T)$ .

Рис.2.3. Диаграмма фазового равновесия.



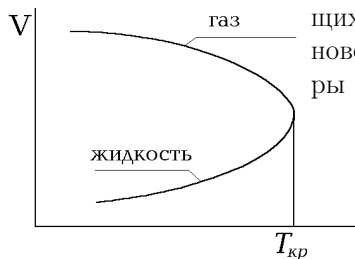
При помощи химических потенциалов также могут быть найдены удельные объемы фаз в состоянии равновесия.

$$d\mu = (G/N) = -sdT + vdP. \implies v_i = \left( \frac{\partial \mu_i(P, T)}{\partial P} \right)_T.$$

Удельные объемы фаз могут быть выражены как функции давления или температуры, если воспользоваться кривой равновесия  $P = P(T)$ .

$$v_i = v_i(P(T), T), \quad v_i = v_i(P, T(P)).$$

Рис.2.4. Зависимость удельных объемов газа и жидкости, находящихся в фазовом равновесии, от температуры



### 2.3.2 Правило фаз Гиббса

Рассмотрим систему  $n$  - фаз из  $k$  химически не реагирующих компонент. Условие попарного равновесия запишется как парное равенство химических потенциалов.

$$\mu_1^{(i)}(T, P) = \mu_2^{(i)}(T, P) = \dots = \mu_n^{(i)}(T, P), \quad i = 1, k.$$

Всего  $k(n - 1)$  равенств. Термодинамическое состояние рассматриваемой системы фиксируется давлением  $P$ , температурой  $T$  и  $(k - 1)$  относительной концентрацией в каждой из  $n$  фаз, то есть  $2 + n(k - 1)$  параметрами. С учетом связей получаем, что число независимых параметров в  $n$  - фазной системе  $k$  компонент равно

$$\nu_f = 2 + n(k - 1) - k(n - 1) = 2 + k - n - \text{правило фаз Гиббса.}$$

Если система однокомпонентна ( $k = 1$ ) и двухфазна ( $n = 2$ ), то свободных параметров ( $\nu_f = 1$ ). Равновесие этих фаз может быть при множестве давлений или температур. Трехфазное состояние однокомпонентной системы не имеет степеней свободы, то есть возможно строго при определенных значениях температуры и давления. Это свойство тройной точки используется при современном задании единиц температуры. Считается, что один градус равен  $1/273,16$  температуры тройной точки воды.

В заключение отметим, что равенство

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

может иметь решение не для всех значений  $T$ . Максимальное значение  $T$ , при котором еще существует решение, называют критической температурой.

### 2.3.3 Фазовые переходы первого рода

При решении большинства термодинамических задач мы не располагаем выражениями для химических потенциалов, и экспери-

ментально они не измеряются. Экспериментально получается кривая фазового равновесия  $P(T)$ . Эту зависимость удается связать с частными производными от  $\mu$ .

$$d\mu = -s dT + v dP, \implies \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s(T, P), \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v(T, P).$$

Если в точках  $\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$  удельные объем и энтропия для разных фаз имеют разные значения, то такой фазовый переход называется переходом первого рода.

Для фазовых переходов первого рода характерно наличие скрытых теплот:

$$\lambda = T \Delta s = T(s_2 - s_1) = T \left[ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P \right] \neq 0,$$

и скачок удельных объемов:

$$\Delta v = \left[ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T \right] \neq 0.$$

Примерами фазовых переходов первого рода являются все процессы плавления и испарения жидкости, переходы одной кристаллической модификации в другую для твердых тел.

Выведем дифференциальное уравнение фазового перехода первого рода, для чего приравняем дифференциалы химических потенциалов.

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P dT.$$

$$v_1 dP - s_1 dT = v_2 dP - s_2 dT, \implies \frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}, \implies$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}.$$

Это есть уравнение Клапейрона - Клаузиуса. Используя конкретные данные по удельным объемам воды и льда и удельной теплоте плавления, можно получить, что для понижения температуры таяния льда на один градус необходимо повысить давление на 13,4 атмосферы.

По третьему началу термодинамики при  $T \rightarrow 0$   $\Delta s \rightarrow 0$  и из уравнения Клапейрона - Клаузиуса следует, что  $dP/dT \rightarrow 0$ .

### 2.3.4 Фазовые переходы второго рода

При фазовых переходах второго рода первые производные термодинамических потенциалов непрерывны, а разрыв испытывают вторые производные, то есть теплоемкости и коэффициенты теплового расширения. Найдем связь между этими величинами и кривой равновесия. Продифференцируем числитель и знаменатель в уравнении Клапейрона - Клаузиуса по температуре и по давлению.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(C_P)_2 - (C_P)_1}{T \left[ \left( \frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_P \right]} = \frac{\Delta C_P}{T \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P}.$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\left( \frac{\partial s_2}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial s_1}{\partial P} \right)_T}{\Delta \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T} = {}^2 - \frac{\Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P}{\Delta \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T}.$$

Из данных уравнений следуют соотношения:

$$\Delta C_P = -T \left( \frac{dP}{dT} \right)^2 \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T,$$

$$\Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = -\frac{dP}{dT} \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T.$$

---

<sup>2</sup> $\partial\mu = -sdT + vdP, \implies (\partial s/\partial P)_T = -(\partial v/\partial T)_P.$

Полученные уравнения — уравнения Эренфеста. В отличие от фазовых переходов первого рода, кривая равновесия  $P = P(T)$  переходов второго рода не является кривой сосуществования двух фаз.

Фазовых переходов второго рода с конечным скачком теплоемкости  $\Delta P$  известен только один — переход проводника из сверхпроводящего состояния в нормальное, происходящий в отсутствие магнитного поля.

### Контрольные вопросы и задания

1. Можно ли переписать условие равновесия двухфазной однокомпонентной системы в виде  $P_1(\mu, T) = P_2(\mu, T)$ ?
2. Сформулируйте определение кривой фазового равновесия.
3. Поясните на примерах, поведением каких параметров фазовые переходы первого рода отличаются от фазовых переходов второго рода.
4. Считая теплоту перехода  $\lambda$  постоянной величиной, покажите, что давление насыщенного пара меняется с изменением температуры по экспоненциальному закону.
5. Точка плавления йода  $I_2$  равна  $114^\circ C$ . Возрастание упругости пара вблизи температуры плавления при увеличении температуры плавления на  $1^\circ C$  равно  $4,35$  мм рт. ст./град. Найти теплоту возгонки йода при температуре плавления; упругость пара твердого йода при этой температуре равна  $88,88$  мм рт. ст.
6. Под каким давлением вода будет кипеть при  $95^\circ C$ ? Скрытая теплота испарения воды  $539$  кал/г.



7. Используя уравнение Клапейрона - Клаузиуса, найдите давление насыщенного водяного пара при температуре  $101^\circ \text{C}$ . Пар можно считать идеальным газом.
8. Пользуясь правилом фаз, определите число термодинамических степеней свободы системы, состоящей:
  - (а) из раствора  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  в воде в присутствии кристаллов обеих солей и паров;
  - (б) из растворов этих солей в присутствии льда и паров.
9. В соляных озерах находится водный раствор сульфата натрия и хлористого натрия. Считая эту систему равновесной, определите число фаз, число компонент и число термодинамических степеней свободы системы.

## 2.4 Приложения теории фазовых переходов

*Рассмотрены примеры фазовых переходов.*

### 2.4.1 Фазовый переход в сверхпроводящее состояние

Примером фазового перехода второго рода является переход проводника в сверхпроводящее состояние в отсутствие магнитного поля.

Магнитная индукция внутри сверхпроводника, помещенного во внешнее магнитное поле, равна нулю, следовательно:

$$H + 4\pi J_s = 0, \implies J_s = -\frac{1}{4\pi}H, \left( \frac{\partial J_s}{\partial H} \right)_T = -\frac{1}{4\pi}.$$

Для нормального проводника:

$$J_n = \frac{\mathfrak{a}e}{4\pi}H \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial J_n}{\partial H}\right)_T = \frac{\mathfrak{a}e}{4\pi} \approx 0.$$

Найдем зависимость химического потенциала сверхпроводника от напряженности магнитного поля.

$$(d\mu)_T = -JdH, \implies \mu_s(H, T) = \int_0^H J_s dH = \frac{H^2}{8\pi} + \mu_s(0, T).$$

Для нормального проводника магнитная восприимчивость  $\mathfrak{a} \approx 10^{-5} \div 10^{-6}$  и  $\mu_n(H, T) \approx \mu_n(0, T)$ . В точках фазового перехода химические потенциалы нормального и сверхпроводящего состояний должны быть равны:

$$\begin{aligned} \mu_s(H_c, T) &= \mu_n(H_c, T), \implies \\ \implies \frac{H_c^2}{8\pi} + \mu_s(0, T) &= \mu_n(H_c, T) = \mu_n(0, T). \end{aligned}$$

В соответствии с данными соотношениями разность химических потенциалов сверхпроводящего и нормального состояний может быть выражена через критическое значение магнитного поля:

$$\mu_s(H, T) - \mu_n(H, T) = \frac{H^2 - H_c^2(T)}{8\pi}.$$

Экспериментально измеренную зависимость критического значения магнитного поля от температуры можно аппроксимировать параболой:

$$H_c(T) = H_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 \right], \quad T \leq T_0.$$

Найдем скрытую теплоту  $\lambda$  фазового перехода.

$$\lambda = -T\Delta \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_H = -\frac{TH_c}{4\pi} \frac{dH_c}{dT} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 \frac{H_0 H_c}{2\pi}.$$

Из данного соотношения видно, что при  $T < T_0$  или  $H > 0$  скрытая теплота  $\lambda \neq 0$ , и переход относится к первому роду. При  $H = 0$  скрытая теплота также обращается в нуль, что соответствует переходу второго рода. Вычислим скачок теплоемкости при  $H = 0$ .

$$C_s - C_n = T\Delta \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = \frac{T^2 H_0}{2\pi T_0^2} \frac{dH_c(T)}{dT} \Big|_{T=T_0} = -\frac{H_0^2}{\pi}.$$

Экспериментальные значения  $\Delta C_H$  достаточно хорошо совпадают с вычисленными по приведенной формуле.

### 2.4.2 Фазовые переходы $\lambda$ -типа

Фазовые переходы с нулевой скрытой теплотой, кроме перехода в сверхпроводящее состояние, имеют в точке перехода неограниченный скачок теплоемкости. Такие переходы получили в литературе наименование переходов  $\lambda$ -типа. Характерными переходами такого типа являются: переход гелия из сверхтекучего состояния в нормальное ( $T_\lambda \approx 2,19K$ ), переход в точке Кюри для ферромагнетиков и т.д.

Экспериментальное исследование перехода  $HeII \rightarrow HeI$  показало, что теплоемкости этих состояний, имея постоянную разность, стремятся логарифмически в бесконечность.

$$C_P = -C_0 \ln \frac{|T - T_\lambda|}{T_\lambda} + 1 + 2 \frac{T - T_\lambda}{T_\lambda}.$$

Коэффициенты  $C_i$  для разных фаз имеют несовпадающие значения.

### 2.4.3 Изотермы реального газа

Ряд модельных уравнений состояния  $P = P(T, V)$  имеет ван-дер-ваальсовский вид изотерм, и при  $T < T_c$  они имеют нефизическую область, на которой  $(\partial P / \partial V)_T > 0$ . Изотермы же двухфазной системы непрерывны и в смешанном состоянии образуют семейство прямых  $P = P(T)$ . Рассмотрим одну из изотерм газа Ван-дер-Ваальса при  $T < T_c$ .

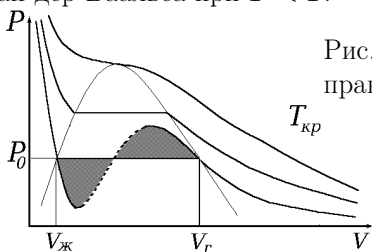


Рис.2.5. Иллюстрация правила Максвелла.

Запишем равенство химических потенциалов на двух ветвях:

$$\mu(T, v_l(T, P)) = \mu(T, v_g(T, P)).$$

Здесь предполагается, что аналитическое выражение для  $\mu$  определяется на основе уравнения состояния. Выразим химические потенциалы через свободную энергию.

$$f(t, v_l) + P v_l = f(T, v_l) + P v_g.$$

$$P(v_g - v_l) = -[f(T, v_g) - f(T, v_l)] =$$

$$= - \int_{v_l}^{v_g} \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T dv = \int_{v_l}^{v_g} P(T, v) dv.$$

Следовательно заштрихованные области на рисунке 2.5 должны быть равны по площади. Это условие называется правилом Максвелла.

### 2.4.4 Поверхностное натяжение

Рассматривая равновесие соприкасающихся фаз гетерогенной системы, мы не учитывали особых свойств поверхности раздела и их влияние на равновесие. В результате взаимодействия молекул поверхностного слоя с другой фазой свойства слоя становятся иными, чем у остальной части системы.

Гиббс принимал поверхностный слой за новую "поверхностную фазу отличную от объемных фаз тем, что её толщина чрезвычайно мала. Площадь поверхности фазы  $\Sigma$  является новым параметром системы. Увеличение  $\Sigma$  при  $T = \text{const}$  и  $V = \text{const}$  сопровождается затратой работы. Пусть  $\sigma$  – сопряженная параметру  $\Sigma$  обобщенная сила.

$$\delta W = -dF = -\sigma d\Sigma.$$

В соответствии с уравнениями Гиббса - Гемгольца

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\Sigma} = \sigma \Sigma - T \Sigma \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\Sigma} = \Sigma \left( \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right).$$

Рассмотрим равновесие в системе с поверхностью раздела. Запишем потенциал Гиббса для системы ( $T = \text{const}$ ) и ( $P = \text{const}$ ).

$$G = N_1 \mu_1(T, V_1) + N_2 \mu_2(T, V_2) + \sigma \Sigma \quad \text{или}$$

$$G = N_2 [f_2(T, v_2) + P v_2] + (N - N_2) [f_1(T, v_1) + P v_1] + \sigma \Sigma.$$

Здесь  $f_1$  и  $f_2$  – удельные свободные энергии без поверхности.

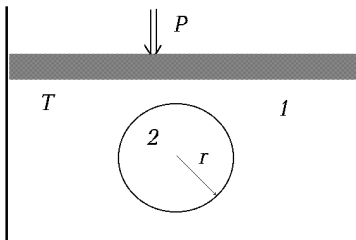


Рис.2.6. К выводу формулы Лапласа для избыточного давления

Предположим, что вторая фаза имеет форму шара радиуса  $r$ . Перейдем от  $N_2$  и  $\Sigma$  к  $r$ .

$$G = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{1}{v_2} [f_2(T, v_2) + P v_2] + \sigma 4\pi r^2 + \left( N - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{1}{v_2} \right) [f_1(T, v_1) + P v_1].$$

Продифференцируем  $G$  по  $v_1, v_2$  и  $r$ .

$$\left( \frac{\partial G}{\partial v_1} \right)_{PT} = \left( N - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{1}{v_2} \right) \left( \frac{\partial f_1}{\partial v_1} + P \right) = 0. \implies P = - \left( \frac{\partial f_1}{\partial v_1} \right)_T \equiv P$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial v_2} \right)_{PT} = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{1}{v_2^2} \left[ \underbrace{f_1(T, v_1) + P v_1}_{\mu_1(T, P_1)} - \underbrace{f_2(T, v_2) + v_2 \left( \frac{\partial f_2}{\partial v_2} \right)_T}_{\mu_2(T, P_2)} \right] = 0. =$$

$$\mu_1(T, P_1) = \mu_2(T, P_2). \quad (\star)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial r} \right)_{TP} = \frac{4\pi r^2}{v_2} \left[ -f_1 - P v_1 + f_2 + P v_2 + \frac{2\sigma}{r} v_2 \right] = 0.$$

С учетом предыдущего равенства получим:

$$\left( \frac{\partial f_2}{\partial v_2} \right)_T + P + \frac{2\sigma}{r} = 0. \implies \boxed{P_2 = P + \frac{2\sigma}{r}}$$

Мы получили известную формулу Лапласа для избыточного давления под искривленной поверхностью. Из того, что  $P_2 > P_1$  и равенства  $(\star)$  следует, что в равновесном состоянии  $\mu_1(P, T) > \mu_2(P, T)$ , так как

$$\begin{aligned} \mu_1(P, T) - \mu_2(P, T) &= \mu_2(P_2, T) - \mu_2(P, T) \approx \\ &\approx \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_T (P_2 - P) = v_2(P_2 - P) > 0. \end{aligned}$$

### 2.4.5 Роль поверхностного натяжения при образовании новой фазы

Известно, что путем очистки жидкости можно добиться её перегрева, и фазовый переход не наступит даже при температуре, заметно превышающей температуру кипения. Аналогичным образом обстоит дело с другими фазовыми переходами первого рода. Возможность существования таких состояний видна на примере изо-терм газа Ван-дер-Ваальса.

Однородная система (фаза) в заданном объеме может находиться в метастабильном состоянии, имея свободную энергию, которая больше свободной энергии неоднородной системы из тех же частиц. Процесс перехода системы в неоднородное состояние связан в начальной стадии с ростом большим, чем убыль свободной энергии за счет образования новой фазы. Похожая ситуация имеет место в ядерной физике при делении тяжелых ядер.

Скопления новой фазы, обладающие минимальными размерами, при которых они устойчивы, называют *зародышами*.

Вычислим размер зародыша капли воды при температуре  $T$  и давлении  $P$ . Изменение энергии Гиббса при образовании зародыша радиуса  $r$  равно:

$$\begin{aligned}\Delta G &= N_1\mu_1 + N_2\mu_2 + \sigma\Sigma - (N_1 + N_2)\mu_1 = \\ &= N_2(\mu_2 - \mu_1) + \sigma\Sigma = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\mu_2 - \mu_1}{v_2} + 4\pi r^2\sigma.\end{aligned}$$

Возможны два случая:

- $\mu_2 > \mu_1$ ,  $\implies \Delta G > 0$  для любых  $r$ . Следовательно любое флуктуационное образование капельки воды неустойчиво;
- $\mu_2 < \mu_1$ . При  $r > \frac{3\sigma v_2}{\mu_1 - \mu_2}$  приращение потенциала Гиббса отрицательно, и такие состояния более предпочтительны. Но,

как было показано в предыдущем параграфе, при

$$r_0 = \frac{2\sigma}{P_2 - P} = \frac{2\sigma v_2}{\mu_1 - \mu_2}$$

имеется равновесное состояние. Легко показать что оно соответствует максимуму потенциала Гиббса и значит неустойчиво.

Критический радиус зародышей можно связать с температурой перегрева жидкости. Выразим  $\mu_1$  и  $\mu_2$  через значения, соответствующие равновесному давлению насыщенных паров  $P_H$  для рассматриваемой температуры.

$$\begin{aligned} \mu_1(P, T) - \mu_2(P, T) &= \mu_1(P_H, T) + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T (P - P_H) - \\ &- \mu_2(P_H, T) - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T (P - P_H) = (v_1 - v_2)(P - P_H). \end{aligned}$$

Рассматривая давление  $P$  как давление насыщенных паров при меньшей температуре  $T - \Delta T$  и используя уравнение Клапейрона - Клаузиуса, получим

$$P - P_H = \frac{\lambda\Delta T}{T(v_2 - v_1)}, \implies \mu_1(P, T) - \mu_2(P, T) = -\frac{\lambda\Delta T}{T}.$$

Подставляя данное равенство в выражение для критического радиуса, получим

$$r_0 = \frac{2\sigma v_2 T}{\lambda\Delta T}.$$

В этом выражении  $\lambda$  и  $\Delta T$  имеют один знак.

### Контрольные вопросы и задания

1. В чём отличие состояний вещества HeI и HeII?



2. Дайте определение критического радиуса зародышей новой фазы.
3. Вычислите молярную теплоту парообразования ртути в ее нормальной точке кипения ( $t = 357,3^\circ C$  и  $P_0 = 760$  мм рт. ст.) используя значение  $\frac{dP}{dT} = 13,81$  мм рт. ст./град. и считая пар идеальным газом.
4. Определите молярную теплоту сублимации льда и разность молярных теплоемкостей для пара и льда  $\Delta C_P$  при  $0^\circ C$ , если давление пара над твердой фазой между  $90^\circ C$  и  $0^\circ C$  представляется выражением:

$$\lg(P) = -\frac{2445,5645}{T} + 8,2312 \lg(T) - 0,0167006T + \\ + 1,2065 \cdot 10^{-5}T^2 - 6,757169.$$

Молярным объемом льда по сравнению с молярным объемом пара можно пренебречь и считать пар идеальным газом.

5. Температура воды в тройной точке  $t_D = 0,0075^\circ C$ , теплота плавления льда при этой температуре  $\lambda_{12} = 80$  кал/г. Удельный объем пара в тройной точке  $v_3 = 2,06$  см<sup>3</sup>/г. Найдите разность давлений насыщенного пара над водой  $P_2$  и над льдом  $P_1$  при температуре  $t = 0^\circ C$ .

## 2.5 Термодинамика низких температур

*Рассмотрены способы получения состояний с низкими температурами.*

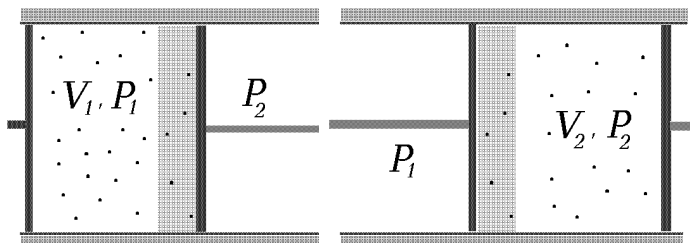


Рис. 2.7. Равновесное расширение газа через пористую перегородку

### 2.5.1 Эффект Джоуля - Томпсона

Важной с практической точки зрения является задача сжижения газов. Сжижение газов используют, в частности, при разделении воздуха на компоненты. При охлаждении газов используют устройства для адиабатического расширения, которое может происходить равновесно и неравновесно. Равновесное расширение достигается путем продавливания газа через пористую перегородку.

В адиабатно изолированном цилиндре газ из области с большим давлением  $P_1$  пропускается через пористую перегородку в область с меньшим давлением  $P_2$ . Вычислим дифференциальный коэффициент  $\Delta T/\Delta P$ .

Так как процесс адиабатный, то

$$\begin{aligned} 0 = \delta Q &= \Delta U + \delta W = U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 = \\ &= (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1), \implies \Delta H = 0. \end{aligned}$$

С точностью до линейных членов по  $\Delta P$  и  $\Delta T$ :

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

Производные от энтальпии можно выразить через измеряе-

мые на практике величины.

$$dH = TdS + VdP, \implies \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V.^3$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P.$$

С учетом приведенных соотношений получим искомое выражение:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T(\partial V/\partial T)_P - V}{C_P}. \quad (2.30)$$

Для идеального газа  $T(\partial V/\partial T)_P = V$  и  $\Delta T = 0$ . В случае газа Ван-дер-Ваальса:

$$-\frac{2a}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P (V - b) + \left(P + \frac{a}{V^2}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R \quad \text{или}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P + \frac{a}{V^2} - \frac{2a(V-b)}{V^3}} = \frac{R(V-b)}{RT - 2a(V-b)^2/V^3}.$$

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \approx \frac{(V-b)}{1 - 2a/(RTV)} \approx (V-b) \left(1 + \frac{2a}{RTV}\right) \approx V - b + \frac{2a}{RT}.$$

Окончательно для не очень плотных газов получим:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} \approx \frac{2a/RT - b}{C_P}.$$

Если силы взаимодействия велики и  $2a \gg RTb$ , то  $\Delta T < 0$ , и газ охлаждается. Температура  $T_i = 2a/Rb$ , при которой знак эффекта меняется, называется температурой инверсии.

---

<sup>3</sup> $dG = -SdT + VdP, \implies (\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P.$

## 2.5.2 Охлаждение газа в детандерах

Рассмотрим охлаждение газа при обратимом адиабатном расширении с отдачей внешней работы.

$$\delta Q = dU + PdV = dH - VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP = 0.$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{V - (\partial H/\partial P)_T}{(\partial H/\partial T)_P} = \frac{T(\partial V/\partial T)_P}{C_P} > 0,$$

так как для всякого газа коэффициент теплового расширения  $(\partial V/\partial T)_P > 0$ . Таким образом, при обратимом адиабатном расширении газ всегда охлаждается, но такой процесс технически осуществлять трудно при низких температурах.

## 2.5.3 Магнитное и ядерное охлаждение

Охлаждение тела может быть получено не только при адиабатном расширении, но и при всякой другой адиабатной работе. В настоящее время в одном из основных методов получения сверхнизких температур ( $T < 1K$ ) используется адиабатное размагничивание большой группы парамагнитных солей (железоалюминиевых квасцов). Это явление называется магнитокалорическим эффектом. Количественно величину этого эффекта можно найти из выражения дифференциала энтальпии  $I$  магнетика, помещенного в магнитное поле  $H$ :<sup>4</sup>

$$dI = TdS - JdH.$$

---

<sup>4</sup>Здесь временно для энтальпии используется обозначение  $I$ , так как  $H$  — напряженность магнитного поля.

Проводя рассуждения, аналогичные выполненным в предыдущем параграфе, получим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{T(\partial J/\partial T)_H}{C_H}.$$

По закону Кюри магнитная восприимчивость идеальных парамагнитных веществ обратно пропорциональна температуре:

$$J = \frac{\chi}{T}H, \implies \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{\chi H}{TC_H} > 0.$$

Следовательно, при размагничивании ( $dH < 0$ ) температура понижается.

Следует отметить, что при  $T \rightarrow 0$  использованное уравнение идеального магнетика не выполняется. Тем не менее описанным методом удалось получить температуры около 0, 001K.

### 2.5.4 Состояния с отрицательной температурой

При анализе следствий второго начала термодинамики был сделан вывод о знакопостоянстве температуры системы в равновесных процессах. Третье начало термодинамики запрещает переход в отрицательные температуры через абсолютный ноль в любых процессах. Остается формальная возможность перехода через бесконечное значение.

Многочисленные опыты по ядерному магнитному резонансу показали наличие состояний с отрицательной термодинамической температурой. Системы, обладающие такими свойствами, называют необычными. Главное свойство необычных систем — ограниченность внутренней энергии. Это возможно только в квантовых системах без поступательных степеней свободы. Примером такой системы служит совокупность ядерных спинов в некоторых кристаллах. Время релаксации спин-спинового взаимодействия  $\sim 10^{-5}$ с, а время

релаксации взаимодействия спинов с решеткой - порядка секунды и более. При низкой температуре магнитные моменты ядерных спинов выстраиваются по полю. С  $T \rightarrow \infty$  система полностью утрачивает намагниченность, и при дальнейшем сообщении энергии магнитные моменты приобретают ориентацию против поля.

В настоящее время приведение спиновой системы в состояние с отрицательной абсолютной температурой производится при помощи высокочастотного импульса, который действует на образец в течение времени порядка времени релаксации спин-спинового взаимодействия. Следовательно, такой процесс существенно не равновесный и не противоречит второму началу термодинамики.

Непрерывный переход из положительных температур в отрицательные можно представить, если вместо обычной температуры воспользоваться обратной шкалой  $\tilde{T} = 1/T$ .

Как показывают опыты, в случае необычных систем, когда они находятся в состоянии с отрицательной температурой, теплота превращается в работу без всяких изменений в окружающей среде, работу же в теплоту невозможно превратить в замкнутом процессе без компенсации, а также  $\delta Q_H > \delta Q$ .

В адиабатно неравновесных процессах ( $\delta Q_H = 0$ )

$$TdS < 0, \quad dS > 0.$$

Закон возрастания энтропии в адиабатно неравновесных процессах справедлив как для обычных, так и для необычных систем.

### Контрольные вопросы и задания

1. Что такое детандер?
2. Какие системы в термодинамике называют необычными?
3. В чем заключается магнитокалорический эффект?
4. Докажите, что процесс Джоуля - Томсона необратим.

5. Покажите, что газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса с коэффициентом  $a = 0$ , в процессе Джоуля - Томсона всегда нагревается. Объясните, почему это происходит, и найдите изменение температуры при расширении.
6. Покажите, что газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса с коэффициентом  $b = 0$ , в процессе Джоуля - Томсона всегда охлаждается. Объясните, почему это происходит, и найдите изменение температуры при расширении.
7. Найдите связь между температурой инверсии эффекта Джоуля - Томсона и критической температурой газов, состояние которых описывается уравнением Ван-дер-Ваальса. Какова температура инверсии для гелия, если  $T_k = 5,3^\circ K$ ?
8. С помощью уравнения состояния Дитеричи

$$P = \nu RT (V - \nu b)^{-1} \exp\left(-\frac{\nu a}{RTV}\right)$$

определите, как зависит температура инверсии для эффекта Джоуля - Томсона от давления.

9. Найти величину магнитокалорического эффекта  $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S$  для веществ, подчиняющихся закону Кюри - Вейсса:  $\kappa = \frac{C}{T - \Theta}$ , где  $\Theta$  — парамагнитная точка Кюри.

## 2.6 Термодинамика электромагнитных систем

*Рассмотрено применение методов термодинамики к тепловому излучению и плазме.*

### 2.6.1 Равновесное тепловое излучение

Универсальность законов термодинамики позволяет применять их к различным системам, в том числе и к электромагнитному излучению.

Излучение, находящееся в некоторой области пространства в равновесии с окружающими телами, называется *тепловым*, или *равновесным*. Равновесное излучение в термодинамике характеризуется объемом, температурой и давлением. Представим внутреннюю энергию и энтропию излучения в виде:

$$U = V \int_0^{\infty} u_{\lambda}(\lambda) d\lambda,$$

$$S = V \int_0^{\infty} s_{\lambda}(\lambda) d\lambda.$$

Рассматривая взаимодействие фотонов со стенками системы аналогично тому, как это делается при выводе уравнения идеального газа, можно получить:

$$P = \frac{N}{V} m \overline{v_x^2} = \frac{N}{V} \frac{mc^2}{3} = \frac{1}{3} u(T).$$

Таким образом, воздействие электромагнитного излучения на стенки системы имеет характер давления, и  $P = u(T)/3$  — есть уравнение состояния. В отличие от идеального газа, концентрация фотонов является функцией только температуры и не зависит от объема системы.

Из второго начала ранее получено соотношение:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \implies \frac{T}{3} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V - \frac{1}{3} u(T) = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = u.$$



Из последнего соотношения получается известный по курсу атомной физики закон Стефана - Больцмана:

$$T \frac{du}{dT} = 4u, \implies \boxed{u = \sigma T^4}.$$

Здесь  $\sigma$  — константа интегрирования, которая должна быть определена экспериментально или вычислена в других разделах физики.

При помощи уравнения состояния может быть вычислена и энтропия теплового излучения:

$$dS = \frac{dU + (u + P)dV}{T} = 4V\sigma T^2 dT + \frac{4}{3}\sigma T^3 dV = d\left(\frac{4}{3}\sigma T^3 V\right). \implies$$

$$S = \frac{4}{3}\sigma T^3 V, \quad F = U - TS = \frac{1}{3}uV, \quad G = F + PV = 0.$$

Используя закон Стефана - Больцмана можно вывести также закон смещения Вина. Для того чтобы при интегрировании спектральной плотности энергии  $u_\lambda$  получить закон Стефана - Больцмана, необходим специальный вид зависимости её от длины волны.

$$\sigma T^4 = \int_0^\infty u_\lambda(\lambda, T) d\lambda = \int_0^\infty f(\lambda T) \frac{d\lambda}{\lambda^5}.$$

Найдем частоту  $\lambda_m$ , на которую приходится максимум излучательной способности равновесного теплового излучения.

$$-5f(\lambda_m T) + \lambda_m T f'(\lambda_m T) = 0, \implies \lambda_m T = \frac{5f(\lambda_m T)}{f'(\lambda_m T)} = b.$$

$$\boxed{\lambda_m T = b \text{ — закон смещения Вина.}}$$

## 2.6.2 Термодинамика плазмы

До настоящего параграфа мы не рассматривали плазменное состояние вещества — высокоионизированный газ, электронейтральный в целом. Отличительная особенность плазмы от газа — наличие дальнедействующих электрических сил. Благодаря большой подвижности электронов и дальнедействию сил в плазме определяющую роль играют коллективные эффекты, т.е. колебания и волны различных типов.

Для получения полностью ионизованной плазмы ее необходимо нагреть так, чтобы кинетическая энергия частиц превосходила потенциал ионизации. Для водорода соответствующая температура  $\approx 1,6 \cdot 10^5 K$ . При такой температуре необходимо учитывать наличие в плазме излучения. Найдем температуру, при которой плотность энергии излучения сравнивается с плотностью энергии теплового движения частиц.

$$\sigma T^4 = \frac{3}{2} k T n, \implies T = [3kn/2\sigma]^{1/3}.$$

Для достаточно разреженной плазмы  $n = 10^{21} m^{-3}$ , эта температура  $T \approx 3 \cdot 10^4 K$ . При температуре полной ионизации основную энергию плазмы составляет излучение, что затрудняет адиабатическую изоляцию системы.

Рассмотрим плазму при не очень высоких температурах. Используя результаты других разделов физики, калорическое уравнение можно записать в виде:

$$U = U + U_e = 2\frac{3}{2} N k T - \frac{e^2 N}{d}, \quad d = \sqrt{k T V / (8\pi N e^2)}.$$

$$U = C_V T - e^2 N (8\pi N e^2 / k T V)^{1/2}.$$

Здесь  $d$  — характерный дебаевский радиус, определяющий глубину проникновения внешнего поля в плазму.

Свободную энергию плазмы можно найти при помощи уравнения Гиббса - Гемгольца:

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right)_V, \implies,$$

$$F = -T \int \frac{U}{T^2} dT + T \text{const}(V).$$

Постоянную интегрирования нельзя найти из третьего начала, так как идеальный газ при низких температурах вырождается. В то же время свободную энергию плазмы можно выразить через свободную энергию идеального газа  $F$ .

$$F = F - \frac{2}{3} N e^2 \left( \frac{8\pi N e^2}{kTV} \right)^{1/2} - \text{низкие температуры.}$$

Для высоких температур к данному выражению необходимо добавить свободную энергию теплового излучения:

$$F = F - \frac{2}{3} N e^2 \left( \frac{8\pi N e^2}{kTV} \right)^{1/2} - \frac{1}{3} \sigma T^4 V.$$

Из выражения для свободной энергии можно получить термическое уравнение состояния:

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = P - \frac{1}{3} N e^2 \sqrt{\frac{8\pi N e^2}{kTV^3}},$$

и энтропию

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S - \frac{1}{3} N e^2 \sqrt{\frac{8\pi N e^2}{kT^3 V}}.$$

### Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение характерного дебайевского радиуса в плазме.
2. Почему для плазмы бывает трудно осуществить адиабатную изоляцию?
3. Воспользовавшись уравнением связи термического и калорического уравнений получите закон Стефана - Больцмана из уравнения  $P = \frac{u(T)}{3}$ .
4. Используя закон Стефана - Больцмана, найдите энтропию равновесного излучения как функцию температуры и объема.
5. Определите количество теплоты  $Q$ , полученной равновесным излучением от нагревателя при обратимом изотермическом расширении от объем  $V_1$  до объема  $V_2$ .
6. Установите зависимость между термодинамическими параметрами равновесного излучения, совершающего обратимый адиабатический процесс.
7. Вычислите теплоемкости  $C_P$  и  $C_V$  для равновесного излучения.
8. Покажите что при адиабатическом расширении равновесного излучения изменения его частоты и спектральной плотности энергии определяются соотношениями

$$\frac{\nu}{T} = const, \quad \frac{u_\nu}{T^3} = const.$$

9. Определите число стоячих волн в полости объемом  $V$  в интервале частот от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ .

10. Определите давление и теплоемкость  $C_V$  равновесной высокотемпературной плазмы, занимающей объем  $V$  и состоящей из  $N$  электронов и  $N$  однозарядных ионов, используя калорическое и термическое уравнения состояния:

$$U = 3NkT - Ne^2 \left( \frac{2e^2 N}{\varepsilon_0 V kT} \right)^{\frac{1}{2}},$$
$$P = 3NkT \cdot \frac{1}{V} - \frac{1}{3} Ne^2 \left( \frac{2e^2 N}{\varepsilon_0 kTV^3} \right)^{\frac{1}{2}}.$$



## Глава 3

# Термодинамика неравновесных систем

### 3.1 Исходные положения неравновесной термодинамики

*Сформулирован принцип локального равновесия. Записаны уравнения баланса.*

#### 3.1.1 Локальное равновесие и основное уравнение термодинамики

Основным признаком неравновесности системы является выполнение одного из неравенств:

$$\vec{\nabla}T \neq 0, \quad \text{или} \quad \vec{\nabla}\mu \neq 0.$$

Уже при записи этих неравенств мы предположили, что у неравновесной системы существуют области с определенными значениями температуры и химического потенциала, то есть находящиеся в состоянии термодинамического равновесия.

При обобщении классической термодинамики на неравновесные процессы исходят из представления о *локальном равновесии*. Время релаксации всякой системы растет с увеличением её размеров, следовательно, отдельные малые макроскопические части системы приходят в состояние термодинамического равновесия значительно раньше, чем устанавливается равновесие всей системы. Если обозначить размер системы как  $L$ , размер подсистемы  $l$ , а объем одной молекулы  $v_0$ , то систему можно рассматривать в приближении локального равновесия при выполнении условий:

$$v_0^{1/3} \ll l \ll \left| \frac{\partial a_i}{\partial x} \frac{1}{a_i} \right|^{-1},$$

то есть размер пространственной неоднородности параметров должен быть меньше, чем размер подсистемы. Вторым дополнительным условием является:

$$\tau_l \ll \left| \frac{\partial a_i}{\partial t} \frac{1}{a_i} \right|^{-1} \ll \tau_L.$$

В соответствии со сказанным выше систему в неравновесном состоянии удобно рассматривать на уровне удельных величин, зависящих от координат точки наблюдения. В дополнение к использованным ранее  $v(\vec{r}, t)$ ,  $u(\vec{r}, t)$  и  $s(\vec{r}, t)$  введем обозначение для локальных концентраций частиц различных сортов:

$$c_i(\vec{r}, t) = N_i(\vec{r}, t)/N.$$

Во введенных обозначениях основное уравнение термодинамики примет вид:

$$Tds = du + Pdv - \sum_i \mu_i dc_i. \quad (3.1)$$

Полезно отметить на будущее связь удельных величин на одну частицу с соответствующими величинами единицы объема, например,



для энтропии:

$$\frac{S}{V} = \frac{S}{N} \frac{N}{V} = ns.$$

Важной при рассмотрении неравновесных процессов является величина: скорость возникновения энтропии в единице объема –  $\sigma$ :

$$\sigma \equiv \frac{dns}{dt} = \sum_i \frac{\partial ns}{\partial a_i} \frac{da_i}{dt} = \sum_i I_i X_i. \quad (3.2)$$

Величины  $I_i \equiv da_i/dt$  называют термодинамическими *потоками*, а сопряженные им величины  $X_i \equiv \partial(ns)/\partial a_i$  – термодинамическими силами.

### 3.1.2 Уравнения баланса и законы сохранения

Для определения изменения со временем термодинамических величин системы основное уравнение термодинамики необходимо дополнить уравнениями баланса и законами сохранения.

Всякая экстенсивная величина  $B(\vec{r}, t)$  макроскопической системы подчиняется уравнению баланса:

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -\text{div } \vec{I}_B^t + \sigma_B.$$

В этом равенстве  $B = nb$ , а  $b$  – значение величины  $B$ , отнесенное к одной частице;  $\vec{I}_B^t$  – плотность полного потока величины  $B$ ;  $\sigma_B$  – изменение величины  $B$  за счет её источников, отнесенное к объему и времени.

В том случае, когда  $\sigma_B$  равно нулю, то уравнение баланса является законом сохранения величины  $B$ . Для числа частиц получим известное уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div } \vec{\omega}n, \quad \text{где } \vec{\omega} \text{ – скорость частиц.} \quad (*)$$

Следует помнить, что в общем случае плотность полного потока складывается из конвективного потока  $\vec{I}_B = B\vec{\omega}$  и потока типа теплопереноса, т.е.

$$\vec{I}_B^t = B\vec{\omega} + \vec{I}_B.$$

Таким образом, уравнение баланса аддитивной величины можно записать в виде:

$$\frac{\partial nb}{\partial t} = -\text{div}(nb\vec{\omega} + \vec{I}_B) + \sigma_B. \quad (**)$$

От частной производной в данном уравнении можно перейти к полной с учетом соотношения:

$$\frac{dB}{dt} = \frac{\partial B}{\partial t} + (\vec{\omega}, \vec{\nabla})B.$$

Соответственно уравнения баланса примут вид:

$$\frac{dn}{dt} = -n\text{div}\vec{\omega},$$

$$n\frac{\partial b}{\partial t} + b\frac{\partial n}{\partial t} = -b\text{div}(n\vec{\omega}) - n(\vec{\omega}, \vec{\nabla}b) - \text{div}\vec{I}_B + \sigma_B.$$

Подчеркнутые слагаемые в соответствии с (\*) взаимно уничтожаются, и уравнение (\*\*) примет вид:

$$n\frac{db}{dt} = -\text{div}\vec{I}_B + \sigma_B. \quad (3.3)$$

Данное соотношение справедливо для любого аддитивного параметра и энтропии в том числе.

$$n\frac{ds}{dt} = -\text{div}\vec{I}_S + \sigma_S. \quad (3.4)$$

В качестве примера рассмотрим однородное твердое тело с градиентом температуры. Так как изменение объема при тепловом

расширении незначительно, то при записи основного уравнения состояния можно пренебречь слагаемым, соответствующим работе. В этом случае

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} = C_V \frac{dT}{dt}.$$

Производную от внутренней энергии можно найти из уравнения баланса (3.3) для  $b = u$ :

$$n \frac{ds}{dt} = \frac{n}{T} \frac{du}{dt} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{I}_Q.$$

Приведем данное соотношение к стандартному виду (3.4).

$$\begin{aligned} n \frac{ds}{dt} &= -\operatorname{div} \left( \frac{\vec{I}_Q}{T} \right) - \frac{1}{T^2} (\vec{I}_Q, \vec{\nabla} T). \implies \\ \vec{I}_S &= \frac{\vec{I}_Q}{T}; \quad \sigma_S = -\frac{1}{T^2} (\vec{I}_Q, \vec{\nabla} T) = \sum_i \vec{X}_i \vec{I}_i. \implies \\ \vec{X}_i &= -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \end{aligned}$$

Это декартова координата термодинамической силы. Так как по закону Фурье  $\vec{I}_Q = -\alpha \vec{\nabla} T$ , то

$$\sigma_S = \frac{\alpha \epsilon}{T^2} (\vec{\nabla} T)^2 > 0.$$

Проведенное в данном случае разделение производства энтропии на термодинамические силы и потоки не единственно. Из всех возможных вариантов следует выбирать вариант с  $\sigma_S > 0$ .

### 3.1.3 Линейный закон. Соотношение взаимности Онсагера

В равновесном состоянии все термодинамические силы и потоки равны нулю. Следовательно, при малых отклонениях от состояния равновесия естественно считать их пропорциональными друг

другу.

$$I_i = \sum_k L_{ik} X_k.$$

Коэффициенты  $L_{ik}$  называют феноменологическими, или кинетическими, коэффициентами. Диагональные элементы  $L_{ii}$  определяют прямые процессы. Например, градиент температуры вызывает поток теплоты

$$\vec{I}_Q = -\mathfrak{a}\vec{\nabla}T \implies L_{ii} = \mathfrak{a}.$$

Аналогично градиент концентрации определяет при помощи коэффициента диффузии поток частиц.

Кроме прямых потоков, возможно существование косвенных эффектов. Например, при существовании градиента температуры кроме переноса теплоты может происходить и перенос массы. Поток частиц в этом случае равен:

$$\vec{I}_1 = -L_{11}\vec{\nabla}c - L_{12}\vec{\nabla}T.$$

В 1931 г. Л. Онсагер, исходя из инвариантности микроскопических уравнений движения относительно изменения знака времени и из представления о неравновесном состоянии системы, вызванном внешними силами, как крупной флуктуации равновесной системы, установил, что в области линейности необратимых процессов матрица кинетических коэффициентов симметрична.

$$L_{ik} = L_{ki} \quad \text{и} \quad L_{ik}(\vec{H}) = L_{ki}(-\vec{H}).$$

Здесь  $\vec{H}$  — напряженность магнитного поля.

В соответствии с законом линейности производство энтропии является квадратичной формой относительно термодинамических сил

$$\sigma_S = \sum_{ik} L_{ik} X_i X_k.$$

По второму закону термодинамики  $\sigma_S > 0$ , и следовательно детерминант матрицы  $L_{ik}$  и её главные миноры должны быть положительными.

### 3.1.4 Устойчивость стационарных состояний и нелинейная термодинамика

В данном разделе сформулированы условия устойчивости равновесных состояний с использованием термодинамических потенциалов. Как показывают экспериментальные исследования, в термодинамических системах, находящихся под постоянными внешними воздействиями, с течением времени устанавливаются *стационарные состояния с минимальным производством энтропии*. При небольших флуктуационных отклонениях такой системы от стационарного состояния в ней возникают внутренние потоки, ослабляющие эти отклонения. Из сказанного следует, что в области линейности необратимых процессов производство энтропии играет такую же роль, что и термодинамические потенциалы для равновесных систем.

В отсутствие внешних полей близкое к равновесию стационарное состояние однородно в пространстве. Из устойчивости такого состояния следует невозможность самопроизвольного возникновения упорядоченных структур.

В последние годы широко развивается термодинамика сильно неравновесных систем. Для таких систем не выполняется линейный закон связи термодинамических сил и потоков и, следовательно, и принцип взаимности. Согласно теории нелинейной термодинамики существует возможность возникновения упорядоченных структур в неравновесных системах.

Общим во всех явлениях образования упорядоченных структур является совместное движение больших групп молекул. Такие процессы называются синергетическими. Физическая природа синергетики состоит в том, что в нелинейной области система не обладает устойчивостью.

Установление самоорганизации в сильно неравновесных системах имеет приложение для живых организмов, в которых существуют большие градиенты концентраций, давлений и температуры.

Объяснение нелинейной термодинамикой возникновения упорядоченных структур вдали от равновесных состояний дополняет второе начало термодинамики для неравновесных процессов с точки зрения описания эволюции Вселенной.

### Контрольные вопросы и задания

1. Какие дополнительные (по отношению к трем "началам" классической равновесной термодинамики) постулаты используются в построении теории термодинамики неравновесных процессов?
2. Когда применение методов термодинамики неравновесных процессов является более предпочтительным по сравнению с методами традиционного кинетического описания?
3. Чему равна термодинамическая сила для переноса теплоты в теплопроводящей среде.
4. Выведите выражение для термодинамической силы, вызывающей диффузию вещества.
5. Получите выражение для термодинамической силы, обеспечивающей протекание электрического тока через проводник.
6. Определить производство энтропии в электрической цепи.

## **Библиографический список**

1. Квасников И. А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 1 : Теория равновесных систем: Термодинамика : учебное пособие. 2-е, изд. — М. : Едиториал УРСС, 2002. — 240 с.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1 : Учебное пособие для вузов. — М. : Физматлит, 2010. — 616 с.
3. Базаров И.П. Термодинамика. 5-е изд. - СПб. : Лань, 2010. - 384 с.

*Учебное издание*

Литвинов Владимир Андреевич,  
Тюменцев Александр Григорьевич

## **ТЕРМОДИНАМИКА**

*Учебное пособие*

Редактор *Е. М. Федяева*  
Подготовка оригинал-макета  
*А. Г. Тюменцев, О. В. Майер*  
Оформление обложки *О. В. Майер*

Издательская лицензия ЛР 020261 от 14.01.1997 г.

Подписано в печать 21.08.2014.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать трафаретная.

Усл.-печ. л. 6,6. Тираж 100. Заказ 167.

Типография Алтайского государственного университета:  
656049, Барнаул, ул. Димитрова, 66