И. П. Базаров

ТЕРМОДИНАМИКА

И. П. Базаров

ТЕРМОДИНАМИКА

издание четвертое,
переработанное и дополненное

Допущено
Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебника
для студентов университетов,
обучающихся по специальности
«Физика»

МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1991

ББК 22.317
Б 17
УДК 536.7

Рецензент
проф. *А. М. Федорченко*
(зав. кафедрой теоретической физики
Киевского государственного университета им. Т. Г. Шевченко)

Базаров И. П.
Б 17 Термодинамика: Учеб. для вузов.— 4-е изд., перераб. и доп.— М.: Высш. шк., 1991.— 376 с.: ил.
ISBN 5-06-000626-3

В учебнике систематически излагаются основы термодинамики, ее методы и важнейшие физические приложения с учетом тенденций развития современной физики. Впервые в учебной литературе рассмотрена релятивистская термодинамика, термодинамика систем при отрицательных термодинамических температурах, анализируются ошибки и заблуждения в термодинамике. По ходу изложения материала обсуждаются методологические вопросы курса. Учебник завершается введением в неравновесную термодинамику. Разобрано большое число задач.

Б $\frac{1604110000(4309000000)-103}{001(01)-91}$ 86—91 ББК 22.317
530.1

Учебное издание

Базаров Иван Павлович

Термодинамика

Зав. редакцией **Е. С. Гридасова**. Редактор **Г. Н. Чернышева**. Мл. редактор **Н. А. Власова**. Художественный редактор **В. И. Пономаренко**. Технический редактор **А. К. Нестерова** Корректор **Г. И. Кострикова**

ИБ 8158

Изд. № ФМ-938. Сдано в набор 24.04.90. Подп. в печать 28.11.90. Формат $60 \times 88^1/_{16}$. Бум. офс. № 2. Гарнитура гаймс. Печать офсетная. Объем 23,03 усл. печ. л. 23,03 усл. кр.-отт. 23,64 уч.-изд. л. Тираж 20 000 экз. Зак. № 477. Цена 1 р. 30 к.
Издательство «Высшая школа». 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14

Отпечатано с диапозитивов Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени МПО «Первая Образцовая типография» Государственного комитета СССР по печати. 113054, Москва, Валовая, 28, в Московской типографии № 4 Госкомпечати СССР. 129041, Москва, Б. Переяславская ул., 46. Зак. 827.

ISBN 5-06-000626-3

© И. П. Базаров, 1991

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 7
Введение 8

1

Основы теории

Глава первая

Основные понятия и исходные положения термодинамики

§ 1. Термодинамические системы, параметры и равновесие 14
§ 2. Исходные положения термодинамики и их обсуждение 17
§ 3. Гомогенные и гетерогенные системы. Фазы и компоненты 21
§ 4. Равновесные и неравновесные процессы 23
§ 5. Внутренняя энергия системы. Работа и теплота 24
§ 6. Термические и калорическое уравнения состояния 29
Задачи 34

Глава вторая

Основные законы и уравнения термодинамики. Первое начало термодинамики

§ 7. Уравнение первого начала термодинамики 36
§ 8. Теплоемкости и теплоты изотермического изменения внешних параметров 39
§ 9. Основные термодинамические процессы и их уравнения 42
§ 10. Связь модулей упругости с теплоемкостями 45
Задачи 46

Глава третья

Второе начало термодинамики

§ 11. Общая характеристика и исходная формулировка второго начала термодинамики 49
§ 12. Обратимые и необратимые процессы 53
§ 13. Принцип адиабатной недостижимости и второе начало для равновесных процессов. Энтропия и термодинамическая температура 55
§ 14. Математическое обоснование существования энтропии и термодинамической температуры 58
§ 15. Основное уравнение термодинамики для равновесных процессов. Связь между термическим и калорическим уравнениями состояния 64
§ 16. Вычисление энтропии. Парадокс Гиббса 67
§ 17. Второе начало термодинамики для неравновесных процессов. Основное уравнение и основное неравенство термодинамики 73
§ 18. Цикл Карно и теоремы Карно 77

§ 19. Самопроизвольный переход теплоты 80
§ 20. Пределы применимости второго начала термодинамики. Направление времени 82
Задачи 85

Глава четвертая

Третье начало термодинамики

§ 21. Формулировка третьего начала термодинамики 91
§ 22. Некоторые следствия третьего начала термодинамики 93
Задачи 97

Глава пятая

Методы термодинамики

§ 23. Метод циклов 99
§ 24. Метод термодинамических потенциалов 101
§ 25. Уравнение Гиббса — Гельмгольца. Термодинамические потенциалы идеального газа 108
§ 26. Термодинамические потенциалы сложных систем и систем с переменным числом частиц 112
Задачи 117

Глава шестая

Условия равновесия и устойчивости термодинамических систем

§ 27. Общие условия термодинамического равновесия и устойчивости 119
§ 28. Условия равновесия двухфазной однокомпонентной системы 124
§ 29. Условия устойчивости равновесия однородной системы 126
§ 30. Принцип Ле Шателье — Брауна 131
Задачи 134

Глава седьмая

Термодинамика систем при отрицательных температурах

§ 31. Существование состояний с отрицательной термодинамической температурой 136
§ 32. Система с отрицательной термодинамической температурой 138
§ 33. Термодинамика систем с отрицательными температурами 141
§ 34. Условия устойчивости систем с отрицательными температурами 147
Задачи 148

Глава восьмая

Релятивистская термодинамика

§ 35. Релятивистская температура 149
§ 36. Инвариантная энтальпия 150
§ 37. Основное уравнение релятивистской термодинамики 152
§ 38. Релятивистские работа и количество теплоты 153
§ 39. Релятивистские преобразования температуры и количества теплоты Планка и Отта 155
§ 40. Идеальный газ. Равновесное излучение 156
§ 41. Эволюция Вселенной по современной релятивистской теории гравитации 158
Задачи 161

Глава девятая

Ошибки и заблуждения в термодинамике

§ 42. Планк о голономности выражения для количества теплоты ... 162
§ 43. Доказательство В. Нернстом недостижимости 0 К. Другие ошибочные доказательства ... 163
§ 44. Энтропия, информация и мысленный эксперимент Сциларда 165
§ 45. Существование фазовых переходов второго рода. Легкость скольжения коньков по льду. Знак термодинамической температуры ... 166
§ 46. Парадокс Гиббса. Изменение энтропии при неравновесных процессах ... 169
§ 47. О построении термодинамики на основе первого начала ... 171
§ 48. Устойчивы ли состояния с отрицательной термодинамической температурой? ... 173
Задачи ... 176

2

Применения термодинамики

Глава десятая

Термодинамика различных физических систем

§ 49. Термодинамика гальванических и топливных элементов. Определение химического сродства ... 178
§ 50. Охлаждение газа при необратимом и обратимом адиабатных расширениях ... 183
§ 51. Термодинамика диэлектриков и магнетиков ... 187
§ 52. Равновесие гомогенной системы ... 195
§ 53. Равновесие гетерогенной системы ... 202
§ 54. Термодинамика излучения ... 206
§ 55. Термодинамика плазмы ... 214
Задачи ... 220

Глава одиннадцатая

Поверхностные явления

§ 56. Поверхностные натяжение и давление ... 223
§ 57. Равновесная форма монокристалла. Принцип Гиббса — Кюри и теорема Вульфа ... 225
§ 58. Роль поверхностного натяжения при образовании новой фазы. Зародыши ... 229
Задачи ... 232

Глава двенадцатая

Фазовые переходы и критические явления

§ 59 Классификация фазовых переходов. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса ... 233
§ 60 Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста ... 237
§ 61. Термодинамика сверхпроводящего перехода ... 239
§ 62. Критические и закритические явления ... 242
§ 63. Термодинамическая теория критических индексов ... 249
Задачи ... 254

3

Введение в неравновесную термодинамику

Глава тринадцатая

Исходные положения неравновесной термодинамики

§ 64 Локальное равновесие и основное уравнение термодинамики неравновесных процессов ... 255
§ 65 Уравнения баланса и законы сохранения различных величин 257
Задачи ... 262

Глава четырнадцатая

Термодинамика линейных необратимых процессов

§ 66. Линейный закон. Соотношения взаимности Онсагера и принцип Кюри ... 263
§ 67. Вариационные принципы термодинамики необратимых процессов ... 266
§ 68. Устойчивость стационарных состояний, принцип Ле Шателье и невозможность упорядочения в области линейных необратимых процессов ... 270
§ 69. Термоэлектрические явления ... 271
§ 70. Термомеханический и механокалорический эффекты ... 276
Задачи ... 279

Глава пятнадцатая

Основы нелинейной неравновесной термодинамики

§ 71. Универсальный критерий эволюции Гленсдорфа — Пригожина ... 281
§ 72. Пространственные диссипативные структуры. Ячейки Бенара 284
§ 73. Временные и пространственно-временные диссипативные структуры. Реакция Белоусова — Жаботинского ... 286
Задача ... 287

Заключение ... 288

Решения задач ... 289

Предметный указатель ... 374

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга представляет собой первую часть курса «Термодинамика и статистическая физика», читаемого на физических и физико-математических факультетах университетов. Этот курс является одним из основных курсов теоретической физики. В нем макроскопические тела, т. е. системы из большого числа частиц, изучаются вначале термодинамическим методом, а потом методами статистической физики. Такая последовательность обусловлена постепенным переходом в процессе изучения от простого к более сложному методу познания. В отличие от основного курса спецкурсы по термодинамике и статистической физике можно излагать в любом порядке.

Книга состоит из трех частей: в первой части излагаются теоретические основы термодинамики; во второй — ее приложения; в третьей — введение в неравновесную термодинамику.

Разобрано большое число новых задач. Часть их связана с дополнительными вопросами, не всегда читаемыми в курсе и не вошедшими в основной текст книги. В четвертом издании некоторые разделы книги дополнены или изложены по-новому. Впервые в учебной литературе излагается релятивистская термодинамика и термодинамическая теория критических показателей, а также приводится анализ ошибок и заблуждений в термодинамике, весьма поучительный при ее освоении.

Университеты, как и высшая школа в целом, решают двуединую задачу — подготовку профессионально высококвалифицированных специалистов и формирование у них диалектико-материалистического мировоззрения, поэтому в книге по ходу изложения материала рассматриваются теоретико-познавательные, методологические вопросы физики, так как без философского осмысления физических теорий их знание не может быть по-настоящему глубоким.

Автор благодарен *акад. Н. Н. Боголюбову* за обсуждение принципиальных вопросов современной термодинамики и статистической физики, а также членам методологического семинара физического факультета МГУ за обсуждение методологических вопросов книги.

Автор

Последовательность различных курсов как общей, так и теоретической физики определяется прежде всего постепенным переходом к изучению все более сложных форм движения соответствующих структурных видов материи (макротела, молекулы, атомы, элементарные частицы и поля).

Механика изучает закономерности простейшей формы движения — относительного перемещения тел в пространстве со временем. Термодинамика и статистическая физика рассматривают явления, обусловленные совокупным действием огромного числа непрерывно движущихся молекул или других частиц, из которых состоят окружающие нас тела. Благодаря очень большому количеству частиц беспорядочное их движение приобретает новые качества: макроскопические свойства систем из большого числа частиц в обычных условиях совершенно не зависят от начального положения этих частиц, в то время как механическое состояние системы существенно зависит от начальных условий. Это один из примеров диалектического закона перехода количественных изменений в качественные: возрастание количества механически движущихся частиц в системе порождает качественно новый вид движения — тепловое движение.

Тепловое движение представляет собой изменения системы, обусловленные ее атомистическим строением и наличием огромного числа частиц; оно связано с молекулярным механическим движением, но этим не исчерпывается его сущность. «Всякое движение,— писал Ф. Энгельс,— заключает в себе механическое движение, перемещение больших или мельчайших частей материи; познать эти механические движения является *первой* задачей науки, однако лишь *первой* ее задачей. Но это механическое движение не исчерпывает движения вообще. Движение — это не только перемена места; в надмеханических областях оно является также и изменением качества. Открытие, что теплота представляет собою некоторое молекулярное движение, составило эпоху в науке. Но если я не имею ничего другого сказать о теплоте кроме того, что она представляет собой известное перемещение молекул, то лучше мне замолчать»*). Определяющим для возникновения теплового движения является не механическое движение отдельных частиц системы, а существование коллектива большого числа частиц. Действительно, закономерности теплового движения проявляются не только в атомно-молекулярных совокуп-

*) **Энгельс Ф.** Диалектика природы. М., 1982. С. 219.

ностях, но и в таких системах, как электромагнитное излучение, заключенное в некотором объеме (см. § 54)*).

Термодинамика и статистическая физика изучают тепловую форму движения материи. Их основное содержание составляет рассмотрение закономерностей теплового движения в системах, находящихся в тепловом равновесии (см. § 1), когда в них отсутствуют макроскопические перемещения одной части относительно другой, а также закономерностей при переходе систем в равновесное состояние**). Отсюда видно, что предмет изучения термодинамики и статистической физики один и тот же. Существенное отличие их друг от друга состоит в методах исследования, поэтому они излагаются раздельно.

В то время как термодинамика изучает свойства равновесных физических систем, исходя из трех основных законов, называемых *началами термодинамики*, и не использует явно представлений о молекулярном строении вещества, статистическая физика при рассмотрении этих свойств с самого начала опирается на молекулярные представления о строении физических систем, широко применяя методы математической теории вероятностей.

Феноменологический характер термодинамики (ее несвязанность с молекулярно-кинетической сущностью изучаемых ею закономерностей) приводит, с одной стороны, к важным результатам в отношении свойств физических систем, а с другой стороны, ограничивает глубину изучения этих свойств, так как не позволяет вскрыть природу исследуемых явлений. По этой причине наряду с развитием термодинамики формировалась и молекулярно-кинетическая теория свойств физических систем, и все исследователи, имена которых связаны с термодинамикой, уделяли большое внимание молекулярно-кинетическому обоснованию ее результатов.

Термодинамика является первым шагом на пути к изучению закономерностей в большом коллективе непрерывно движущихся и взаимодействующих частиц (*статистических закономерностей*); для всестороннего и более полного рассмотрения этих закономерностей необходимо применение статистических методов.

Однако термодинамика относительно самостоятельна. Хотя в конечном итоге все свойства физических систем определяются молекулярным движением в них, термодинамика позволяет установить многие из этих свойств, не прибегая к представлениям о молекулярном строении тел. Для решения многих практически важных задач достаточны методы термодинамики. Все это обусловливает, с одной стороны, ограниченность термодинамики,

---

*) Тепловым движением обладают системы из большого числа частиц, отдельные же частицы имеют не тепловое, а механическое движение.

**) Эта часть термодинамики и статистической физики называется *равновесной* и соответственно *статистической термодинамикой*.

а с другой стороны, наделяет ее определенными преимуществами перед молекулярными теориями.

В настоящее время нет никаких оснований для проведения резкой грани между термодинамикой и статистической физикой; тем не менее определенное преимущество термодинамики и особенность ее методов диктуют важность отдельного изложения термодинамики с привлечением необходимых качественных молекулярных представлений. Она позволяет с помощью своих начал легко учитывать наблюдаемые на опыте закономерности и получать из них фундаментальные следствия. Именно на этом пути в свое время было предсказано вырождение газов при низкой температуре, развита теория фазовых переходов второго рода, формируется термодинамическая теория кинетических явлений в физических системах (*неравновесная термодинамика или термодинамика необратимых процессов*).

Термодинамика возникла из потребностей теплотехники*). Развитие производительных сил стимулировало ее создание. Широкое применение в начале XIX в. паровой машины поставило перед наукой задачу теоретического изучения работы тепловых машин с целью повышения их коэффициента полезного действия. Это исследование было проведено в 1824 г. французским физиком, инженером Сади Карно, доказавшим теоремы, определяющие наибольший коэффициент полезного действия тепловых машин. Эти теоремы позволили впоследствии сформулировать один из основных законов термодинамики — второе начало. В 40-х годах XIX в. в результате исследований Майера и Джоуля был установлен механический эквивалент теплоты и на этой основе открыт закон сохранения и превращения энергии, называемый в термодинамике ее первым началом. Энгельс назвал его «великим основным законом движения»**), устанавливающим основные положения материализма. Закон сохранения и превращения энергии имеет как количественную, так и качественную стороны. Количественная сторона закона сохранения и превращения энергии состоит в утверждении, что энергия системы является однозначной функцией ее состояния и при любых процессах в изолированной системе сохраняется, превращаясь лишь в строго определенном количественном соотношении эквивалентности из

---

*) Сложившееся название «термодинамика» употребляется вне связи с понятием динамики и определяет не учение о движении теплоты, а науку о «движущих силах», возникающих при тепловых процессах. Первое сочинение по термодинамике так и называлось «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» (Сади Карно, 1824). Здесь под «движущей силой» понималось полезное действие (работа), которое двигатель может дать за счет теплоты. Таким образом, термодинамика — наука о законах теплового движения (термо) и его превращениях (динамика) в другие виды движения. Отсюда видно, что предложения о названии классической (равновесной) термодинамики «термостатикой», «термофизикой» не имеют оснований.

) **Энгельс Ф. Анти-Дюринг. М., 1977. С. 9.

одного вида в другой; качественная сторона этого закона состоит в никогда не утрачиваемой способности материального движения ко все новым и новым превращениям.

Хотя закон сохранения и превращения энергии (как и само понятие энергии — меры движения) применим только к физическим формам движения (см. § 2) и неприменим к высшим формам движения материи (биологическое и общественное движение), тем не менее он имеет всеобщее значение. Это следует из общности физических форм движения: всякая более высокая форма движения материи содержит в себе физические формы движения, хотя и не сводится к ним. И если при превращении одной физической формы движения в другую одна из них исчезает (частично или полностью), а вторая количественно увеличивается (превращение механического движения в тепловое, электромагнитное и наоборот и т. д.), то при возникновении новой, более высокой формы движения материи порождающие ее различные физические формы движения не исчезают, а существуют как «высшее их единство»*). Разрушение этого единства приводит к исчезновению более высокой формы движения и высвобождению как самостоятельных, порождающих ее различных физических форм движения, которые имеют своей мерой энергию.

Отсюда следует, что непосредственно закон сохранения и превращения энергии приложим только к физическим формам движения материи и устанавливает неуничтожимость и взаимопревращаемость только этих форм материального движения, но вместе с тем он одновременно является естественно-научным выражением общефилософской идеи несотворимости и неуничтожимости материи и движения. «Современное естествознание вынуждено было заимствовать у философии положение о неуничтожимости движения; без этого положения естествознание теперь не может уже существовать»**).

В виде оформленной научной системы, исходящей из работ Карно и закона сохранения и превращения энергии, термодинамика появилась в 50-х годах XIX в. в трудах Клаузиуса и Томсона (Кельвина), давших современные формулировки второго начала термодинамики и введших важнейшие понятия энтропии и абсолютной температуры. Основным методом исследования термодинамики XIX в. был *метод круговых процессов*.

Большое значение для термодинамики имели появившиеся в конце XIX в. работы Гиббса, в которых был создан новый метод термодинамических исследований (*метод термодинамических потенциалов*), установлены общие условия термодинамического равновесия, развита теория фаз и капиллярности.

---

*) **Энгельс Ф.** Диалектика природы М., 1982. С. 217.
**) Там же. С. 20.

В XX в. термодинамика вышла за пределы первоначальных требований теплотехники и стала изучать, как уже было сказано, закономерности тепловой формы движения материи в основном в равновесных системах и при переходе их в равновесное состояние.

Первое начало термодинамики выражает количественную сторону закона сохранения и превращения энергии в применении к термодинамическим системам.

Второе начало термодинамики представляет собой закон об энтропии. Проявлением действия этого закона является, например, самопроизвольный переход теплоты от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой при соприкосновении, невозможность процессов, единственным результатом которых было бы превращение теплоты в работу, и др.

Так же как и первое начало термодинамики, второе начало имеет около десятка различных формулировок, большая часть которых эквивалентна одна другой и выражает полное содержание самого закона. Разнообразие формулировок этих законов связано с их проявлением в тех или иных конкретных случаях. Та из формулировок, которая выражает закономерность явления, наиболее близкого к нашему опыту, практике, может быть принята за исходную при установлении и анализе каждого из законов.

В 1906 г. на основе многочисленных исследований свойств тел при температурах, близких к 0 К, был установлен новый закон природы — третье начало термодинамики. Согласно ему, при температурах, стремящихся к 0 К, равновесные изотермические процессы проходят без изменения энтропии. Третье начало термодинамики имеет большое значение при нахождении энтропийных и химических констант, которые оказываются существенными при любой температуре.

Основываясь на трех началах, термодинамика исследует свойства реальных систем, состоящих из большого числа частиц.

Неоценимый вклад в развитие термодинамики внесли наши ученые. В конце XIX в. профессор Киевского университета Н. Н. Шиллер дал новую формулировку второго начала термодинамики, которая в 1909 г. была развита немецким математиком Каратеодори. В 1928 г. Т. А. Афанасьева-Эренфест, критически анализируя работы Шиллера и Каратеодори, впервые показала, что второе начало термодинамики состоит из двух независимых положений, являющихся обобщением данных опыта и относящихся, с одной стороны, к состояниям равновесия, а с другой — к неравновесным процессам.

Важна роль русских ученых и в изучении критических явлений. Само понятие критической температуры появилось впервые у Д. И. Менделеева.

Менделеев установил, что при приближении к некоторой температуре поверхностное натяжение стремится к нулю и про-

падает различие между жидкостью и паром. Он назвал эту температуру *температурой абсолютного кипения*. В дальнейшем изучением критических явлений занимались А. Г. Столетов, М. П. Авенариус и др. Ученые В. А. Михельсон и Б. Б. Голицын внесли значительный вклад в термодинамику излучения. Голицын первым ввел понятие температуры излучения, которое вошло в науку и сохранилось до наших дней. Применением термодинамики к физической химии занимались Д. П. Коновалов, Н. С. Курнаков и др.

Большой вклад в термодинамические и статистические исследования внесли работы Н. Н. Боголюбова по проблемам динамической теории в статистической физике, работы Л. Д. Ландау по теории сверхтекучести, работы М. А. Леонтовича о термодинамических функциях неравновесных состояний, работы В. К. Семенченко по теории растворов и критических явлений и др.

Данный курс термодинамики строится по такому плану: сначала устанавливаются и обсуждаются основные понятия и исходные положения термодинамики, излагаются начала термодинамики и их основные следствия, а потом рассматриваются методы термодинамики и с их помощью разбираются важнейшие приложения термодинамики.

Последние главы посвящены основам неравновесной термодинамики.

1 ОСНОВЫ ТЕОРИИ

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика изучает закономерности теплового движения в равновесных системах и при переходе систем в равновесие (классическая, или равновесная, термодинамика), а также обобщает эти закономерности на неравновесные системы (неравновесная термодинамика, или термодинамика необратимых процессов).
Здесь рассматривается равновесная термодинамика (ее обычно называют просто термодинамикой в отличие от неравновесной термодинамики).
Прежде чем перейти к изложению основных законов и методов термодинамики и изучению свойств различных систем, раскроем содержание главных термодинамических понятий. Это позволит оценить значение и пределы применимости термодинамики.

§ 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, ПАРАМЕТРЫ И РАВНОВЕСИЕ

Всякий материальный объект, всякое тело, состоящее из большого числа частиц, называется *макроскопической системой.* Размеры макроскопических систем всегда значительно больше размеров атомов и молекул. Все макроскопические признаки, характеризующие такую систему и ее отношение к окружающим телам, называются *макроскопическими параметрами.* К их числу относятся такие, например, величины, как плотность, объем, упругость, концентрация, поляризованность, намагниченность и т. д. Макроскопические параметры разделяют на внешние и внутренние.

Величины, определяемые положением не входящих в нашу систему внешних тел, называются *внешними параметрами* a_i ($i = 1$,

2, ...), например объем системы (так как определяется расположением внешних тел), напряженность силового поля (так как зависит от положения источников поля — зарядов и токов, не входящих в нашу систему) и т. д.

Следовательно, внешние параметры являются функциями координат внешних тел. Величины, определяемые совокупным движением и распределением в пространстве входящих в систему частиц, называются *внутренними параметрами* b_j ($j=1$, 2, ...), например плотность, давление, энергия, поляризованность, намагниченность и др. (так как их значения зависят от движения и положения частиц системы и входящих в них зарядов).

Так как само пространственное расположение входящих в систему частиц — атомов и молекул — зависит от расположения внешних тел, то, следовательно, внутренние параметры определяются положением и движением этих частиц и значением внешних параметров*).

Совокупность независимых макроскопических параметров определяет *состояние системы*, т. е. форму ее бытия. Величины, не зависящие от предыстории системы и полностью определяемые ее состоянием в данный момент (т. е. совокупностью независимых параметров), называются *функциями состояния*.

Состояние называется *стационарным*, если параметры системы с течением времени не изменяются.

Если, кроме того, в системе не только все параметры постоянны во времени, но и нет никаких стационарных потоков за счет действия каких-либо внешних источников, то такое состояние системы называется *равновесным* (*состояние термодинамического равновесия*). *Термодинамическими системами* обычно называют не всякие, а только те макроскопические системы, которые находятся в термодинамическом равновесии. Аналогично, *термодинамическими параметрами* называются те параметры, которые характеризуют систему в ее термодинамическом равновесии.

Внутренние параметры системы разделяют на интенсивные и экстенсивные. Параметры, не зависящие от массы или числа частиц в системе, называются *интенсивными* (давление, температура и др.); параметры, пропорциональные массе или числу

---

*) Заметим, что в зависимости от условий, в которых находится система, одна и та же величина может быть как внешним, так и внутренним параметром. Так, при фиксированном положении стенок сосуда объем V является внешним параметром, а давление p — внутренним параметром, так как зависит от координат и импульсов частиц системы; в условиях же, когда система находится в сосуде с подвижным поршнем под постоянным давлением, давление p будет внешним параметром, а объем V — внутренним параметром, так как зависит от положения и движения частиц. Вообще говоря, различие между внешними и внутренними параметрами зависит от того, где мы проводим границу между системой и внешними телами.

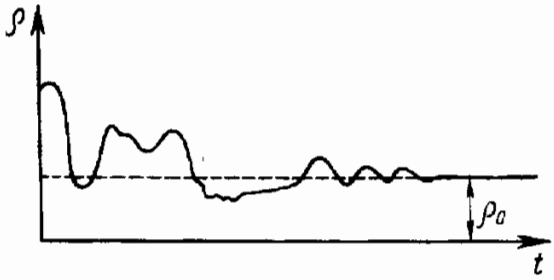

Рис. 1.

частиц в системе, называются *аддитивными* или *экстенсивными* (энергия, энтропия и др.). Экстенсивные параметры характеризуют систему как целое, в то время как интенсивные могут принимать определенные значения в каждой точке системы. Система, энергия которой нелинейно зависит от числа частиц, не является термодинамической, и ее изучение методами существующей термодинамики, вообще говоря, весьма приближенно или даже совсем неправомерно.

Что представляют собой равновесные (термодинамические) внутренние параметры с молекулярной точки зрения?

Для выяснения этого рассмотрим простейший пример. Пусть в начальный момент времени газ находится в неравновесном состоянии, так что его плотность в разных точках разная. С течением времени газ начинает приходить в равновесное состояние (см. § 2) и его плотность $\rho = m_0 n$ (m_0 — масса молекулы, n — концентрация молекул), изменяясь, приобретает некоторое макроскопически постоянное, равновесное значение ρ_0 (рис. 1). Оно может быть определено как среднее значение плотности ρ за большой промежуток времени T:

$$\rho_0 = \tilde{\rho} = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \rho(t)\,\mathrm{d}t.$$

Аналогично, равновесное значение и любого другого внутреннего параметра представляет собой среднее за большой промежуток времени значение соответствующей этому параметру функции координат и скоростей.

Статистическая физика, исходя из определенной молекулярной модели строения вещества, позволяет вычислять равновесные значения внутренних параметров системы. Однако и не проводя вычислений можно выявить закономерности систем в равновесном состоянии, имея в виду, что во многих случаях эти параметры могут быть определены экспериментально. Этот первый этап в теории равновесных состояний и представляет термодинамика.

Основанные на макроскопическом опыте представления об особенностях термодинамического равновесия конечных систем принимаются в термодинамике в качестве постулатов, опираясь на которые с помощью основных законов (начал) термодинамики изучаются свойства равновесных систем и закономерности при их приближении к равновесию.

§ 2. ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физика изучает закономерности наиболее простых форм движения (механического, теплового, электромагнитного и др.) соответствующих структурных видов материи. Общая мера этих форм движения при их превращении из одной в другую называется *энергией*.

Система, не обменивающаяся с внешними телами ни энергией, ни веществом (в том числе и излучением), называется *изолированной*.

В термодинамике постулируется, что *изолированная макроскопическая система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самопроизвольно выйти из него не может* (*первый, или основной, постулат термодинамики*).

Являясь результатом обобщения опыта, это первое исходное положение термодинамики, справедливое для изолированных систем, может быть названо *общим началом термодинамики*, так как является основой всей термодинамики и определяет рамки ее применимости.

В статистической физике, явно учитывающей движение частиц в системе, смысл положения о ее термодинамическом равновесии состоит в том, что у всякой (изучаемой термодинамикой) изолированной системы существует такое определенное и единственное макроскопическое состояние, которое чаще всего создается непрерывно движущимися частицами. Это есть наиболее вероятное состояние, в которое и переходит изолированная система с течением времени. Отсюда видно, что постулат о самопроизвольном переходе изолированной системы в равновесие и неограниченно долгое ее пребывание в нем не являются абсолютным законом природы, а выражают лишь наиболее вероятное поведение системы; никогда не прекращающееся движение частиц системы приводит к ее спонтанным отклонениям (флуктуациям) от равновесного состояния.

Вероятностное поведение макроскопических систем, состоящих из громадного числа механически движущихся частиц, является характерной особенностью теплового движения, качественно отличающей его от классического механического движения с присущей ему однозначностью. Наличие огромного числа частиц в термодинамических системах обусловливает второстепенность механических закономерностей движения отдельных частиц и возникновение закономерностей их совокупного, массового движения. Принимая основной (первый) постулат, термодинамика таким образом ограничивает себя, исключая из рассмотрения системы, для которых равновесное состояние невозможно (процессы в таких системах не завершаются наступлением равновесия), а также все

явления, связанные с большими самопроизвольными отклонениями системы от равновесного состояния.

Основанием для принятия общего начала термодинамики является то, что, как показывают опыт и статистическая физика, относительные спонтанные отклонения макроскопической системы от равновесия при других равных условиях тем меньше, чем больше частиц в системе. Так как термодинамические системы состоят из громадного числа частиц N ($N \sim 10^{23}$), то флуктуациями в большинстве случаев можно пренебречь, что и делается в термодинамике.

В тех же случаях, где флуктуации существенны, термодинамический подход становится неправомерным и необходимо статистическое рассмотрение. При этом обнаруживается несогласованность выводов термодинамики и статистической физики, которая обусловливается ограниченностью и относительностью первого исходного положения термодинамики. Уяснение этого обстоятельства показывает, что термодинамическое и статистическое рассмотрения макроскопических систем не исключают, а дополняют друг друга.

Первый постулат о термодинамическом равновесии приводит не только к нижнему пределу применимости термодинамики (системы с малым числом частиц: $N \to 1$), но и ограничивает ее применение к реальным системам сверху, так как для систем галактических размеров этот постулат не имеет места: не учитываемое обычно в земных условиях гравитационное взаимодействие между частицами в случае очень больших систем приводит к качественно новому их поведению — возникновению непрерывно сменяющих друг друга больших флуктуаций. Такие системы одинаково часто как приближаются к некоторому среднему равновесию, так и удаляются от него.

Второе исходное положение термодинамики (второй постулат) связано с другими свойствами термодинамического равновесия как особого вида теплового движения. Опыт показывает, что если две равновесные системы A и B привести в тепловой контакт, то независимо от различия или равенства у них внешних параметров a_i они или остаются по-прежнему в состоянии термодинамического равновесия, или равновесие в них нарушается и спустя некоторое время в процессе теплообмена (обмена энергией) обе системы приходят в другое равновесное состояние. Кроме того, *если имеются три равновесные системы A, B, C и если системы A и B порознь находятся в равновесии с системой C, то системы A и B находятся в термодинамическом равновесии и между собой* (*свойство транзитивности термодинамического равновесия*).

Следовательно, состояние термодинамического равновесия системы определяется не только ее внешними параметрами a_i, но и еще одной величиной t, характеризующей ее внутреннее состояние. Значения t при тепловом контакте различных равновес-

ных систем в результате обмена энергией становятся для них одинаковыми как при продолжающемся тепловом контакте, так и после его устранения*).

Свойство транзитивности состояний термодинамического равновесия позволяет сравнивать значения величины t у разных систем, не приводя их в непосредственный тепловой контакт между собой, а пользуясь одним каким-либо другим телом. Эта величина, выражающая состояние внутреннего движения равновесной системы, имеющая одно и то же значение у всех частей сложной равновесной системы независимо от числа частиц в них и определяемая внешними параметрами и энергией, относящимися к каждой такой части, называется *температурой*. Будучи интенсивным параметром, температура в этом смысле является мерой интенсивности теплового движения.

Изложенное положение о существовании температуры как особой функции состояния равновесной системы представляет *второе исходное положение термодинамики*. Р. Фаулер и Э. Гуггенгейм назвали его *нулевым началом*, так как оно, подобно первому и второму началам, определяющим существование некоторых функций состояния, устанавливает существование температуры у равновесной системы.

Температура, как мы видим, является термодинамически равновесным параметром, так как существует только у термодинамически равновесных систем, притом у таких, части которых не взаимодействуют друг с другом (т. е. энергия взаимодействия частей много меньше их собственной внутренней энергии), так что энергия системы равна сумме энергий ее частей. Следовательно, согласно второму исходному положению термодинамики, энергия термодинамических систем является аддитивной функцией. Большие гравитирующие системы не являются поэтому термодинамическими, так как для них принцип аддитивности энергии не выполняется вследствие дальнодействующего характера гравитационных сил.

Таким образом, второе исходное положение также ограничивает применение термодинамики к реальным системам.

Положение о существовании температуры может быть сформулировано также следующим образом. В § 1 мы установили, что равновесное состояние термодинамической системы характеризуется внешними и внутренними параметрами, причем внутренние параметры зависят от положения и движения молекул системы и значений внешних параметров. Положение же о существовании температуры устанавливает, что состояние термодинамического равновесия определяется совокупностью внешних параметров и температурой**).

---

*) Энергия различных систем при этом, вообще говоря, различна.

**) Так как состояние термодинамической системы определяется внешними

Следовательно, внутренние параметры хотя и характеризуют состояние системы, но не являются независимыми параметрами равновесной системы.

Итак, *все равновесные внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров и температуры* (*второй постулат термодинамики*).

Так как энергия системы является ее внутренним параметром, то при равновесии она будет функцией от внешних параметров и температуры. Выражая из этой функции температуру через энергию и внешние параметры, второе исходное положение термодинамики можно сформулировать также в следующем виде: *при термодинамическом равновесии все внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров и энергии**).

Второе исходное положение термодинамики позволяет определить изменение температуры тела по изменению какого-либо его внутреннего параметра, на чем основано устройство различных термометров.

Для установления того, какая температура больше, а какая — меньше, вводится дополнительное условие: считается, что при сообщении телу энергии при постоянных внешних параметрах его температура повышается. Такое дополнительное условие для уточнения понятия температуры означает, что для внутренней энергии системы можно выбрать монотонно возрастающую функцию температуры; это действительно возможно вследствие вытекающей из опыта единственности распределения энергии по частям системы и одновременного роста энергии частей при увеличении общей энергии системы (см. задачу 1.1).

При практическом определении температуры приходится пользоваться какой-либо определенной шкалой, связанной с тем или иным веществом. В качестве термометрического параметра обычно используется объем этого вещества, а шкалу выбирают по Цельсию: разность объемов тела при тепловом равновесии

параметрами и температурой, а понятие температуры (как меры интенсивности теплового движения) чуждо механике, то механические системы не являются термодинамическими (формально их можно рассматривать как частный случай термодинамических систем, у которых интенсивность теплового движения равна нулю). Понятно поэтому, что некоторые выводы термодинамики оказываются неприменимыми к механическим системам. Это главным образом выводы, связанные с особенностями теплового движения в макроскопических системах (необратимость, односторонность естественных процессов). В связи с этим во избежание недоразумений при определении тех или иных термодинамических понятий необходимо с самого начала механические системы не рассматривать наравне с термодинамическими и применять выводы термодинамики к механическим системам каждый раз после особого обсуждения, так как переход от механических систем к термодинамическим (статистическим) связан с качественным скачком от одного вида движения к другому.

*) Равновесные системы, у которых внутренние параметры являются функциями внешних параметров и энергии, называются *эргодическими*. Термодинамика, следовательно, рассматривает эргодические системы.

его с кипящей водой при нормальном атмосферном давлении и тающим льдом при том же давлении равномерно делят на 100; каждое деление соответствует одному градусу, температура тающего льда принимается за 0 °С*).

Эмпирической температурой тела называют установленную опытным путем меру отклонения термодинамического состояния тела от состояния теплового равновесия с тающим льдом, находящимся под нормальным атмосферным давлением.

Показания двух термометров с различными термометрическими веществами, вообще говоря, никогда не совпадают, кроме как при 0 и 100 °С, поэтому такое определение температуры, как объективной меры интенсивности теплового движения, является произвольным.

Эта произвольность отчасти устраняется, если в качестве термодинамического вещества использовать достаточно разреженные (идеальные) газы. Их коэффициент теплового расширения α не зависит ни от температуры, ни от природы газа. Шкала газового термометра градуируется так же, как и шкала Цельсия, но за нуль температуры принимается $-1/\alpha$ градусов Цельсия (шкала Кельвина).

Обозначим температуру, измеренную с помощью идеального газа по шкале Кельвина, буквой T; очевидно, $T=1/\alpha+t$, где t — температура по шкале Цельсия (см. § 14). Показания всех других термометров приводятся к газовому термометру**).

Как будет впоследствии показано, второе начало термодинамики полностью устраняет произвольность в определении температуры, позволяя строго установить абсолютную шкалу температуры (шкалу Кельвина), не зависящую ни от выбранного вещества, ни от того или иного термометрического параметра.

§ 3. ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ. ФАЗЫ И КОМПОНЕНТЫ

Все множество термодинамических систем разделяют на два класса — гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные — это такие системы, внутри которых свойства изменяются непрерывно при переходе от одного места к другому. Частным случаем гомогенных систем являются физически однородные системы, имеющие одинаковые физические свойства в любых, произвольно выбранных частях, равных по объему. Примерами

---

*) С 1954 г. термодинамическая температурная шкала (шкала Кельвина) определяется одной реперной точкой — тройной точкой воды (она воспроизводится с большей точностью, чем точка таяния льда), которой приписывается температура 273,16 К. Температура плавления льда при нормальном атмосферном давлении по этой шкале равна 273,15 К.

**) Газовый термометр вследствие относительной сложности устройства используется лишь в качестве эталона.

таких систем являются смеси различных газов и растворы, как жидкие, так и твердые. В этих системах могут происходить реакции между составными частями смеси, диссоциация газа или растворенного вещества, *полимеризация* [образование из простых молекул более сложных, например из трех молекул C_2H_4O одной молекулы $(C_2H_4O)_3$ или из двух молекул воды H_2O одной более сложной молекулы воды $(H_2O)_2$] и т. д. и *сольватация* (ориентация молекул растворителя вокруг иона или другой частицы растворенного вещества). При равновесии в таких системах реакции макроскопически прекращаются. Закономерности при равновесии устанавливаются с помощью законов термодинамики.

Гетерогенными называются системы, которые состоят из нескольких физически однородных, или гомогенных, тел, так что внутри систем имеются разрывы непрерывности в изменении их свойств. Эти системы представляют собой совокупности или различных агрегатных состояний одного и того же вещества (лед — вода, вода — пар и т. д.), или различных кристаллических модификаций (серое и белое олово и др.), или различных продуктов взаимного растворения (водный раствор соли — твердая соль — пар), или продуктов химического взаимодействия различных веществ (жидкий сплав и твердое химическое соединение двух металлов).

Гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются какие-либо свойства (и соответствующие им параметры), называется *фазой*. Если система состоит из жидкости и пара, то жидкость представляет собой одну фазу, пар — другую. Нельзя путать и отождествлять агрегатные состояния с фазами. В то время как агрегатных состояний всего четыре — твердое, жидкое, газообразное и плазменное, фаз — неограниченное число; даже у одного и того же химически чистого вещества в твердом агрегатном состоянии может быть несколько фаз (ромбическая и моноклинная сера, серое и белое олово и др.). При небольших давлениях, когда газы мало отличаются от идеальных, в газообразном состоянии может быть только одна фаза, так как при таких условиях все газы обладают способностью смешиваться друг с другом в любых пропорциях, образуя однородную систему*). В жидком состоянии в равновесии может находиться несколько фаз, например вода и масло, керосин и вода и др.

Кроме фазы важное значение при исследованиях равновесия термодинамических систем (как гетерогенных, так и гомогенных) имеет понятие *компонент*. Это такая часть системы, содержание которой не зависит от содержания других частей. Смесь газов является однофазной, но многокомпонентной системой: компонентов в смеси химически не реагирующих газов столько,

*) При высоком давлении наблюдается ограничение во взаимной растворимости газов.

сколько в ней различных газов. Вода, лед также являются однофазными системами, но однокомпонентными, так как водород и кислород в них входят в определенном отношении: количество одного зависит от количества другого. И вообще, если в фазе имеется N различных веществ (химических элементов), между которыми существует n химических реакций, то число компонентов (независимых веществ) в такой фазе $N-n$.

Система с двумя компонентами называется *бинарной* или *двойной* (смесь двух газов, жидкостей или твердых тел и др.), с тремя компонентами — *тернарной* или *тройной* и т. д.

§ 4. РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ

До сих пор мы рассматривали свойства систем в термодинамически равновесном состоянии, когда ни один параметр системы со временем не изменяется и внутри системы нет никаких макроскопических движений.

Если некоторые параметры системы изменяются со временем, то мы говорим, что в такой системе происходит процесс. Например, при изменении объема происходит процесс расширения системы; при изменении характеристик внешнего поля — процесс намагничивания или поляризации системы и т. д. Если система выведена из состояния равновесия и предоставлена самой себе, то, согласно первому исходному положению термодинамики, через некоторое время она снова придет в равновесное состояние. Этот процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется *релаксацией*, а промежуток времени, в течение которого система возвращается в состояние равновесия, называется *временем релаксации**).

Процесс называется *равновесным* или *квазистатическим*, если все параметры системы изменяются физически бесконечно медленно, так что система все время находится в равновесных состояниях.

Указание, что при квазистатических процессах все параметры (как интенсивные, так и экстенсивные) изменяются физически бесконечно медленно, исключает введение ненужного для термодинамических исследований понятия о псевдоравновесных процессах (при которых некоторые интенсивные параметры искусственно изменяются на конечную величину). Кроме того, как видно из приведенного определения, квазистатические процессы не только физически бесконечно медленны, но и всегда начинаются с некоторого равновесного состояния. Это исключает ненужное в термодинамике подчеркивание, что хотя всякий равновесный процесс является квазистатическим, но не всякий квазистатический процесс (как бесконечно медленный) равновесный (в качестве примера такого неравновесного, но бесконечно медленного процесса приводится обычно процесс

---

*) Для разных процессов время релаксации различно: от 10^{-16} с для установления равновесного давления в газе до нескольких лет при выравнивании концентрации в твердых сплавах. В термодинамике берется наибольшее время релаксации, в течение которого устанавливается равновесие для всех параметров данной системы.

теплообмена между телами с различными температурами, сколь угодно замедленный введением между ними термического сопротивления) Замедленная теплоотдача между телами с разными температурами не является равновесным процессом и, следовательно, нестатична (хотя и бесконечно медленна), так как в начальный момент при установлении теплового контакта между телами было нарушено равновесие. Нестатичен и бесконечно медленный процесс расширения газа в пустоту из-за отсутствия равновесия в начальный момент вследствие потока газа.

Физически бесконечно медленным или равновесным изменением какого-либо параметра a называют такое его изменение со временем, когда скорость $\mathrm{d}a/\mathrm{d}t$ значительно меньше средней скорости изменения этого параметра при релаксации; так, если при релаксации параметр a изменился на Δa, а время релаксации равно τ, то при равновесных процессах

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} \ll \frac{\Delta a}{\tau}.$$

Если изменение какого-либо параметра a происходит за время t, меньшее или равное времени релаксации τ ($t \lesssim \tau$), так что

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} \gtrsim \frac{\Delta a}{\tau},$$

то такой процесс называется *неравновесным* или *нестатическим*. Сам процесс релаксации является, следовательно, неравновесным процессом.

Представление о равновесном процессе и все рассуждения, связанные с ним, оказываются возможными лишь на основе общего начала термодинамики о самоненарушаемости равновесного состояния. Действительно, направление равновесного процесса будет вполне определено характером внешних воздействий только в том случае, если исключены спонтанные изменения термодинамического состояния системы.

Изучение равновесных процессов важно потому, что, как оказывается (см. § 17, 18), при этих процессах ряд важных величин (работа, коэффициент полезного действия машин и др.) имеет предельные, максимально возможные значения. Поэтому выводы, получаемые термодинамикой для равновесных процессов, играют в ней роль своего рода предельных теорем.

§ 5. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ. РАБОТА И ТЕПЛОТА

Всякая термодинамическая система состоит из огромного числа частиц. Энергия этих непрерывно движущихся и взаимодействующих частиц называется *энергией системы*.

Полная энергия системы разделяется на внешнюю и внутреннюю. Часть энергии, состоящая из энергии движения системы как целого и потенциальной энергии системы в поле внешних

сил, называется *внешней энергией*. Остальная часть энергии системы называется *внутренней энергией*.

В термодинамике не рассматриваются движение системы как целого и изменение ее потенциальной энергии при таком движении, поэтому энергией системы является ее внутренняя энергия*). В статистической физике внутренняя энергия системы состоит из энергии разных видов движения и взаимодействия входящих в систему частиц: энергия поступательного и вращательного движений молекул и колебательного движения атомов, энергия молекулярного взаимодействия, внутриатомная энергия заполненных электронных уровней, внутриядерная энергия и др.

Внутренняя энергия U является внутренним параметром и, следовательно, при равновесии зависит от внешних параметров a_i и температуры T: $U = U\ (a_1,\ \ldots,\ a_n;\ T)$.

Зависимость внутренней энергии от температуры почти у всех встречающихся в окружающей нас природе систем такова, что с неограниченным ростом температуры внутренняя энергия также неограниченно растет. Это происходит потому, что каждая молекула или какой-либо другой элемент «обычной» термодинамической системы может иметь любое сколь угодно большое значение энергии.

Несколько лет назад экспериментально было установлено существование и таких систем, у которых внутренняя энергия с ростом температуры асимптотически приближается к конечному граничному значению, так как каждый элемент системы лимитирован в своей максимально возможной энергии. Такими «необычными» системами являются совокупности ядерных спинов некоторых кристаллов, т. е. совокупности закрепленных в узлах решетки и взаимодействующих друг с другом ядерных магнитных моментов, когда их энергия взаимодействия с решеткой чрезвычайно мала по сравнению с энергией спин-спиновых взаимодействий**).

При взаимодействии термодинамической системы с окружающей средой происходит обмен энергией. При этом возможны два различных способа передачи энергии от системы к внешним телам: с изменением внешних параметров системы и без изменения этих параметров.

Первый способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров, называется *работой*, второй способ — без изменения внешних параметров, но с изменением нового

---

*) Энергия положения системы в поле внешних сил входит в состав ее внешней энергии при условии, что термодинамическое состояние системы при перемещении в поле сил не изменяется. Если же термодинамическое состояние при ее перемещении в поле сил изменяется, то определенная часть потенциальной энергии уже будет входить в состав внутренней энергии системы.

**) О некоторых парадоксальных свойствах таких систем см. § 32.

термодинамического параметра (энтропии) — *теплотой*, а сам процесс передачи энергии — *теплообменом*[*].

С молекулярно-кинетической точки зрения теплота связана с движением атомов и молекул, из которых состоят тела; она представляет собой микрофизическую форму передачи энергии от одного тела к другому путем непосредственного молекулярного взаимодействия, т. е. посредством обмена энергией между хаотически движущимися частицами обоих тел. Работа в отличие от теплоты представляет собой макроскопическую упорядоченную форму передачи энергии путем взаимного действия тел друг на друга.

Энергия, переданная системой с изменением ее внешних параметров, также называется *работой* W (а не количеством работы), а энергия, переданная системе без изменения ее внешних параметров, — *количеством теплоты* Q. Как видно из определения теплоты и работы, эти два рассматриваемых в термодинамике различных способа передачи энергии не являются равноценными. Действительно, в то время как затрачиваемая работа W может непосредственно пойти на увеличение любого вида энергии (электрической, магнитной, упругой, потенциальной энергии системы в поле и т. д.), количество теплоты Q непосредственно, т. е. без предварительного преобразования в работу, может пойти только на увеличение внутренней энергии системы. Это приводит к тому, что при преобразовании работы в теплоту можно ограничиться только двумя телами, из которых одно тело (при изменении его внешних параметров) передает при тепловом контакте энергию другому (без изменения его внешних параметров); при превращении же теплоты в работу необходимо иметь по меньшей мере три тела: первое отдает энергию в форме теплоты (теплоисточник), второе получает энергию в форме теплоты и отдает энергию в форме работы (рабочее тело) и третье получает энергию в форме работы от рабочего тела.

Если система не обменивается с окружающими телами ни энергией, ни веществом, то она, как уже было сказано, называется *изолированной* или *замкнутой*; если же система имеет такой обмен, то она называется *открытой*. Система, не обменивающаяся с другими телами веществом, но обменивающаяся энергией, называется *закрытой*, а не обменивающаяся энергией только в форме теплоты — *адиабатно изолированной* или *адиабатной системой*.

Работа W и количество теплоты Q имеют размерность энергии, а работа и теплота не являются видами энергии: они представляют собой два различных способа передачи энергии, рассматриваемые в термодинамике, и, следовательно, харак-

---

[*] Второй способ передачи энергии невозможен только при 0 К (см. § 21).

теризуют процесс энергообмена между системами. Работа W и количество теплоты Q отличны от нуля только при процессе, который испытывает система; состоянию же системы не соответствует какое-либо значение W или Q, и поэтому бессмысленно говорить о запасе теплоты или работы в теле.

Принято считать работу W положительной, если она совершается системой над внешними телами, а количество теплоты Q считается положительным, если энергия передается системе без изменения ее внешних параметров*).

При бесконечно малом равновесном изменении параметра a работа, совершаемая системой, равна

$$\delta W = A\,\mathrm{d}a,$$

где A — сопряженная внешнему параметру a обобщенная сила, являющаяся при равновесии функцией внешних параметров a_i и температуры T.

При неравновесном бесконечно малом изменении параметра a работа $\delta W_{\text{нр}}$, совершаемая системой, также равна

$$\delta W_{\text{нр}} = A_{\text{нр}}\,\mathrm{d}a_{\text{нр}},$$

но в этом случае обобщенная сила $A_{\text{нр}}$ благодаря исходным положениям термодинамики является функцией внешних параметров a_i, внутренних параметров b_i и их производных по времени.

При изменении n внешних параметров работа системы

$$\delta W = \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i. \qquad \textbf{(1.1)}$$

Как следует из определения работы и как видно из (1.1), в выражение элементарной работы не входит дифференциал температуры (т. е. коэффициент при $\mathrm{d}T$ равен нулю). Это приводит к тому, что дифференциальное выражение (1.1) не является полным дифференциалом какой-либо функции параметров состояния системы (см. задачу 1.2). По этой причине элементарную работу обозначают δW, а не $\mathrm{d}W$.

Приведем примеры выражений для элементарной работы, совершаемой системой в некоторых случаях.

При квазистатическом расширении системы, подверженной действию всестороннего равномерного давления, элементарная работа

$$\delta W = p\,\mathrm{d}V \quad (A = p,\ \ a = V),$$

где p — давление газа или жидкости, $\mathrm{d}V$ — увеличение объема системы; работа газа при расширении его в пустоту равна

---

*) Входящие в уравнения термодинамики Q и W означают, как следует из предыдущего, не способ передачи, а энергию, полученную системой соответствующим способом; часто их, однако, называют просто теплотой и работой и говорят о превращении теплоты в работу и наоборот.

нулю, так как при этом газ не преодолевает никакого сопротивления.

Работа сил поверхностного натяжения при изменении площади поверхности на $d\Sigma$ равна

$$\delta W = -\sigma d\Sigma \quad (a = \Sigma, \quad A = -\sigma),$$

где σ — поверхностное натяжение.

Поляризация диэлектрика в электрическом поле связана с определенной работой. В зависимости от характера задачи (что определяет выбор различных независимых переменных, характеризующих состояние диэлектрика в электрическом поле) эта работа разная и для ее вычисления приходится пользоваться различными выражениями (см. § 51).

Элементарная работа, совершаемая единицей объема диэлектрика, при изменении в нем напряженности **E** электрического поля вследствие движения создающих его зарядов равна

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}(\mathbf{E}, \ d\mathbf{D}) = -\frac{1}{4\pi}(E_x dD_x + E_y dD_y + E_z dD_z)$$

(независимой переменной является в данной задаче индукция **D**), так что $a_1 = D_x$, $a_2 = D_y$, $a_3 = D_z$, $A_1 = -E_x/(4\pi)$, $A_2 = -E_y/(4\pi)$, $A_3 = -E_z/(4\pi)$.

Для изотропного диэлектрика, когда $\mathbf{D} \uparrow\uparrow \mathbf{E}$, эта работа

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi} E dD \quad \left(a = D, \quad A = -\frac{1}{4\pi} E\right).$$

Собственная работа поляризации (или работа поляризации в собственном смысле) δW_c есть работа δW без работы $-d\,[E^2/(8\pi)]$ возбуждения поля в вакууме:

$$\delta W_c = \delta W + d\left(\frac{E^2}{8\pi}\right) = -E dP \quad (a = P, \quad A = -E).$$

Элементарная работа при изменении напряженности **H** в магнетике с индукцией **B** равна

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}(\mathbf{H}, \ d\mathbf{B}) = -\frac{1}{4\pi}(H_x dB_x + H_y dB_y + H_z dB_z)$$

$$\left(a_1 = B_x, \ a_2 = B_y, \ a_3 = B_z, \ a_1 = -\frac{1}{4\pi} H_x, \ A_2 = -\frac{1}{4\pi} H_y, \ A_3 = -\frac{1}{4\pi} H_z\right).$$

Для изотропного магнетика эта работа равна

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi} H dB \quad \left(a = B, \quad A = -\frac{1}{4\pi} H\right).$$

Собственная работа намагничивания

$$\delta W_c = -H dJ,$$

где $a = J$ — намагниченность, $A = -H$.

Элементарная работа однородной деформации единицы объема твердого тела равна

$$\delta W = -\sum_{i,j}^{3} \sigma_{ij}\, d\varepsilon_{ij},$$

где σ_{ij} — нормальные и сдвиговые компоненты напряжения, ε_{ij} — компоненты деформации (растяжения и сдвиги).

Работа, совершаемая системой при неравновесном переходе системы из состояния *1* в *2*, всегда меньше работы, производимой ею при переходе из состояния *1* в *2* равновесным путем:

$$W_{\text{нр}} < W.$$

Это особенно хорошо видно на примере расширения или сжатия газа. При неравновесном расширении газа внешнее давление p' меньше исходного равновесного давления p газа, поэтому $p'\,dV < p\,dV$. При неравновесном сжатии, наоборот, внешнее давление p'' больше равновесного давления, и так как работа в этом случае отрицательна, то и здесь $p''\,dV < p\,dV$.

В общем случае для любого неравновесного процесса эту теорему о максимальной работе при равновесных процессах можно доказать лишь на основании второго начала термодинамики.

Несмотря на то что между понятиями работы и количества теплоты существует глубокое качественное различие, они являются родственными: и то и другое выражают энергию, переданную системе или с изменением, или без изменения внешних параметров. Благодаря этому родству теплоту часто называют *термической работой*. Элементарное количество теплоты δQ, получаемое системой при равновесных процессах, может быть записано, подобно элементарной работе, в виде произведения обобщенной силы T (температуры) на изменение обобщенной координаты S (энтропии):

$$\delta Q = T\,dS.$$

Однако строгое обоснование этого выражения с доказательством однозначности энтропии может быть дано лишь вторым началом термодинамики.

§ 6. ТЕРМИЧЕСКИЕ И КАЛОРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Второе исходное положение термодинамики о том, что равновесные внутренние параметры являются функциями внешних параметров и температуры, приводит к существованию термических и калорического уравнений состояния системы, т. е. уравнений,

связывающих температуру T, внешние параметры a_i и какой-либо равновесный внутренний параметр b_k:

$$b_k = f_k(a_1, \ldots, a_n; T).$$

Если внутренним параметром b_k является внутренняя энергия U $(b_k = U)$, то уравнение

$$U = U(a_1, \ldots, a_n; T)$$

называется *уравнением энергии* или *калорическим уравнением состояния*. Оно так называется потому, что с его помощью, как мы увидим, можно находить теплоемкости и другие подобные величины, обычно выражаемые ранее в калориях.

Если внутренним параметром b_k является сопряженная внешнему параметру a_i обобщенная сила A_i $(b_k = A_i)$, то уравнения

$$A_i = A_i(a_1, \ldots, a_n, T) \quad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

называются *термическими уравнениями состояния*. Это название обусловлено тем, что с помощью этих уравнений вычисляется температура.

Общее число термических и калорического уравнений состояния системы равно числу ее степеней свободы, т. е. числу независимых параметров, характеризующих состояние системы. Как показывает второе начало термодинамики, калорическое и каждое из термических уравнений состояния не являются независимыми. Они связаны дифференциальным уравнением в частных производных (см. § 15).

Если калорическое и термические уравнения состояния известны, то с помощью начал термодинамики можно определить все термодинамические свойства системы. Вывести сами уравнения состояния на основе начал термодинамики нельзя: они или устанавливаются из опыта, или находятся методами статистической физики. Это еще раз указывает, что термодинамика и статистическая физика дополняют друг друга и полностью отделить их невозможно.

При изучении свойств равновесных систем термодинамика прежде всего рассматривает свойства простых систем. Простыми называются системы с постоянным числом частиц, состояние которых определяется только одним внешним параметром a и температурой T. Иначе говоря, простые системы — это однофазные системы, определяемые двумя параметрами.

Термическое и калорическое уравнения состояния простой системы имеют соответственно вид

$$A = A(a, T), \quad U = U(a, T).$$

Если $A = p$ — давление и, следовательно, $a = V$ — объем системы, то уравнения состояния системы

$$p = p(V, T), \quad U = U(V, T). \qquad \textbf{(1.2)}$$

Для такой простой системы, как идеальный газ, термическим уравнением состояния является уравнение Клапейрона — Менделеева*)

$$pV = \nu RT, \tag{1.3}$$

где $\nu = m/M$ — число молей газа массой m, M — молярная масса, $R = 8{,}314$ Дж/(К · моль).

Используя закон Джоуля о независимости внутренней энергии газа от его объема при постоянной температуре

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \tag{1.4}$$

получаем калорическое уравнение состояния идеального газа

$$U = \int C_V \mathrm{d}T,$$

где C_V — теплоемкость газа при постоянном объеме.

Для одноатомного идеального газа, как показывает опыт, теплоемкость C_V не зависит от температуры, поэтому

$$U = C_V T + U_0.$$

Уравнения (1.3), (1.4) для идеального газа легко получить из молекулярно-кинетических представлений, даже не прибегая к общим статистическим методам. Так, закон (1.4) непосредственно следует из того, что для системы из невзаимодействующих частиц (идеальный газ) внутренняя энергия равна (в среднем) сумме кинетических энергий этих частиц, которая не зависит от объема, занимаемого газом при данной температуре.

Для реальных газов эмпирически установлено более 150 термических уравнений состояния. Наиболее простым из них и качественно правильно передающим поведение реальных газов даже при переходе их в жидкость является уравнение Ван-дер-Ваальса

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT.$$

Это уравнение отличается от уравнения Клапейрона — Менделеева двумя поправками: на объем b самих молекул и на внутреннее давление a/V^2, определяемое взаимным притяжением молекул газа (a и b — константы, не зависящие от T и p, но разные для разных газов; в газах с большим a при постоянных T и V давление меньше, а с большим b — больше).

Необходимость введения поправок на объем в уравнение (1.3) при применении его к реальному газу впервые обосновывал

---

*) Объединяя законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака. Клапейрон в 1834 г. получил уравнение состояния идеального газа $pV = cT$, где постоянная c для данной массы газа зависит от его природы. На основе тех же законов и закона Авогадро Д. И. Менделеев в 1874 г. установил уравнение состояния $pV = (m/M)RT$, где постоянная R одна и та же для всех газов.

еще М. В. Ломоносов, исходя из молекулярно-кинетических представлений о природе теплоты (теплового движения).

Более точными термическими уравнениями состояния реального газа являются (см. задачи 1.10; 1.11) *первое и второе уравнения Дитеричи*

$$p(V-b)=RTe^{-a/(RTV)},$$

$$\left(p+\frac{a}{V^{5/3}}\right)(V-b)=RT; \qquad \textbf{(1.5)}$$

уравнение Бертло

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

и др.

Как калорическое, так и термическое уравнения состояния для реальных газов могут быть теоретически выведены методами статистической физики.

Термическое уравнение состояния для реальных газов может быть записано в виде ряда по степеням плотности N/V для произведения pV (*вириальная форма уравнения состояния*):

$$pV=RT\left(1+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}+\frac{D}{V^3}+\ldots\right), \qquad \textbf{(1.6)}$$

где B, C, D, ... являются функциями температуры и называются *вириальными коэффициентами* (соответственно вторым, третьим и т. д.). Первый член вириального ряда соответствует идеальному газу, в котором отсутствует взаимодействие между молекулами, второй учитывает парное взаимодействие между молекулами, третий — тройное взаимодействие молекул и т. д. Уравнение (1.6) было получено в статистической физике вначале с помощью теоремы о вириале*); в настоящее время уравнение может быть непосредственно установлено одним из основных методов статистической физики (методом Гиббса или методом Боголюбова, являющимся его дальнейшим развитием).

Как видно из приведенного молекулярного смысла вириальных коэффициентов, вириальная форма (1.6) возможна только для систем с такими силами взаимодействия между частицами, для которых допускается само представление о парных, тройных, четверных и т. д. взаимодействиях частиц. Это справедливо тогда, когда отношение радиуса действия сил взаимодействия к среднему расстоянию между частицами (отношение пропорционально плотности N/V) является малым (по сравнению с еди-

---

*) Теорема о вириале устанавливает связь между средней кинетической энергией частиц системы, занимающей конечный объем V и некоторой функцией сил (которая называется вириалом сил), действующих на эти частицы.

ницей) параметром и поэтому допустимо само разложение внутренних параметров системы по степеням этого параметра. В системах с «далекими» силами взаимодействия между частицами (например, в плазме), где каждая частица одновременно взаимодействует с совокупностью других частиц, вириальная форма уравнения состояния невозможна (см. § 55).

Учитывая короткодействующий характер сил взаимодействия между молекулами реального газа, Майер и Боголюбов разными методами получили для него уравнение состояния

$$pV = RT\left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{n+1}}{V^n}\right),$$

где вириальные коэффициенты B_n выражаются через потенциал взаимодействия между частицами газа и температуру. Например, если межмолекулярный потенциал Φ является функцией только расстояния r между молекулами, то второй вириальный коэффициент газа из N частиц равен

$$B(T) = -2\pi N \int_0^{\infty} \left(e^{-\Phi(r)/(kT)} - 1\right) r^2 dr. \qquad \textbf{(1.7)}$$

Экспериментально измеряя $B(T)$, можно определить параметры потенциальной функции взаимодействия.

Уже из самого существования термического уравнения состояния можно вывести важные следствия. Действительно, рассматривая такие изменения состояния простой системы, при которых фиксирована одна из переменных, мы получаем *три термических коэффициента* [*расширения*, *сжатия*, *давления* (*упругости*)]:

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \gamma = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

где V_0 и p_0 — объем и давление системы при 0 °С.

Существование уравнения состояния системы приводит к тому, что эти коэффициенты не независимы друг от друга, а связаны между собой соотношением (см. задачу 1.8)

$$\alpha = p_0 \beta \gamma,$$

важным при определении γ у твердых и жидких тел, так как эти тела практически невозможно нагреть без изменения их объема.

Подобно трем термическим коэффициентам, употребляются также *три термодинамических коэффициента* (*расширения*, *сжатия и давления*):

$$\alpha_t = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \beta_t = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \gamma_t = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

ЗАДАЧИ

1.1. Показать, что вытекающие из опыта единственность распределения энергии равновесной системы по ее частям и одновременный рост энергии этих частей при увеличении общей энергии системы позволяют выбрать для внутренней энергии монотонно возрастающую функцию температуры.

1.2. Показать, что дифференциальное выражение для элементарной работы $\delta W=\sum_i A_i \mathrm{d}a_i$ не является полным дифференциалом какой-либо функции параметров состояния системы.

1.3. Вычислить работу испарения моля воды при переходе ее в пар при 100 °С и нормальном давлении. Определить также количество теплоты, сообщаемое при этом воде.

1.4. Вычислить работу, совершаемую за цикл перемагничивания единицы объема сердечника длинного соленоида, если известно, что площадь петли кривой гистерезиса сердечника на диаграмме с осями координат H, J равна S.

1.5. Показать, что элементарная работа поляризации единицы объема изотропного диэлектрика $\delta W=-\frac{1}{4\pi}E\mathrm{d}D$, а элементарная работа поляризации в собственном смысле $\delta W_{\text{с}}=-E\,\mathrm{d}P$.

1.6. Вдоль струны слева направо распространяются поперечные волны частоты ν с амплитудой a. Натяжение струны равно T. Определить работу, производимую за период частью струны, расположенной слева от некоторой точки на струне, над частью, расположенной справа от этой точки.

1.7. Установить, что для любой простой системы, подверженной действию обобщенной силы A (сопряженной внешнему параметру a), справедливо тождество $\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A=-1$

1.8. Установить связь между термическими коэффициентами α, β и γ.

1.9. При некоторой температуре $T=T_{\text{кр}}$ и давлении $p=p_{\text{кр}}$ исчезает различие между удельными объемами $V_{\text{ж}}$ и $V_{\text{г}}$ жидкости и газа ($V_{\text{ж}}=V_{\text{г}}=V_{\text{кр}}$). Такое состояние вещества называется критическим, а параметры $T_{\text{кр}}$, $p_{\text{кр}}$, $V_{\text{кр}}$, при которых оно наступает,—критическими. Выразить критические параметры $V_{\text{кр}}$, $p_{\text{кр}}$, $T_{\text{кр}}$ газа Ван-дер-Ваальса через постоянные a и b для этого газа и вычислить критический коэффициент $s=RT_{\text{кр}}/(p_{\text{кр}}V_{\text{кр}})$.

1.10. Найти выражения критических параметров $V_{\text{кр}}$, $p_{\text{кр}}$, $T_{\text{кр}}$, исходя из уравнения Дитеричи $p(V-b)=RTe^{-a/(RTV)}$. Вычислить критический коэффициент $s=RT_{\text{кр}}/(p_{\text{кр}}V_{\text{кр}})$ для этого уравнения и сравнить его с экспериментальным значением и значением, полученным из уравнения Ван-дер-Ваальса. Показать, что при больших объемах уравнение Дитеричи переходит в уравнение Ван-дер-Ваальса.

1.11. Вычислить критический коэффициент s для второго уравнения Дитеричи $\left(p+\frac{a}{V^{5/3}}\right)(V-b)=RT$ и сравнить его с экспериментальным значением и значением, полученным из уравнения Ван-дер-Ваальса.

1.12. Если критические параметры использовать как единицы давления, объема и температуры, то получаем приведенные переменные $\pi=p/p_{\text{кр}}$, $\varphi=V/V_{\text{кр}}$, $\tau=T/T_{\text{кр}}$. Уравнение состояния в этих переменных называется *приведенным уравнением состояния*. Получить приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса и приведенное уравнение для первого уравнения Дитеричи. Всегда ли можно получить приведенное уравнение состояния по данному уравнению состояния? Показать, что во всех случаях, когда объем газа велик по сравнению с его критическим объемом, уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение Клапейрона—Менделеева.

1.13. При низких температурах изотерма реального газа на диаграмме p, pV имеет минимум, называемый *точкой Бойля*. С ростом температуры точка

Бойля сначала смещается в сторону больших давлений, а затем в сторону меньших давлений. При некоторой температуре, называемой *температурой Бойля*, минимум на изотерме совпадает с осью ординат ($p=0$). Показать, что при температуре Бойля второй вириальный коэффициент реального газа равен нулю.

1.14. Пользуясь уравнением газа Ван-дер-Ваальса, найти значения второго и третьего вириальных коэффициентов и температуру Бойля для этого газа.

1.15. Зная выражение для второго вириального коэффициента (1.7), найти его значение при взаимодействии молекул как твердых сфер диаметром σ:

$$\Phi(r)=\begin{cases}\infty & \text{при } r<\sigma,\\ 0 & \text{»} \quad r>\sigma\end{cases}$$

и при потенциале взаимодействия в виде прямоугольной ямы:

$$\Phi(r)=\begin{cases}\infty & \text{при } r>\sigma,\\ -\varepsilon & \text{»} \quad \sigma<r<R\sigma\,(R>1),\\ 0 & \text{»} \quad r>R\sigma.\end{cases}$$

1.16. Вещество называется *идеальным парамагнетиком*, если его уравнение состояния имеет вид

$$J=f(H/T)\ \ [f(0)=0],$$

где J — намагниченность тела, H — напряженность внешнего магнитного поля, T — температура. Пользуясь этим уравнением состояния, вывести закон Кюри о температурной зависимости парамагнитной восприимчивости $\varkappa$:

$$\varkappa=C/T,$$

где C — константа Кюри.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ И УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика — дедуктивная наука. Ее основные успехи могут быть охарактеризованы тем, что она позволяет получить множество различных соотношений между величинами, определяющими состояние тел, опираясь на весьма общие эмпирические законы — начала термодинамики. Обсудим содержание этих основных законов и соответствующих им основных уравнений термодинамики.

§ 7. УРАВНЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики является математическим выражением количественной стороны закона сохранения и превращения энергии в применении к термодинамическим системам. Оно было установлено в результате экспериментальных и теоретических исследований в области физики и химии, завершающим этапом которых явилось открытие эквивалентности теплоты и работы, т. е. обнаружение того, что превращение теплоты в работу и работы в теплоту осуществляется всегда в одном и том же строго постоянном количественном соотношении.

Уже в XVIII в. была обнаружена невозможность механического вечного двигателя (устройства, с помощью которого можно было бы периодически производить механическую работу без внешнего воздействия на него).

В 1748 г. М. В. Ломоносов в письме к Эйлеру, высказывая мысль о законе сохранения вещества и распространения его на движение материи, писал: «Тело, которое своим толчком возбуждает другое тело к движению, столько же теряет от своего движения, сколько сообщает другому». В 1755 г. Французская Академия наук «раз и навсегда» объявила, что не будет больше принимать каких-либо проектов вечного двигателя. В 1840 г. Г. Г. Гесс сформулировал закон о независимости теплового эффекта химических реакций от промежуточных реакций. В 1842—1850 гг. многие исследователи (Майер, Джоуль и др.) пришли к открытию принципа эквивалентности теплоты и работы.

Установление принципа эквивалентности было последним этапом в формировании количественной стороны закона сохранения и превращения энергии, вследствие чего дата установления этого принципа обычно отождествляется с датой открытия первого начала термодинамики.

Из приведенной исторической справки видно, что потребовался ряд десятилетий, чтобы наука могла найти путь от простого убеждения о невозможности вечного двигателя до современной формы закона сохранения и превращения энергии.

Первое начало термодинамики устанавливает: *внутренняя энергия системы является однозначной функцией ее состояния и изменяется только под влиянием внешних воздействий.*

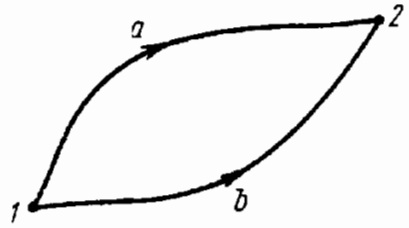

Рис. 2.

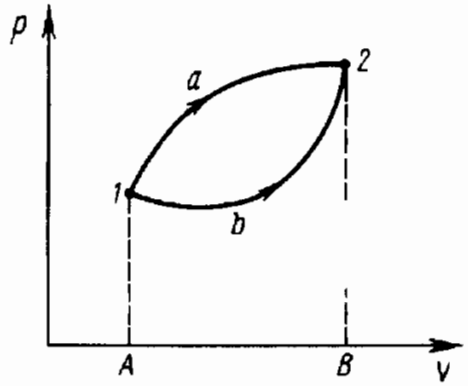

Рис. 3.

В термодинамике рассматриваются два типа внешних воздействий: воздействия, связанные с изменением внешних параметров системы (система совершает работу W), и воздействия, не связанные с изменением внешних параметров и обусловленные изменением внутренних параметров или температуры (системе сообщается некоторое количество теплоты Q).

Поэтому, согласно первому началу, изменение внутренней энергии $U_2 - U_1$ системы при ее переходе под влиянием этих воздействий из первого состояния во второе равно алгебраической сумме Q и W, что для конечного процесса запишется в виде уравнения $U_2 - U_1 = Q - W$ или

$$Q = U_2 - U_1 + W. \qquad \textbf{(2.1)}$$

Для элементарного процесса *уравнение первого начала* таково:

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W. \qquad \textbf{(2.2)}$$

По первому началу, изменение внутренней энергии $\mathrm{d}U$ при элементарном процессе перехода системы из одного состояния в бесконечно близкое есть полный дифференциал и, следовательно, конечное ее изменение $U_2 - U_1$ будет одним и тем же независимо от пути перехода системы из состояния *1* в *2* (рис. 2) — по пути, условно обозначенному *a* или *b*, но Q и W будут при этом разные. Это означает, что W и Q в отличие от U не являются функциями состояния системы, а характеризуют процесс, испытываемый системой, т. е. являются функциями от линии, или функционалами. То, что выражение для элементарной работы δW не является полным дифференциалом, устанавливается в общем случае на основе второго исходного положения термодинамики (см. задачу 1.2), а то, что дифференциальное выражение для δQ не есть полный дифференциал, непосредственно следует из уравнения первого начала (2.2).

Зависимость Q и W от пути видна на простейшем примере расширения газа. Работа, совершенная системой при переходе ее из состояния *1* в *2* (рис. 3) по пути *a*, изображается площадью, ограниченной контуром *A1a2BA*:

$$W_a = \int_{1(a)}^{2} p(V, T)\,\mathrm{d}V,$$

а работа при переходе по пути b — площадью, ограниченной контуром $A1b2BA$:

$$W_b = \int_{1(b)}^{2} p(V, T)\,\mathrm{d}V.$$

Поскольку давление зависит не только от объема, но и от температуры, то при различных изменениях температуры на пути a или b при переходе из одного и того же начального состояния (p_1, V_1) в одно и то же конечное (p_2, V_2) работа получается разной. Отсюда видно, что *при замкнутом процессе (цикле) 1a2b1 система совершает работу, не равную нулю.* На этом основана работа всех тепловых двигателей.

Из первого начала термодинамики следует, что работа может совершаться или за счет изменения внутренней энергии, или за счет сообщения системе количества теплоты. В случае если процесс круговой, начальное и конечное состояния совпадают, $U_2 - U_1 = 0$ и $W = Q$, т. е. работа при круговом процессе может совершаться только за счет получения системой теплоты от внешних тел.

По этой причине первое начало часто формулируют в виде положения о *невозможности вечного двигателя первого рода*, т. е. такого периодически действующего устройства, которое бы совершало работу, не заимствуя энергии извне.

Положение о вечном двигателе первого рода допускает обращение: *работу нельзя ни создать из ничего (без затраты энергии), ни превратить в ничто (без выделения энергии).*

Уравнение первого начала в виде (2.1) или (2.2) справедливо как для равновесных, так и для неравновесных процессов.

Учитывая выражение (1.1) для δW при равновесных процессах, уравнение (2.2) первого начала для элементарного процесса принимает вид

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \sum_i A_i \mathrm{d}a_i \qquad \textbf{(2.3)}$$

или, поскольку состояние системы определяется внешними параметрами a_i и температурой T,

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_1, \ldots, a_n} \mathrm{d}T + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_k, T} + A_i\right] \mathrm{d}a_i. \qquad \textbf{(2.4)}$$

Из уравнения (2.4) видно, что дифференциальное выражение для δQ представляет собой линейную форму в полных дифференциалах независимых переменных T, $a_1, \ldots, a_n$, т. е. форму

Пфаффа. Согласно первому началу (2.2)—(2.3), δQ равно сумме полного дифференциала dU и неполного дифференциала δW и, следовательно, форма Пфаффа для δQ не является полным дифференциалом какой-либо функции параметров состояния системы. Имеет ли эта дифференциальная форма интегрирующий множитель и что это физически означает, решается вторым началом термодинамики. Как следует из (2.1)—(2.3), уравнение первого начала позволяет определить внутреннюю энергию $U(a_1, ..., a_n; T)$ в состоянии $(a_1, a_2, ..., a_n; T)$ только с точностью до аддитивной постоянной $U(a_1^0, ..., a_n^0; T^0)$, зависящей от выбора начального состояния $(a_1^0, ..., a_n^0; T^0)$. Для термодинамики этого вполне достаточно, так как в устанавливаемые ею соотношения входят лишь изменения энергии.

Рассмотрим теперь некоторые следствия и приложения первого начала.

§ 8. ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕПЛОТЫ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ ВНЕШНИХ ПАРАМЕТРОВ

Изучаемые в термодинамике свойства систем (и соответственно величины, характеризующие эти свойства) могут быть разделены на два класса — термические и калорические. Те свойства, которые определяются только термическим уравнением состояния системы, называются ее *термическими свойствами*, те же свойства, которые определяются или только калорическим уравнением состояния, или совместно калорическим и термическим уравнениями состояния, называются *калорическими свойствами*. К калорическим свойствам (величинам) относятся прежде всего теплоемкости и теплоты изотермического изменения внешних параметров.

Теплоемкость определяет количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы на 1 К, т. е.

$$C \equiv \frac{\delta Q}{dT}.$$

Так как количество теплоты δQ, необходимое для изменения температуры системы на dT, зависит от характера происходящего при этом процесса, то и теплоемкость C системы также зависит от условий, при которых определяется $\delta Q/dT$. Это означает, что теплоемкость является не функцией состояния системы, а функцией процесса: одна и та же система в зависимости от происходящего в ней при нагревании процесса обладает различными теплоемкостями. Численно величина C изменяется в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Наибольшее практическое значение имеют теплоемкости C_p и C_V.

С определением теплоемкости тесно связано понятие о термостате, которое широко используется в термодинамике.

Термостат — тело с настолько большой теплоемкостью $(C \to \infty)$, что его температура при теплообмене с какой-либо системой не изменяется.

Когда говорят о системе, помещенной в термостат, то имеют в виду систему, в которой при всех происходящих в ней процессах (расширение, намагничивание и т. д.) температура поддерживается постоянной.

Первое начало термодинамики позволяет найти значения различных теплоемкостей и установить связь между ними, если известны термическое и калорическое уравнения состояния системы. Действительно, пусть для простой системы, состояние которой определяется внешним параметром a и температурой T, даны уравнения состояния $A = A(a, T)$, $U = U(a, T)$. Тогда из уравнения первого начала

$$\delta Q = \mathrm{d}U + A\,\mathrm{d}a$$

или

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right]\mathrm{d}a$$

получаем

$$C \equiv \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right]\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}T},$$

откуда

$$C_a = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a, \tag{2.5}$$

$$C_A = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right]\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A, \tag{2.6}$$

$$C_A - C_a = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right]\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A$$

Если $A = p$ и $a = V$, то

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.7}$$

Из этих выражений для теплоемкостей и их разности видно, что для определения C_V надо знать лишь одно калорическое уравнение, для определения же C_p и $C_p - C_V$ надо знать и термические и калорическое уравнения состояния вещества. Второе начало термодинамики, устанавливая связь между этими уравнениями состояния, делает ненужным знание калорического уравнения для определения $C_p - C_V$ (см. § 15). Согласно определению понятия «более высокая температура», в термодинамике принимается $C_V = (\partial U/\partial T)_V > 0$ [и вообще $C_a = (\partial U/\partial T)_a > 0$].

Для идеального газа термическим уравнением состояния является уравнение Клапейрона — Менделеева (1.3).

Калорическое уравнение состояния идеального газа можно установить исходя из опытов Гей-Люссака и Джоуля — Томсона. Согласно этим опытам, при расширении разреженного газа в пустоту без притока теплоты ($\delta Q=0$) его температура не изменяется. Отсюда следует *закон Джоуля: энергия идеального газа, находящегося при постоянной температуре, не зависит от занимаемого им объема**). Действительно, поскольку при таком расширении $\delta Q=0$, $\delta W=0$ и, следовательно, по первому началу, $\mathrm{d}U=0$, то при $\mathrm{d}T=0$ (согласно опытам Гей-Люссака) из уравнения $\mathrm{d}U=(\partial U/\partial T)_V\mathrm{d}T+(\partial U/\partial V)_T\mathrm{d}V=0$ получаем $(\partial U/\partial V)_T=0$. Поэтому для идеального газа

$$\mathrm{d}U=(\partial U/\partial T)_V\mathrm{d}T=C_V\mathrm{d}T,\quad U=\int C_V\mathrm{d}T.$$

Результаты опыта показывают, что у одноатомных газов теплоемкость C_V не зависит от температуры, для других же идеальных газов существует слабая зависимость теплоемкости C_V от температуры, что нетрудно понять исходя из молекулярных представлений о многоатомных идеальных газах.

Считая C_V для идеальных (одноатомных) газов постоянной, получаем калорическое уравнение состояния

$$U=C_VT+U_0. \tag{2.8}$$

На основании уравнения Клапейрона — Менделеева и закона Джоуля для идеального газа находим

$$C_p-C_V=\nu R,$$

откуда для молярных теплоемкостей ($\nu=1$)

$$C_p-C_V=R,$$

для удельных теплоемкостей

$$C_p-C_V=R/M,$$

для разности теплоемкостей на одну молекулу газа

$$C_p-C_V=R/N_A=k.$$

Здесь $N_A=6{,}022\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$ — постоянная Авогадро; $k=1{,}38\ 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана.

В случае сложных систем, когда $A_i=A_i(a_1, ..., a_n;\ T)$ и $U=U(a_1, ..., a_n;\ T)$ $(i=1,\ 2,\ 3, ..., n)$, теплоемкость равна

$$C=\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_1,\,...,\,a_n}+\sum_i\left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_1,\,...;\,T}+A_i\right]\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}T}.$$

---

*) Если из уравнения (1.3) найти T и подставить в выражение (2.8), то получим $U=C_V pV/(\nu R)+U_0$, т. е. внутренняя энергия идеального газа будет функцией давления и объема и, следовательно, $(\partial U/\partial V)_p\neq0$.

Из этого выражения можно определить теплоемкости вида $C_{a_1,\ldots,a_k}$, $C_{a_1,\ldots,A_k}$, $C_{A_1,\ldots,A_k}$ и т. д.

Помимо теплоемкостей другой важной калорической величиной является *теплота изотермического изменения какого-либо внешнего параметра системы — количество теплоты, необходимое для увеличения этого параметра на единицу при постоянной температуре и других внешних параметрах*:

$$l_{a_i}=(\delta Q/\partial a_i)_{a_1,\ldots,a_n;\,T}.$$

Например, при расширении она равна

$$l_V=(\delta Q/\partial V)_{a_1,\ldots,a_n;\,T}.$$

Из уравнения первого начала термодинамики

$$\delta Q=\mathrm{d}U+\sum_i A_i\mathrm{d}a_i=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_1,\ldots,a_n}\mathrm{d}T+\sum_i\left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)+A_i\right]\mathrm{d}a_i$$

следует, что теплота изменения внешнего параметра (при $T=\mathrm{const}$)

$$l_{a_i}=\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_1,\ldots,a_{i-1},a_{i+1},\ldots,a_n;\,T}+A_i\quad(i=1,\ 2,\ 3,\ldots,n),\qquad\textbf{(2.9)}$$

а теплота изотермического расширения

$$l_V=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{a_1,\ldots,a_n;\,T}+p.$$

Очевидно, что для идеального газа теплота расширения численно равна давлению:

$$l_V=p.$$

Используя полученные выражения для теплоемкости (2.5) и теплоты изменения внешнего параметра (2.9), запишем дифференциальное уравнение первого начала (2.4) в виде

$$\delta Q=C_{a_1,\ldots,a_n}\mathrm{d}T+\sum_i l_{a_i}\mathrm{d}a_i.$$

§ 9. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ИХ УРАВНЕНИЯ

Во всякой термодинамической системе (простой или сложной) возможны три процесса: *изотермический* ($T=\mathrm{const}$), *адиабатный* ($\delta Q=0$) и *политропный* ($C=\mathrm{const}$). Число и характер других процессов зависят от природы систем.

В простой системе с внешним параметром a и сопряженным ему силовым параметром A кроме названных трех процессов можно наблюдать также процесс при $a=\mathrm{const}$ и процесс при

$A=\text{const}$. В сложных системах возможно большее число различных процессов. Если внешним параметром является объем системы ($a=V$ и, следовательно, $A=p$), то процесс при $V=\text{const}$ называется *изохорным*, а при $p=\text{const}$ — *изобарным*. Эти пять процессов (изотермический, адиабатный, политропный, изохорный и изобарный) считаются основными в термодинамике, причем адиабатный процесс является, очевидно, частным случаем политропного*).

Функциональная связь, возникающая в случае простой системы между двумя из величин T, V, p (т. е. между T и V, T и p, p и V) при том или ином процессе, называется уравнением этого процесса. Уравнения изотермического, изохорного и изобарного процессов непосредственно получаются (без использования первого начала) из уравнения состояния любой простой системы соответственно при $T=\text{const}$, $V=\text{const}$ и $p=\text{const}$.

Что касается уравнений адиабатного и политропного процессов, то их нельзя найти, пользуясь лишь термическим уравнением состояния. Уравнения этих процессов можно получить с помощью первого начала термодинамики, используя также и калорическое уравнение состояния (поскольку ни элемент количества теплоты δQ, ни теплоемкость C, определяющие соответственно эти процессы, не входят в термическое уравнение состояния).

Найдем уравнение политропы и его частный случай — уравнение адиабаты для любой простой системы и для идеального газа.

При политропном процессе $C=\delta Q/\mathrm{d}T=\text{const}$ и $\delta Q=C\,\mathrm{d}T$ (для адиабатного процесса $C=0$). По первому началу термодинамики, для простой системы $\delta Q=\mathrm{d}U+A\,\mathrm{d}a$, поэтому для политропы

$$C\,\mathrm{d}T=C_a\mathrm{d}T+\left[(\partial U/\partial a)_T+A\right]\mathrm{d}a.$$

Используя (2.6), получаем

$$(C-C_a)\,\mathrm{d}T=\frac{C_A-C_a}{(\partial a/\partial T)_A}\,\mathrm{d}a.$$

Если $C\neq C_a$, то

$$\mathrm{d}T+\frac{C_A-C_a}{C_a-C}\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A\mathrm{d}a=0. \qquad \textbf{(2.10)}$$

Это дифференциальное уравнение политропы в переменных T и a. В переменных A и a дифференциальное уравнение политропы можно получить, если из уравнения состояния $T=T(A,a)$ найти $\mathrm{d}T=\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a\mathrm{d}A+\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A\mathrm{d}a$ и подставить в формулу (2.10). Тогда

---

*) Формально и изотермический процесс можно рассматривать как политропный ($C=\infty$).

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \mathrm{d}A + \frac{C_A - C}{C_a - C}\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \mathrm{d}a = 0.$$

Отсюда дифференциальное уравнение адиабаты ($C=0$) для простой системы имеет вид

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \mathrm{d}A + \gamma\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A = 0,$$

где $\gamma = C_A / C_a$.

Для интегрирования уравнений политропы и адиабаты необходимо знать как термическое уравнение состояния [при определении $(\partial T/\partial A)_a$ и $(\partial T/\partial a)_A$], так и калорическое уравнение состояния (при определении C_A и C_a).

Если система находится под действием силы всестороннего давления ($A=p$ и $a=V$), то уравнениями политропы*) и адиабаты соответственно будут

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \frac{C_p - C}{C_V - C}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V = 0, \qquad \textbf{(2.11)}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \gamma\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V = 0. \qquad \textbf{(2.12)}$$

В случае идеального газа C_p и C_V на основании закона Джоуля зависят только от температуры, причем для одноатомных газов $\gamma = {}^5/_3$ и не зависит от T, а для двухатомных газов γ с увеличением T уменьшается и при комнатной температуре равна 1,4.

Для одноатомного идеального газа, подставляя в дифференциальное уравнение политропы производные $(\partial T/\partial p)_V$ и $(\partial T/\partial V)_p$, определяемые из уравнения Клапейрона — Менделеева, после интегрирования получаем уравнение политропы

$$pV^n = \text{const},$$

где $n = (C_p - C)/(C_V - C)$ — *показатель политропы*.

Уравнение адиабаты этого газа

$$pV^\gamma = \text{const} \qquad \textbf{(2.13)}$$

называется *уравнением Пуассона*. В переменных V и T уравнение адиабаты идеального газа имеет вид

$$TV^{\gamma-1} = \text{const},$$

а в случае одноатомного идеального газа

$$TV^{2/3} = \text{const}.$$

---

*) Дифференциальные уравнения изобарного и изохорного процесса из уравнения политропы (2.11), как нетрудно убедиться, получить нельзя.

Так как для одноатомного идеального газа теплоемкости C_V и C_p не зависят от температуры и являются постоянными, то для него (и только для него) изохорный и изобарный процессы являются политропными.

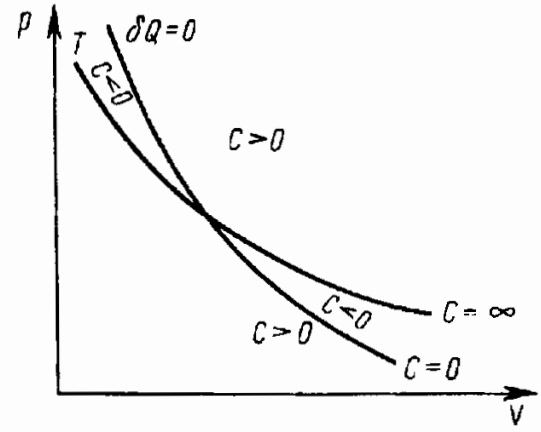

Рис. 4.

Уравнения равновесных процессов можно изображать в виде графиков (диаграмм) на плоскости с соответствующими координатными осями. Одними из наиболее употребительных в термодинамике являются рабочие диаграммы, которые изображаются на плоскости с координатными осями V (ось абсцисс) и p (ось ординат). Элемент площади на этой плоскости изображает работу.

Через каждую точку на плоскости V, p можно провести изотерму и адиабату. Наклон этих кривых к оси абсцисс определяется соответственно производными $(\partial p/\partial V)_T$ и $(\partial p/\partial V)_{ад}$, которые вычисляются из термического уравнения состояния и уравнения адиабаты данного вещества.

Для изотермы идеального газа $(\partial p/\partial V)_T = -p/V$, а для его адиабаты $(\partial p/\partial V)_{ад} = -\gamma p/V$, поэтому

$$(\partial p/\partial V)_{ад} = \gamma(\partial p/\partial V)_T. \qquad \textbf{(2.14)}$$

Так как $\gamma = C_p/C_V > 1$, то на плоскости V, p адиабата идеального газа наклонена к оси абсцисс всегда круче изотермы (рис. 4). В следующем параграфе будет показано, что соотношение (2.14) справедливо не только для идеального газа, но и для любого вещества.

§ 10. СВЯЗЬ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ С ТЕПЛОЕМКОСТЯМИ

Первое начало термодинамики позволяет установить связь между модулями упругости и теплоемкостями системы.

Модуль упругости K системы определяет изменение давления (упругости), отнесенное к относительному изменению объема, и представляет собой величину, обратную коэффициенту сжимаемости:

$$K = -\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V/V} = -V\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}.$$

Для того чтобы K было положительным (для устойчивых состояний, как мы увидим, $\mathrm{d}p$ и $\mathrm{d}V$ имеют разные знаки), поставлен знак минус. Модуль упругости определяется значением производной $\mathrm{d}p/\mathrm{d}V$, зависящей от условий, при которых происходит сжатие.

Наиболее употребительными модулями упругости являются *изотермический* и *адиабатный*:

$$K_T = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T, \quad K_S = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$$

Отношение этих модулей таково:

$$\frac{K_S}{K_T} = \frac{(\partial p/\partial V)_S}{(\partial p/\partial V)_T}.$$

Из дифференциального уравнения адиабаты (2.12) имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma\frac{(\partial T/\partial V)_p}{(\partial T/\partial p)_V},$$

а из уравнения состояния $T = T(V, p)$

$$\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p$$

и для изотермического процесса ($\mathrm{d}T = 0$) получаем

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

Поэтому

$$\frac{(\partial p/\partial V)_S}{(\partial p/\partial V)_T} = \gamma \qquad \textbf{(2.15)}$$

и, следовательно,

$$K_S/K_T = \gamma,$$

т. е. отношение адиабатного и изотермического модулей упругости любого вещества равно отношению теплоемкостей C_p/C_V. Так как $\gamma \geqslant 1$ (см. § 15), то $K_S \geqslant K_T$ и $(\partial p/\partial V)_S \geqslant (\partial p/\partial V)_T$. Измеряя экспериментально K_S и K_T, можно найти γ.

Из соотношения (2.15) видно, что оно совпадает с (2.14) для идеального газа, причем на плоскости V, p изотерма ни для какого вещества не может быть круче адиабаты и, следовательно, иметь с ней несколько отдельных общих точек. Но она может помимо простого пересечения касаться адиабаты*) с обязательным пересечением, а также совпадать с ней на конечном участке.

ЗАДАЧИ

2.1. Пользуясь уравнением первого начала термодинамики, установить *правило Гесса: тепловой эффект химической реакции, протекающей или при постоянном объеме V, или при постоянном давлении p, не зависит от промежуточ-*

*) Это будет при $\gamma = 1$, что наблюдается у воды при нормальном давлении и 4 °C (см. § 15), а также при определенных температурах у каучука и иодистого серебра.

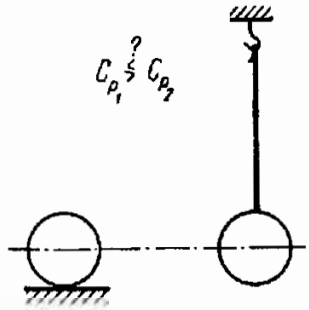

Рис. 5.

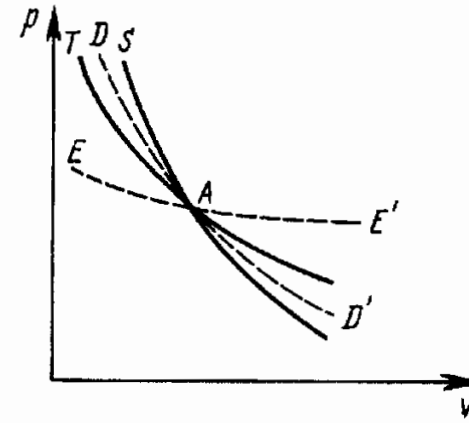

Рис. 6.

ных реакций, а определяется только начальным и конечным состояниями реагирующих веществ. Отметить значение правила Гесса в физической химии.

2.2. Количество теплоты, выделяющееся при образовании воды из элементов, равно $Q_1 = 287$ кДж/моль, а теплота испарения воды равна $Q_2 = 40$ кДж/моль. Определить количество теплоты, которое необходимо при образовании водяного пара из элементов.

2.3. Теплота Q реакции, протекающей при постоянном объеме или при постоянном давлении, зависит от температуры. Определить $(\delta Q/\partial T)_V$ и $(\delta Q/\partial T)_p$. Найти изменение теплоты сгорания моля водорода в воду при повышении температуры на 1 °С.

2.4. Одним из самых точных экспериментальных способов определения отношения $\gamma = C_p/C_V$ является измерение скорости звука u в изучаемом газе. Найти связь между скоростью звука, отношением теплоемкостей γ и изотермическим модулем упругости, если известно, что скорость звука в упругой среде $u = \sqrt{K/\rho}$ (K — модуль упругости и ρ — плотность среды). Найти скорость звука в воздухе при 0 °С и ее зависимость от температуры.

2.5. Найти разность теплоемкостей $C_H - C_J$ для идеального парамагнетика.

2.6. Найти уравнение адиабаты идеального парамагнетика.

2.7. Определить теплоемкость идеального газа в следующих процессах: а) $pV^2 = \text{const}$; б) $p^2V = \text{const}$; в) $p/V = \text{const}$.

2.8. Два одинаковых металлических шара, имеющие одинаковую температуру, расположены, как показано на рис. 5: один подвешен на нерастяжимой нити, другой лежит на несжимаемом основании. Шары адиабатно изолированы в соответствующих точках соприкосновения с нитью и горизонтальным основанием. Одинаковы ли теплоемкости шаров и если нет — какая больше и почему?

2.9. Моль идеального газа находится в неограниченном вертикальном цилиндре, помещенном в однородное поле силы тяжести. Вычислить теплоемкость газа.

2.10. Воздух в объеме 5 м^3 при давлении $p_1 = 4{,}052 \cdot 10^5$ Па и $t_1 = 60$ °С политропно расширяется до трехкратного объема и давления $p_2 = 1{,}013 \cdot 10^5$ Па. Вычислить показатель политропы, работу расширения, количество теплоты и изменение внутренней энергии при этом процессе.

2.11. На плоскости с координатными осями V, p (рис. 6) через некоторую точку A проведены изотерма T и адиабата S идеального газа. Показать, что политропные процессы (кривые DAD' и EAE') происходят при отрицательной и положительной теплоемкости соответственно.

2.12. Объяснить причину понижения температуры тропосферы с высотой и, считая воздух идеальным газом, вычислить высотный градиент температуры в атмосфере.

2.13. При давлении $p = 609{,}2$ Па и температуре $t = 0{,}01$ °С лед, вода и ее пар могут в любых количествах находиться в равновесии и переходить друг

в друга. При изотермическом сжатии такой системы давление не изменяется, но часть пара переходит в жидкость, а выделяющаяся при этом теплота может быть или использована на одновременное плавление льда, или отдана термостату. Вычислить массу льда, который должен быть расплавлен при таком образовании 1 г воды из пара и льда, для того чтобы этот изобарно-изотермический процесс сжатия был адиабатным.

2.14. Пользуясь свойствами якобианов

$$\frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)}=\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S, \quad \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)}=\frac{\partial(p, S)}{\partial(x, y)}\,\frac{\partial(x, y)}{\partial(V, S)},$$

доказать соотношения:

а) $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S=\frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$;

б) $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\,\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}-\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)^2=-\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики, как мы видели, устанавливает существование у всякой системы однозначной функции состояния — внутренней энергии, которая не изменяется при отсутствии внешних воздействий при любых процессах внутри системы.

Второе начало термодинамики устанавливает существование у всякой равновесной системы другой однозначной функции состояния — энтропии, которая, однако, в отличие от внутренней энергии не изменяется у изолированной системы только при равновесных процессах и всегда возрастает при неравновесных процессах; аналогично ведет себя энтропия и адиабатных систем.

Таким образом, если первое начало есть закон сохранения и превращения энергии (его количественная сторона в применении к термодинамическим системам), то второе начало представляет собой закон об энтропии.

§ 11. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ИСХОДНАЯ ФОРМУЛИРОВКА ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Открытие второго начала связано с анализом работы тепловых машин, чем и определяется его исходная формулировка. Впервые работа тепловых машин была теоретически рассмотрена в 1824 г. Сади Карно, который в своем исследовании «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эти силы»*), доказал, что к.п.д. тепловых машин, работающих по предложенному им циклу (циклу Карно), не зависит от природы вещества, совершающего этот цикл. Позднее Клаузиус и В. Томсон, по-новому обосновывая эту теорему Карно, почти одновременно положили основание тому, что теперь входит в содержание второго начала.

Так же как и первое начало, второе начало термодинамики является обобщением данных опыта. Многолетняя человеческая

---

*) **Carnot S.** Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a developper cette puissance. Paris. 1824.

практика привела к установлению определенных закономерностей превращения теплоты в работу и работы в теплоту (как общих для «обычных» и «необычных» систем (см. § 5), так и специфических для тех и других). В результате анализа этих закономерностей и было сформулировано второе начало в виде закона о существовании энтропии и ее неубывании при любых процессах в изолированных (или только адиабатно изолированных) системах. Для того чтобы прийти к такому выражению второго начала, примем за исходную такую его формулировку, которая непосредственно связана с особенностями превращения теплоты в работу и работы в теплоту. При этом вследствие редкости необычных систем (ими являются пока только лишь системы ядерных спинов) мы будем исходить из формулировки второго начала в применении к обычным, наиболее распространенным системам*).

Из определения понятий теплоты и работы (см. § 5) следует, что две рассматриваемые в термодинамике формы передачи энергии не являются равноценными: в то время как работа W может непосредственно пойти на увеличение любого вида энергии, теплота Q непосредственно, без предварительного превращения в работу, приводит лишь к увеличению внутренней энергии системы. Эта неравноценность теплоты и работы не имела бы значения, если бы можно было без каких-либо трудностей превратить теплоту в работу. Однако, как показывает опыт, в то время как при превращении работы в теплоту явление может ограничиться изменением термодинамического состояния одного лишь теплополучающего тела (например, при нагревании посредством трения или при электронагреве), при преобразовании теплоты в работу наряду с охлаждением теплоотдающего тела происходит изменение термодинамического состояния других тел, участвующих в этом процессе: или рабочего тела при незамкнутом процессе, или других тел в замкнутом круговом процессе, когда этим телам рабочее тело непременно отдает часть полученной им от нагревателя теплоты. В качестве таких «других тел» в тепловых машинах обычно служат холодильники.

Изменение состояния рабочего тела (если процесс незамкнутый) или отдача части теплоты рабочим телом другим телам и изменение термодинамического состояния этих тел при круговом процессе превращения теплоты в работу называются *компенсацией*. Результаты опытов показывают, что без компенсации ни один джоуль теплоты в работу превратить нельзя. В то же самое время работа в теплоту превращается полностью без всякой компенсации.

---

*) В § 32 будут установлены соответствующая закономерность для спиновых систем и закон возрастания энтропии. Там же будет приведена и общая для обычных и необычных систем исходная формулировка второго начала.

Такая неравноправность превращения теплоты в работу по сравнению с превращением работы в теплоту приводит к односторонности естественных процессов*): самопроизвольные процессы в замкнутой системе идут в направлении исчезновения потенциально возможной работы. Например, в практике не обнаружено случаев самопроизвольного перехода теплоты от холодного тела к горячему. При тепловом контакте двух тел различной температуры теплота переходит от горячего тела к холодному до тех пор, пока их температуры не станут равными. При наличии разности температур двух тел имеется возможность (см. § 18) получить работу (потенциально возможная работа), самопроизвольный процесс при тепловом контакте таких тел идет в направлении исчезновения этой возможной работы.

В практической деятельности, при конструировании тепловых машин, реактивных двигателей и изучении различных процессов, необходимо учитывать эти законы природы и, опираясь на них, проводить анализ физических явлений.

Назовем устройство, которое без компенсации полностью превращало бы периодически в работу теплоту какого-либо тела, *вечным двигателем второго рода*. Тогда исходная формулировка второго начала, выражающая закономерности превращения теплоты в работу и работы в теплоту (в случае обычных систем), будет следующей: *невозможен вечный двигатель второго рода, причем это утверждение не допускает обращения.*

Как известно, предложение о невозможности вечного двигателя первого рода допускает обращение. Эта особенность предложения о вечном двигателе первого рода не включается в формулировку первого начала, так как не играет роли для установления существования внутренней энергии системы как однозначной функции ее состояния, что составляет содержание первого начала. Аналогично, для установления существования энтропии утверждение о невозможности обращения предложения о вечном двигателей второго рода также не нужно. Однако при установлении второго положения второго начала (положения о росте энтропии) приходится пользоваться утверждением о невозможности обращения предложения о вечном двигателе второго рода. Кроме того, это утверждение, как теперь известно, не всегда справедливо. Все это приводит к необходимости включения данного утверждения в исходную формулировку второго начала (для обычных систем).

Это положение означает, что, в то время как теплоту нельзя превратить в работу полностью без компенсации (невозможен вечный двигатель второго рода), работу в теплоту можно превратить без всяких компенсаций, так как не представляет

---

*) Если бы превращения теплоты в работу и работы в теплоту были равноправны (т. е. превращение работы в теплоту было бы связано с компенсацией или, наоборот, превращение теплоты в работу происходило бы без компенсации), то односторонности естественных процессов не было бы. В случае спиновой системы наблюдается обратная «неравноправность»: работу в теплоту нельзя превратить без изменения в окружающих телах, в то время как теплоту в работу можно превратить без такого изменения (см. § 32).

никаких затруднений построить машину, вся деятельность которой сводилась бы к затрате работы и нагреванию резервуара (невозможность обращения предложения о вечном двигателе второго рода)*).

Иначе говоря, если теплота превращается в работу и за весь круговой процесс у какого-либо тела или у различных тел было взято положительное количество теплоты $Q_1 = \oint \delta Q$ $(\delta Q > 0)$, а совершенная положительная работа равна W, то всегда $Q_1 > W$; если же работа $W (W > 0)$ превращается в теплоту Q_1, то всегда $W \rightleftarrows Q_1$**).

Как видно из приведенных формул, второе начало термодинамики представляет собой совокупность двух независимых положений:

$$Q_1 \geqslant W, \quad W \rightleftarrows Q_1 \tag{3.1}$$

Первое положение $(Q_1 \geqslant W)$, как будет показано, приводит в случае равновесных систем к установлению существования термодинамической температуры и новой однозначной функции состояния — энтропии. Совместно первое и второе положения второго начала устанавливают односторонний характер изменения энтропии при естественных процессах в замкнутых системах.

Таким образом (см. § 13, 17), *второе начало термодинамики выражает закон о существовании энтропии у всякой равновесной системы и неубывании ее при любых процессах в изолированных и адиабатно изолированных системах.*

Первое положение второго начала указывает на невозможность с помощью замкнутого кругового процесса превратить теплоту в работу без компенсации. Понятие компенсации, как видно из его определения, содержит отдачу части теплоты рабочим телом другим телам и изменение термодинамического состояния этих других тел при превращении теплоты в работу в замкнутом круговом процессе. В случае обычных, наиболее распространенных систем оба эти элемента компенсации совпадают, так как отдача части теплоты рабочим телом другим телам при круговом процессе в этом случае безвозвратна и автоматически влечет изменение термодинамического состояния этих других тел. В случае спиновых систем эти элементы-компенсации не совпадают, вследствие чего с помощью спиновых систем теплоту какого-либо тела можно целиком превратить в работу с помощью кругового процесса без изменения термодинамического состояния других тел. Однако такое превращение, как и в случае обычных систем,

---

*) Таким образом, в то время как первое начало выражает количественную эквивалентность теплоты Q_1 и работы W, второе — их качественную неэквивалентность.

**) Стрелки указывают направление процесса.

обязательно сопровождается отдачей части теплоты рабочим телом другим телам. Эта общая закономерность (общий элемент компенсации) превращения теплоты в работу приводит к существованию энтропии как у обычных, так и необычных равновесных систем.

Устройство, в результате действия которого периодически производилась бы положительная работа только за счет охлаждения одного тела, без каких-либо других изменений в телах, называется *вечным двигателем второго рода Томсона — Планка*. Пользуясь обычными системами, невозможно осуществить вечный двигатель второго рода Томсона — Планка, но при наличии спиновых систем такой двигатель вполне возможен. Однако устройство, которое бы непрерывно превращало в работу теплоту какого-либо тела без компенсации — вечный двигатель второго рода, невозможно ни в случае обычных, ни в случае спиновых систем*). При этом если для обычных систем предложение о вечном двигателе второго рода не допускает обращения, то для спиновых систем такое обращение возможно (см. § 32).

Для получения аналитического выражения второго начала термодинамики рассмотрим в отдельности второе начало термодинамики для равновесных и неравновесных процессов.

Исходя из второго начала термодинамики, рассмотрим прежде разделение всех процессов, испытываемых изолированной системой в целом, на обратимые и необратимые и установим отношение этих процессов к равновесным и неравновесным.

§ 12. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

По второму началу термодинамики в природе возможны процессы, при которых превращение теплоты в работу связано с компенсацией, и невозможны процессы, при которых такое превращение не сопровождается компенсацией. Это приводит к делению всех процессов в замкнутой системе на обратимые и необратимые.

Процесс перехода системы из состояния *1* в *2* называется *обратимым*, если возвращение этой системы в исходное состояние из *2* в *1* можно осуществить без каких бы то ни было изменений в окружающих внешних телах. Процесс же перехода системы из состояния *1* в *2* называется *необратимым*, если обратный переход системы из *2* в *1* нельзя осуществить без изменений в окружающих телах. Очевидно, что всякий квазистатический процесс является обратимым. Действительно, при квазистатическом процессе состояние системы в каждый момент полностью определяется внешними параметрами и температурой, поэтому

*) Очевидно, что «вечный двигатель второго рода» и «вечный двигатель второго рода Томсона — Планка» в случае обычных систем совпадают.

при равновесных изменениях этих параметров в обратном порядке система также в обратном порядке пройдет все состояния и придет в начальное состояние, не вызвав никакого изменения в окружающих телах.

При процессах с трением, как мы отмечали, работа может быть без компенсации превращена в теплоту; так как обратный переход системы из конечного состояния в начальное связан с переходом теплоты в работу, а это невозможно осуществить без изменения в окружающих телах, то, следовательно, процессы с трением необратимы. А так как всякий равновесный процесс обратим, то необратимый процесс с трением неравновесен*).

Мерой необратимости процесса в замкнутой системе (см. § 17) является изменение новой функции состояния — энтропии, существование которой у равновесной системы устанавливает первое положение второго начала о невозможности вечного двигателя второго рода. Однозначность этой функции состояния приводит к тому, что *всякий необратимый процесс является неравновесным* (см. § 17). Верно и обратное заключение: *всякий неравновесный процесс необратим, если в дополнение ко второму началу осуществляется достижимость любого состояния неравновесно, когда оно достижимо из данного равновесно* [вся современная практика подтверждает выполнение этого условия; однако противоположное условие (см. § 30) выполняется не всегда]. Деление процессов на обратимые и необратимые относится лишь к процессам, испытываемым изолированной системой в целом; разделение же процессов на равновесные и неравновесные с этим не связано.

В качестве примеров необратимых процессов приведем следующие:

1. Процесс теплопередачи при конечной разности температур необратим, так как обратный переход связан с отнятием определенного количества теплоты у холодного тела, превращением его без компенсации (некомпенсированно) в работу и затратой ее на увеличение энергии нагретого тела. Необратимость этого процесса видна также из того, что он нестатичен.

2. Расширение газа в пустоту необратимо, так как при таком расширении не совершается работа, а сжать газ так, чтобы не совершить работу, нельзя. Произведенная же при сжатии работа идет на нагревание газа. Чтобы газ не нагревался, нужно отнять у него теплоту и превратить ее в работу, что невозможно без компенсации.

---

*) Это находится в соответствии с представлением о природе механического трения. Трение между двумя соприкасающимися телами происходит вследствие того, что поверхности этих тел не абсолютно гладки, а в большей или меньшей степени шероховаты, для того чтобы переместить одно тело относительно другого, необходимо некоторое *конечное* усилие для преодоления сил, вызванных шероховатостью этих поверхностей.

3. Процесс диффузии необратим. Действительно, если в сосуде с двумя различными газами, разделенными перегородкой, снять перегородку, то каждый газ будет диффундировать в другой. Для разделения газов каждый из них нужно сжимать. Чтобы они не нагревались, необходимо отнять у них теплоту и превратить ее в работу, что невозможно без изменения в окружающих телах (см. задачу 3.25).

§ 13. ПРИНЦИП АДИАБАТНОЙ НЕДОСТИЖИМОСТИ И ВТОРОЕ НАЧАЛО ДЛЯ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ. ЭНТРОПИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА

Применение второго начала термодинамики (его первой части о невозможности вечного двигателя второго рода) к равновесным процессам позволяет установить, что около каждого состояния термически однородной*) системы существуют такие состояния, которые недостижимы из него адиабатным равновесным путем (*принцип адиабатной недостижимости Каратеодори*).

Действительно, пусть из состояния *1* система равновесно переходит в состояние *2*, получая от какого-либо тела**) положительное количество теплоты ($\delta Q>0$) и совершая работу δW, тогда

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W. \qquad \textbf{(3.2)}$$

Предполагая, что из состояния *2* система адиабатно может перейти в состояние *1*, совершив работу δW_1, находим

$$0 = -\mathrm{d}U + \delta W_1. \qquad \textbf{(3.3)}$$

Складывая уравнения (3.2) и (3.3), получаем, что за весь круговой процесс была совершена работа $\delta W + \delta W_1$ за счет некомпенсированного превращения теплоты

$$\delta Q = \delta W + \delta W_1 > 0. \qquad \textbf{(3.4)}$$

Так как, по второму началу термодинамики (3.1), такой процесс невозможен, то, следовательно, состояние *1* адиабатно недостижимо из состояния *2*.

Если при равновесном переходе системы из состояния *1* в состояние *2* $\delta Q<0$, то, предполагая возможным адиабатное возвращение системы из *2* в *1*, для всего кругового процесса, подобно формуле (3.4), получаем

---

*) *Термически однородная система* — система, все части которой имеют одинаковую температуру (т. е. система, в которой отсутствуют теплонепроницаемые (адиабатные) перегородки). Для термически неоднородной системы принцип адиабатной недостижимости, вообще говоря, не выполняется (см. задачу 3.5).

**) Если телом, от которого система получает теплоту, является термостат, то процесс *1* — *2* будет изотермическим. Если в качестве такого тела используется система, которая по размерам порядка изучаемой, то процесс *1*—*2* будет и не изотермическим, и не адиабатным.

$$\delta Q = \delta W + \delta W_1 < 0.$$

Это неравенство указывает на отдачу системой за цикл количества теплоты δQ за счет произведенной над ней работы. Такой круговой процесс не противоречит второму началу и, следовательно, возможен только при нестатическом адиабатном возвращении системы из состояния *2* в *1*. Действительно, если бы процесс *2 — 1* был равновесным, то весь цикл был бы обратимым: проводя его в обратном порядке, получаем формулу (3.4), что противоречит второму началу (см. задачу 3.37).

Физический смысл принципа адиабатной недостижимости состоит в утверждении, что у всякой равновесной системы существует некоторая новая функция состояния $\sigma = \sigma(a_1, ..., a_n;\ t)$, которая при равновесных адиабатных процессах не изменяется [$\sigma(a_1, ..., a_n;\ t) = \text{const}$ при адиабатных процессах]. В этом можно убедиться, исходя из следующих соображений.

Легко заметить, что положение о существовании температуры t у всякой равновесной системы можно сформулировать в виде принципа изотермической недостижимости: около каждого состояния равновесной системы существуют такие состояния, которые недостижимы изотермически (т. е. при условиях, когда система все время находится в тепловом контакте с термостатом). Действительно, из состояния системы с температурой $t = t_1$ нельзя изотермически перевести систему в состояние с температурой $t = t_2$. Аналогично этому, невозможность адиабатно (т. е. в условиях, когда система теплоизолирована) перевести равновесную систему из состояния *1* в некоторое состояние *2* означает, что в состоянии *1* система имеет значение некоторой функции состояния $\sigma = \sigma_1$, а в состоянии $2 - \sigma = \sigma_2 \neq \sigma_1$, причем эта функция при адиабатных равновесных процессах не изменяется ($d\sigma = 0$ при $\delta Q = 0$).

Установление на основании принципа адиабатной недостижимости существования такой новой функции состояния $\sigma(a_1, ..., a_n;\ t)$ приводит к тому, что пфаффова форма для элементарного количества теплоты δQ, которая, согласно первому началу, не является полным дифференциалом, всегда имеет интегрирующий множитель, т. е. является голономной*).

Действительно, так как δQ и $d\sigma$ являются линейными дифференциальными формами в полных дифференциалах одних и тех же независимых переменных и одновременно обращаются в нуль, то, следовательно, они пропорциональны:

$$\delta Q = \lambda d\sigma.$$

Здесь λ в общем случае зависит от всех параметров состояния системы: $\lambda = \lambda(a_1, ..., a_n;\ t)$. Поэтому

$$\delta Q / \lambda = d\sigma,$$

---

*) Пфаффовы формы, имеющие интегрирующий множитель, называются *голономными*; не имеющие интегрирующего множителя — *неголономными*.

т. е. пфаффова форма δQ голономна.

Можно показать (см. § 14), что среди интегрирующих делителей λ дифференциальной формы δQ имеется делитель, зависящий только от температуры: $\lambda = \varphi(t)$, причем вид функции $\varphi(t)$ зависит от выбора эмпирической температуры t в данном состоянии, а числовое значение — нет. Поэтому в каждом состоянии системы функция $\varphi(t)$ имеет некоторую абсолютную (не зависящую от выбора эмпирической температуры) величину. Принимая значение функции $\varphi(t)$ за меру температуры и обозначая $\varphi(t) = T$, получаем

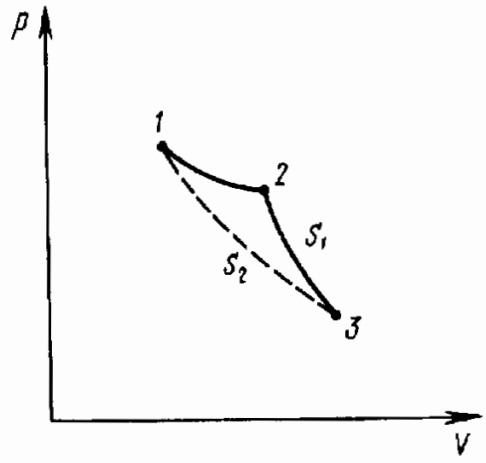

Рис. 7.

$$\delta Q / T = \mathrm{d}S. \qquad \textbf{(3.5)}$$

Функция S, определяемая дифференциальным уравнением (3.5), называется *энтропией*, а не зависящая от выбора термометрического вещества температура T — *термодинамической температурой*.

Из второго начала следует также, что энтропия S является однозначной функцией состояния. Это означает, что $\oint \delta Q / T$ для любого кругового равновесного процесса равен нулю. Если бы это не выполнялось, т. е. если бы энтропия была неоднозначной функцией состояния, то можно было бы осуществить вечный двигатель второго рода.

В самом деле, неоднозначность энтропии означает, что две разные адиабаты S_1 и S_2 могут пересекаться и, следовательно, возможен круговой процесс, изображенный отрезком изотермы *1—2* и отрезками пересекающихся адиабат *2—3* и *3—1* (рис. 7). Если на участке изотермического процесса *1—2* такого цикла у термостата берется теплота $Q\,(Q > 0)$, то, по первому началу, за счет этой теплоты за цикл производится положительная работа $W = Q = \oint \delta Q$ и мы имеем, таким образом, вечный двигатель второго рода.

Невозможность вечного двигателя второго рода приводит к невозможности пересечения адиабат, т. е. к однозначности энтропии. Математически это выражается уравнением

$$\oint \mathrm{d}S = 0 \qquad \textbf{(3.6)}$$

при любом равновесном круговом процессе.

Если рабочее тело, совершающее круговой процесс, все время находится в контакте с термостатом, то за такой цикл, согласно формулам (3.5) и (3.6),

$$W = Q = \oint \delta Q = T \oint \mathrm{d}S = 0,$$

т. е. работа при изотермическом круговом процессе равна нулю*).

Положение о существовании у всякой термодинамической системы новой однозначной функции состояния — энтропии S, которая при адиабатных равновесных процессах не изменяется, и составляет содержание второго начала термодинамики для равновесных процессов.

Математически *второе начало термодинамики для равновесных процессов* записывается уравнением

$$\frac{\delta Q}{T} = \mathrm{d}S, \quad \text{или} \quad \delta Q = T\mathrm{d}S. \tag{3.7}$$

Это выражение для элемента количества теплоты имеет такой же вид, как и выражение (1.3) для элементарной работы, причем температура T является интенсивным параметром теплопередачи (термическая обобщенная сила), а энтропия S — экстенсивным параметром теплопередачи (обобщенная координата). Сходство выражений для δQ и δW обусловлено родственностью природы этих величин: и то и другое выражает энергию, получаемую системой (см. § 5).

Интегральным уравнением второго начала для равновесных круговых процессов является *равенство Клаузиуса*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \tag{3.8}$$

§ 14. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЭНТРОПИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Из принципа адиабатной недостижимости, как мы видели, следует голономность дифференциальной формы δQ, т. е. существование у выражения для равновесного элемента теплоты δQ интегрирующего делителя λ (или множителя $1/\lambda$). Покажем, что среди этих интегрирующих делителей λ есть такой, который зависит только от температуры $[\lambda = \varphi(t)]$ и определяет энтропию $\frac{\delta Q}{\varphi(t)} = \mathrm{d}S$ системы, и что числовое значение этой функции от такого выбора не зависит, хотя вид функции $\varphi(t)$ связан с выбором эмпирической температуры t.

Существование энтропии. Пусть имеются две подсистемы, находящиеся в тепловом равновесии. Состояние первой подсистемы определяется параметрами $a_1, \ldots, a_n$; t, состояние второй — параметрами $b_1, \ldots, b_m$; t, состояние всей системы — параметрами $a_1, \ldots, a_n$; $b_1, \ldots, b_m$; t.

---

*) Для неравновесных процессов работа W за цикл при одном теплоисточнике может быть отрицательной (см. задачу 3.37).

Пусть при некотором равновесном процессе всей системе в целом сообщается количество теплоты δQ, которое распределяется по подсистемам в количестве δQ_1 и δQ_2, так что

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2. \tag{3.9}$$

По доказанному, все эти элементы теплоты голономны, поэтому они могут быть записаны в виде

$$\delta Q_1 = \lambda_1 \mathrm{d}\sigma_1, \quad \delta Q_2 = \lambda_2 \mathrm{d}\sigma_2, \quad \delta Q = \lambda \mathrm{d}\sigma, \tag{3.10}$$

где

$$\lambda_1 = \lambda_1(a_1, \ldots, a_n;\ t), \quad \lambda_2 = \lambda_2(b_1, \ldots, b_m;\ t),$$
$$\lambda = \lambda(a_1, \ldots, a_n;\ b_1, \ldots, b_m;\ t) \tag{3.10'}$$

— соответствующие интегрирующие делители; σ_1 и σ_2 — функции состояния первой и второй систем.

Функции σ_1 и σ_2 можно взять в качестве независимых переменных каждой из этих систем, например вместо параметра a_1 первой системы и параметра b_1 второй системы, так что

$$\lambda_1 = \lambda_1(\sigma_1,\ a_2, \ldots, a_n;\ t),$$
$$\lambda_2 = \lambda_2(\sigma_2;\ b_2, \ldots, b_m;\ t),$$
$$\lambda = \lambda(\sigma_1,\ \sigma_2;\ a_2, \ldots, a_n,\ b_2, \ldots, b_m;\ t),$$
$$\sigma = \sigma(\sigma_1, \sigma_2;\ a_2, \ldots, a_n;\ b_2, \ldots, b_m;\ t);$$

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial t}\mathrm{d}t + \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1}\mathrm{d}\sigma_1 + \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2}\mathrm{d}\sigma_2 + \sum_{i=2}^{n} \frac{\partial \sigma}{\partial a_i}\mathrm{d}a_i + \sum_{k=2}^{m} \frac{\partial \sigma}{\partial b_k}\mathrm{d}b_k. \tag{3.11}$$

С другой стороны, подставляя выражение (3.10) в (3.9), получаем

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{\lambda_1}{\lambda}\mathrm{d}\sigma_1 + \frac{\lambda_2}{\lambda}\mathrm{d}\sigma_2. \tag{3.12}$$

Сравнивая формулы (3.11) и (3.12), находим, что $\partial\sigma/\partial\sigma_1 = \lambda_1/\lambda$, $\partial\sigma/\partial\sigma_2 = \lambda_2/\lambda$, а коэффициенты при $\mathrm{d}t$, $\mathrm{d}a_2, \ldots, \mathrm{d}a_n$; $\mathrm{d}b_2, \ldots, \mathrm{d}b_m$ равны нулю. Отсюда, приравнивая смешанные производные, получаемые из формулы (3.11), находим:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda}\right) = 0, \tag{3.13}$$

$$\frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda}\right) = 0, \tag{3.14}$$

$$\frac{\partial}{\partial b_k}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial b_k}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda}\right) = 0 \tag{3.15}$$

$$(i = 2, \ldots, n;\ k = 2, 3, \ldots, m).$$

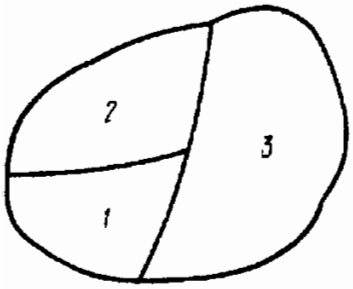

Рис. 8.

Из формулы (3.13) следует, что если в выражения (3.10′) входит параметр t, то только в виде одной и той же функции $\varphi(t)$, так что

$$\lambda_1=\varphi(t)\cdot f_1(\sigma_1, a_2, ..., a_n);$$
$$\lambda_2=\varphi(t)\cdot f_2(\sigma_2, b_2, ..., b_m); \qquad \textbf{(3.16)}$$
$$\lambda=\varphi(t)\cdot f(\sigma_1, \sigma_2, a_2, ..., a_n, b_2, ..., b_m).$$

Так как λ_1 не зависит от b_k, а λ_2 — от a_i, то из формул (3.14), (3.15) следует, что λ не зависит от a_i и b_k, λ_1 — от a_i, а λ_2 — от b_k. Таким образом, из (3.16) получаем

$$\lambda_1=\varphi(t)\cdot f_1(\sigma_1), \quad \lambda_2=\varphi(t)\cdot f_2(\sigma_2), \quad \lambda=\varphi(t)\cdot f(\sigma_1, \sigma_2). \qquad \textbf{(3.17)}$$

Входящие сюда функции $f_1(\sigma_1)$, $f_2(\sigma_2)$ и $f(\sigma_1, \sigma_2)$ являются произвольными, поскольку, как известно из математики, если имеется хотя бы один интегрирующий делитель λ_1 дифференциальной формы δQ_1, такой, что $\delta Q/\lambda_1=d\sigma_1$, произведение λ_1 на произвольную функцию $\psi(\sigma_1)$ также будет интегрирующим делителем.

Отсюда следует, что среди бесконечного множества интегрирующих делителей имеются и такие, для которых произвольные функции $f_1(\sigma_1)=f_2(\sigma_2)=1$, т. е. делители, зависящие только от температуры $\lambda_1=\lambda_2=\varphi(t)$; при этом интегрирующий делитель λ также равен $\varphi(t)$:

$$\varphi(t)=\lambda=\lambda_1=\lambda_2. \qquad \textbf{(3.18)}$$

Действительно, рассмотрим три подсистемы (рис. 8), находящиеся в тепловом равновесии; согласно доказанному, для каждой пары систем имеем: $\lambda_1=\lambda_2=\varphi(t)$, $\lambda_2=\lambda_3=\varphi(t)$, $\lambda=\lambda_3=\varphi(t)$ и, следовательно, $\lambda_1=\lambda_2=\lambda=\varphi(t)$ (λ относится к системам *1*, *2*).

Функция S_1, определяемая уравнением $\frac{\delta Q_1}{\varphi(t)}=dS_1$, называется *энтропией первой системы*, а функция S_2, определяемая уравнением $\frac{\delta Q_2}{\varphi(t)}=dS_2$, называется *энтропией второй системы*.

Разделив выражение (3.9) на (3.18), получаем

$$\frac{\delta Q}{\varphi(t)}=dS_1+dS_2=d(S_1+S_2)=dS,$$

где $S=S_1+S_2$ — энтропия всей системы, равная сумме энтропий отдельных подсистем. *Энтропия, как видно из ее определения, является аддитивной величиной, пропорциональной числу частиц системы.*

Таким образом, показано, что среди интегрирующих делителей элемента теплоты δQ имеется такой $\varphi(t)$, который зависит

только от температуры t и одинаков для произвольных систем, находящихся в тепловом равновесии.

Термодинамическая шкала температур. Используемая нами до сих пор эмпирическая температура t определялась по изменению (например, расширению) какого-либо параметра того или иного термометрического вещества (ртути, спирта и т. д.). Как мы уже отмечали, термометры с различными термометрическими телами, кроме основных точек 0 и 100 °С, будут показывать во всех других условиях разную температуру. Это особенно ясно указывает на произвольность и неудовлетворительность такого определения температуры, как объективной меры интенсивности теплового движения.

Второе начало термодинамики устраняет этот недостаток и позволяет установить термодинамическую шкалу, температура по которой не зависит от термометрического вещества и поэтому называется абсолютной. В самом деле, поскольку интегрирующий делитель $\varphi(t)$ для элемента теплоты определяется только температурой, он может служить мерой температуры. Температура $T=\varphi(t)$ и является *термодинамической* (*абсолютной*) *температурой*, поскольку, как мы покажем, числовое значение функции $\varphi(t)$ от выбора эмпирической температуры не зависит, хотя вид этой функции зависит от выбора эмпирической температуры.

Найдем связь между термодинамической и эмпирической температурами. Пусть эмпирическая температура системы, измеряемая по величине какого-либо параметра некоторого термометрического вещества, равна t, а ее термодинамическая температура $T=\varphi(t)$. Состояние термометрического вещества определяется внешним параметром a и эмпирической температурой t или значением термодинамической температуры $T=\varphi(t)$. Тогда для этого вещества по первому началу $\delta Q=\mathrm{d}U+A\,\mathrm{d}a$, по второму началу $\frac{\delta Q}{T}=\mathrm{d}S$ и, следовательно,

$$\frac{(\partial U/\partial T)_a\mathrm{d}T+[(\partial U/\partial a)_T-A]\,\mathrm{d}a}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_a\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_T\mathrm{d}a,$$

откуда

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

Так как $\frac{\partial^2 S}{\partial a\partial T}=\frac{\partial^2 S}{\partial T\partial a}$,

то

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

или

$$T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a=\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T+A. \qquad \textbf{(3.19)}$$

Так как $T=\varphi(t)$, то $t=\psi(T)$ и $T\left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_a \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T}=\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_t+A$, откуда $\frac{\mathrm{d}T}{T}=\frac{(\partial A/\partial t)_a \mathrm{d}t}{(\partial U/\partial a)_t+A}$. После интегрирования получаем

$$\ln\frac{T}{T_0}=\int_{t_0}^{t}\frac{(\partial A/\partial t)_a \mathrm{d}t}{(\partial U/\partial a)_t+A}\equiv I,\quad \frac{T}{T_0}=\mathrm{e}^I,$$

тогда

$$T=T_0\mathrm{e}^I, \tag{3.20}$$

где T и T_0 — температуры по термодинамической шкале, соответствующие эмпирическим температурам t и t_0.

Из выражения (3.20) видно, что при равновесном переходе системы из одного состояния в другое температура T не может изменить знака: она всегда или положительна, или отрицательна. Доказать положительность или отрицательность термодинамической температуры нельзя. Ее знак определяется дополнительным условием, связанным с определением того, какая температура больше, а какая — меньше; считается, что в случае равновесного сообщения телу теплоты при постоянных внешних параметрах его температура увеличивается, т. е. $C_a=(\partial U/\partial T)_a>0$ (см. § 2). Такое дополнительное условие приводит к положительной термодинамической температуре ($T>0$) (см. § 28).

Считая (в соответствии с принятым условием*), определяющим, какая температура больше, а какая — меньше) температуру T положительной, мы приходим к выводу, что обычные системы не могут иметь отрицательных термодинамических температур.

Формулу (3.20) для определения температуры T можно преобразовать. Для эмпирической температуры t_1 термодинамическая температура $T_1=T_0\exp I_1$, откуда

$$T_1-T_0=T_0(\exp I_1-1), \tag{3.21}$$

где $I_1=\int_{t_0}^{t_1}\frac{(\partial A/\partial t)_a \mathrm{d}t}{(\partial U/\partial a)_t+A}$.

Разделим выражение (3.20) на (3.21): $\frac{T}{T_1-T_0}=\frac{\exp I}{\exp I_1-1}$, откуда

$$T=(T_1-T_0)\exp I/(\exp I_1-1). \tag{3.22}$$

---

*) Это дополнительное условие приводит к формулировке второго начала термодинамики для равновесных процессов в адиабатных системах в виде *закона возрастания энтропии* (см. § 17).

Выберем температурную шкалу такой, чтобы разности между основными точками $t_1 - t_0 = 100$ °C и $T_1 - T_0 = 100$ K соответствовали друг другу. Тогда

$$T = 100 \frac{\exp I}{\exp I_1 - 1}. \tag{3.23}$$

Эта формула позволяет найти термодинамическую температуру T по данной эмпирической температуре t, определяемой по какому-либо свойству того или иного термометрического вещества.

Покажем теперь, что термодинамическая температура T в данном состоянии не зависит от выбора термометрического тела. Пусть состояние некоторой системы характеризуется помимо эмпирической температуры t еще другой эмпирической температурой $\tau = \tau(t)$. Термодинамическая температура Θ, определяемая с помощью эмпирической температуры τ (при той же разности $\Theta_1 - \Theta_0 = \tau_1 - \tau_0 = 100$ между основными точками), равна

$$\Theta = 100 \frac{\exp I_\tau}{\exp I_{1\tau} - 1},$$

где

$$I_\tau = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{(\partial A/\partial \tau)_a \, d\tau}{(\partial U/\partial a)_\tau + A} = \int_{t_0}^{t} \frac{(\partial A/\partial t)_a (dt/d\tau) \, d\tau}{(\partial U/\partial a)_t + A} = I,$$

$$I_{1\tau} = \int_{\tau_0}^{\tau_1} \frac{(\partial A/\partial \tau)_a \, d\tau}{(\partial U/\partial a)_\tau + A} = \int_{t_0}^{t_1} \frac{(\partial A/\partial t)_a (dt/d\tau) \, d\tau}{(\partial U/\partial a)_t + A} = I_1$$

и, следовательно, $\Theta = T$, т. е. температура по термодинамической шкале не зависит от выбора термометрического тела.

Поэтому для вычисления термодинамической температуры по формуле (3.23) в качестве термометрического тела можно взять идеальный газ, находящийся под действием всестороннего давления $A = p$, $a = V$. Для идеального газа при постоянном объеме $p = p_0(1 + \alpha t)$, где $\alpha = 0{,}003661$ K^{-1} $= 1/273{,}15$ K^{-1}, t — температура по шкале Цельсия, $(\partial U/\partial V)_t = 0$. Интегралы I и I_1 в этом случае равны:

$$I = \int_{t_0}^{t} \frac{(\partial p/\partial t)_V \, dt}{(\partial U/\partial V)_t - p} = \int_{t_0}^{t} \frac{\alpha \, dt}{1 + \alpha t} = \ln \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_0}, \quad I_1 = \ln \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0}.$$

Подставляя l и l_1 в формулу (3.23), получаем $T=100\frac{1+\alpha t}{\alpha(t_1-t_0)}$, и так как $t_1-t_0=100$ °C, то

$$T=1/\alpha+t=273{,}15+t.$$

Абсолютный нуль температуры по шкале Цельсия равен $-273{,}15$ °C.

При сделанном нами выборе величины 100 для разности температур T_1-T_0, соответствующих основным точкам, т. е. при выборе градуса Цельсия в качестве единицы температуры, *термодинамическая температура совпадает с газовой температурой, измеренной по шкале Кельвина**). Если пользоваться градусом Реомюра, т. е. положить

$$t_1-t_0=80\ ^\circ R \quad \text{и} \quad T_1-T_0=80\ \text{К},$$

то $1/\alpha=273{,}15\cdot 80/100=218{,}4$ и $T=t+218{,}4$.

Абсолютный нуль температуры по шкале Реомюра равен $-218{,}4$ °R.

§ 15. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ. СВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕРМИЧЕСКИМ И КАЛОРИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМИ СОСТОЯНИЯ

По второму началу термодинамики, для равновесных процессов $\delta Q=T\,\mathrm{d}S$. Объединяя это выражение с уравнением первого начала термодинамики $\delta Q=\mathrm{d}U+\sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i$, получаем *основное уравнение термодинамики для равновесных процессов*

$$T\,\mathrm{d}S=\mathrm{d}U+\sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i. \tag{3.24}$$

Для простой системы, находящейся под всесторонним давлением p, уравнение (3.24) имеет вид

$$T\,\mathrm{d}S=\mathrm{d}U+p\,\mathrm{d}V. \tag{3.25}$$

Уравнение (3.24) является исходным при анализе всех равновесных процессов в термодинамических системах с постоянным числом частиц.

Как мы видели, при вычислении многих величин необходимо знать как термическое, так и калорическое уравнения состояния

---

*) *Кельвин* — 1/273,16 термодинамической температуры тройной точки воды. Это определение было дано в резолюции Десятой Генеральной конференции по мерам и весам (1954). Вместе с тем по Международной практической температурной шкале для тройной точки воды принята температура $t=0.01°$ C точно.

Поэтому формула перехода от практической к термодинамической температурной шкале имеет вид

$$T=t\ ^\circ\mathrm{C}+273{,}15\ ^\circ\mathrm{C}.$$

системы. Экспериментально эти уравнения могут быть получены независимо друг от друга. Уравнение (3.24) позволяет установить дифференциальную связь между ними, которая делает ненужным знание или калорического уравнения состояния, или только зависимости внутренней энергии от внешних параметров. Действительно, из основного уравнения термодинамики (3.24) находим

$$\mathrm{d}S=\frac{\mathrm{d}U+\sum_i A_i\mathrm{d}a_i}{T}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_i}\mathrm{d}T+\frac{1}{T}\sum_i\left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_i,T}+A_i\right]\mathrm{d}a_i.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{a_i}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_i},\quad \left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_{a_n,T}=\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_n,T}+A_i\right]$$
$$(i=1,\ 2,\ \ldots,\ n),$$

откуда, подобно (3.19), получаем следующее дифференциальное уравнение, связывающее термическое и калорическое уравнения состояния:

$$T\left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_i}=\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_T+A_i. \qquad \textbf{(3.26)}$$

Для простой системы, подверженной действию силы всестороннего давления $A=p$, $a=V$, уравнение (3.26) имеет вид

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p. \qquad \textbf{(3.27)}$$

Применим уравнение (3.27) для определения внутренней энергии идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса и для вычисления разности теплоемкостей различных систем.

Для идеального газа термическим уравнением состояния является уравнение Клапейрона — Менделеева

$$pV=RT.$$

Из этого уравнения $(\partial p/\partial T)_V=R/V$. Подставляя найденное выражение производной $(\partial p/\partial T)_V$ в формулу (3.27), получаем *закон Джоуля* $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$, который, как мы уже показывали, позволяет найти калорическое уравнение состояния газа, если дополнительно известна температурная зависимость его теплоемкости:

$$U=\int C_V\,\mathrm{d}T$$

Для одноатомного идеального газа с точностью до аддитивной постоянной имеем

$$U=C_V\,T. \qquad \textbf{(3.28)}$$

Если воспользоваться значением молярной теплоемкости одноатомного идеального газа $C_V = {}^3/_2 R$, то из формул (3.27) и (3.28) можно получить алгебраическую связь между его термическим и калорическим уравнениями состояния:

$$pV = {}^2/_3 U, \tag{3.29}$$

$$p = {}^2/_3 u, \tag{3.30}$$

где $u = U/V$ — плотность энергии одноатомного идеального газа.

Как устанавливается в статистической физике, связь (3.29) между давлением p и энергией U существует не только в случае обычных (подчиняющихся уравнению Клапейрона — Менделеева и называемых классическими) одноатомных идеальных газов, но и в случае квантовых как Бозе, так и Ферми идеальных (нерелятивистких) газов, когда кинетическая энергия этих частиц значительно меньше их собственной энергии mc^2 (c — скорость света). Для релятивистского идеального квантового газа, когда кинетическая энергия его частиц сравнима или значительно больше их собственной энергии, связь между уравнениями состояния p и U имеет вид

$$pV = {}^1/_3 U, \tag{3.31}$$

так что $p = {}^1/_3 u$.

Для реального газа, термическим уравнением которого является уравнение Ван-дер-Ваальса $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}.$$

Подставляя эти выражения в уравнение (3.27), получаем $(\partial U/\partial V)_T = a/V^2$. Таким образом,

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = C_V \mathrm{d}T + \frac{a}{V^2}\mathrm{d}V,$$

$$U = \int C_V \mathrm{d}T - \frac{a}{V}. \tag{3.32}$$

Так как C_V реальных газов слабо зависит от температуры, то формулу (3.32) можно записать в виде

$$U = C_V T - a/V + U_0.$$

Первое слагаемое в формуле (3.32) представляет собой среднюю кинетическую энергию молекул газа, а второе — потенциальную энергию взаимодействия молекул, соответствующую ван-дер-ваальсовым силам притяжения.

Первое начало для разности теплоемкостей $C_p - C_V$ дает выражение (2.7): $C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ Для вычисления $C_p - C_V$ по формуле (2.7) необходимо знать как термическое уравнение состояния $p = p(T, V)$, так и калорическое уравнение состояния $U = U(T, V)$. Второе начало, устанавливая связь между этими уравнениями, позволяет найти разность $C_p - C_V$, зная

только одно термическое уравнение состояния. Действительно, используя (3.27)*), находим

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3.33}$$

Входящие сюда производные можно определить, зная лишь термическое уравнение состояния $p = p(T, V)$ или измеряя непосредственно коэффициент объемного расширения $\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ и коэффициент термического сжатия $\beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

Из тождества (см. задачу 1.7) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1$ и выражений для α и β находим

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

Подставим эту производную в формулу (3.33):

$$C_p - C_V = V_0 T \alpha^2 / \beta. \tag{3.34}$$

Так как, согласно условию устойчивости равновесного состояния всегда $(\partial V/\partial p)_T < 0$ и, следовательно, $\beta > 0$, то из уравнения (3.34) находим, что $C_p \geqslant C_V$. Равенство выполняется при $\alpha = 0$. Например, у воды при 4 °С и нормальном атмосферном давлении, когда ее плотность максимальна и α изменяет знак:

$$\alpha < 0 \text{ при } 0 < t < 4\ ^\circ\text{C},$$

$$\alpha > 0 \text{ при } t > 4\ ^\circ\text{C}.$$

Такое поведение коэффициента объемного расширения у воды приводит к такому ее аномальному свойству, что в интервале температур $0 < t < 4$ °С при адиабатном сжатии она не нагревается, как другие жидкости и все газы, а охлаждается**).

§ 16. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ. ПАРАДОКС ГИББСА

Согласно основному уравнению термодинамики (3.24), изменение энтропии при равновесном переходе системы из одного состояния в другое равно

---

*) В общем случае, согласно формулам (2.6) и (3.26),

$$C_A - C_a = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A \tag{3.33'}$$

**) Температура воды с максимальной плотностью, равная при нормальном давлении 4 °С, не остается постоянной, а медленно понижается с повышением давления: на 2,2 °С на каждые 9,8 МПа.

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}U + \sum_i A_i \mathrm{d}a_i}{T}. \tag{3.35}$$

Для вычисления разности $S_2 - S_1$ по формуле (3.35) необходимо знать как термическое, так и калорическое уравнения состояния:

$$A_i = A_i(a_1, ..., a_n, T), \quad U = U(a_1, ..., a_n, T)$$
$$(i = 1, 2, ..., n).$$

Если, однако, воспользоваться дифференциальным уравнением (3.26), связывающим эти уравнения состояния, то

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{(\partial U/\partial T)_{a_i} \mathrm{d}T + \sum_i [(\partial U/\partial a_i)_{T, a_n} + A_i] \mathrm{d}a_i}{T} =$$

$$= \int_1^2 \frac{C_{a_1, ..., a_n} \mathrm{d}T}{T} + \sum_i \int_1^2 \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_i} \mathrm{d}a_i, \tag{3.36}$$

откуда видно, что для нахождения изменения энтропии $S_2 - S_1$ нужно знать только термическое уравнение состояния и зависимость внутренней энергии лишь от температуры (знание ее зависимости от внешних параметров не требуется).

Для простой системы, находящейся под всесторонним внешним давлением, из формулы (3.36) находим

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{C_V \mathrm{d}T}{T} + \int_1^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \tag{3.37}$$

Так как для моля идеального газа $pV = RT$ и $(\partial p/\partial T)_V = R/V$, то для газа с $C_V = \text{const}$ находим

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1},$$

где v_1 и v_2 — объемы на одну частицу в начальном и конечном состояних газа соответственно. Поэтому для энтропии моля газа получим

$$S = C_V \ln T + R \ln v + S_0, \tag{3.38}$$

где

$$S_0 = S_1(T_1, V_1) - C_V \ln T_1 - R \ln v_1. \tag{3.39}$$

Энтропия $\nu = N/N_A$ молей идеального газа, занимающего при температуре T объем V, равна

$$S=\nu\left[C_V \ln T+R\ln(V/N)+S_0\right], \qquad (3.40)$$

где, согласно равенству (3.39), S_0 не зависит от числа частиц N. Выражение (3.40) определяет зависимость S от N, T, V.

Если имеется смесь различных идеальных газов, то с помощью полунепроницаемых перегородок (т. е. перегородок, проницаемых для одного газа и непроницаемых для другого) можно обратимо разделить эту смесь на составляющие ее компоненты, каждый из которых имеет объем смеси, без сообщения теплоты и затраты работы и, следовательно, без изменения энтропии системы (см. задачу 3.26). Это приводит к следующей *теореме Гиббса* об энтропии газовой смеси: *энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий этих газов, когда каждый из них в отдельности занимает при температуре смеси тот же объем, что и вся смесь**).

Вычислим, пользуясь этой теоремой, увеличение энтропии при смешении двух различных газов, разделенных вначале перегородкой, занимающих объемы V_1 и V_2 и имеющих одинаковую температуру T (ν_1 и ν_2 — число молей каждого газа).

Энтропия газов до смешения

$$S_{\mathrm{I}}=\nu_1\left[C_{V_1}\ln T+R\ln(V_1/N_1)+S_{01}\right]+$$
$$+\nu_2\left[C_{V_2}\ln T+R\ln(V_2/N_2)+S_{02}\right],$$

а после смешения, когда каждый газ занимает весь объем V_1+V_2,

$$S_{\mathrm{II}}=\nu_1\left\{C_{V_1}\ln T+R\ln\left[(V_1+V_2)/N_1\right]+S_{01}\right\}+$$
$$+\nu_2\left\{C_{V_2}\ln T+R\ln\left[(V_1+V_2)/N_2\right]+S_{02}\right\}. \qquad (3.41)$$

Изменение энтропии системы в результате смешения

$$\Delta S=S_{\mathrm{II}}-S_{\mathrm{I}}=\nu_1 R\ln\left[(V_1+V_2)/V_1\right]+\nu_2 R\ln\left[(V_1+V_2)/V_2\right], \qquad (3.42)$$

откуда видно, что изменение энтропии при изотермическом смешении идеальных газов определяется только конфигурационной (зависящей от объема) частью энтропии

$$S_k=\nu R\ln(V/N), \qquad (3.43)$$

другие члены в формуле (3.40) при этом роли не играют. В частном случае равных количеств газов ($\nu_1=\nu_2=\nu=N/N_A$), находящихся до смешения в одинаковых объемах ($V_1=V_2=V$), для конфигурационной части энтропии системы получаем:

$$S_{\mathrm{I}}=2\nu R\ln(V/N), \qquad (3.44)$$

$$S_{\mathrm{II}}=2\nu R\ln(2V/N). \qquad (3.45)$$

---

*) Обратимо разделить смесь газов и, следовательно, доказать теорему Гиббса можно и без использования полупроницаемых перегородок (см. в кн.: **Лоренц Г. А.** Лекции по термодинамике. М., 1941. § 70). Теорему Гиббса можно также доказать, используя закон Дальтона (см. задачу **3.6**).

Изменение энтропии после смешения

$$\Delta S = 2\nu R \ln 2 = 2kN \ln 2. \qquad \textbf{(3.46)}$$

Из соотношений (3.42), (3.46) видно, что возрастание энтропии при смешении двух идеальных газов зависит только от числа молей газов, но не зависит от их природы. В предельном случае смешения двух идентичных газов увеличения энтропии не должно быть, так как при этом после удаления разделяющей перегородки никакого термодинамического процесса в системе не происходит. Таким образом, при расчете изменения энтропии смешение двух идентичных газов нельзя рассматривать как предельный случай смешения двух различных газов и, следовательно, *при переходе от смеси сколь угодно близких по своим свойствам и разделимых из этой смеси газов к смеси одинаковых газов* ΔS *испытывает скачок* (*парадокс Гиббса*)*).

Для вычисления изменения энтропии при смешении двух порций одного и того же газа надо пользоваться или непосредственно выражением (3.40) для энтропии химически однородного газа (см. задачу 3.27), или видоизмененной теоремой Гиббса, согласно которой энтропия газовой смеси двух одинаковых порций одного и того же газа равна сумме энтропий обеих порций, когда каждая из них в отдельности занимает весь объем без $2kN\ln 2$ (см. задачу 3.28), или же учитывать в формуле (3.45) для энтропии смеси разных газов скачок изменения их плотности в предельном случае смешения тождественных газов, т. е. при переходе к смешению тождественных газов надо в формуле (3.45) заменить плотность N/V на $2N/V$ (см. задачу 3.34).

Решить парадокс Гиббса означает установить физическое основание скачка величины ΔS при переходе от смеси сколь угодно близких газов к смеси одинаковых газов.

В литературе известна точка зрения, согласно которой парадокс Гиббса о разрывном поведении ΔS связывается с объективной невозможностью непрерывного сближения параметров, характеризующих смешивающиеся газы, что предполагается при установлении парадокса Гиббса. Обсуждение этой точки зрения см. в решении задачи 3.34.

Физическим основанием парадокса Гиббса является невозможность разделения на первоначальные порции смеси тождественных газов в отличие от допускаемого термодинамикой разделения смеси сколь угодно мало отличающихся друг от друга газов.

---

*) *Парадокс* является истинным утверждением, которое необычно, противоречит общепринятому и про которое хочется сказать, что этого не может быть.

Ошибочное утверждение, выглядящее правдоподобно, называется *паралогизмом*. Паралогизм означает рассуждение, в котором ненамеренно сделана логическая ошибка.

В результате этой особенности смеси тождественных газов по сравнению со смесью разных газов имеет место скачок плотности смешиваемых газов при переходе от смешения сколь угодно близких газов к смешению тождественных газов, который и приводит к скачку изменения ΔS.

Вследствие этой особенности смеси тождественных газов в общей формуле для энтропии смеси разных газов [см. (3.41)] различие между газами нельзя стремить к нулю. Для вычисления с помощью формул (3.41) и (3.45) энтропии смеси в предельном случае смешения тождественных газов необходимо не только параметр различия положить равным нулю, но и учесть происходящий при этом скачок изменения плотности смешиваемых газов (см. задачу 3.34).

В тех же случаях, когда смесь тождественных газов не обладает отмеченной физической особенностью, т. е. когда газовую смесь нельзя разделить не только при смешении одинаковых газов, но и при смешении термодинамически разных газов, никакого скачка изменения плотности смешиваемых газов при переходе от смешения сколь угодно близких газов к смешению тождественных газов не происходит. Поэтому в формуле для энтропии смеси разных газов в этих случаях параметры их различия можно стремить к нулю и этот второй вид смешения идеальных газов не имеет отношения к парадоксу Гиббса (см. задачи 3.29, 3.30).

Обсудим в заключение вопрос о физическом смысле энтропии. Однозначная функция состояния — энтропия, существование которой у равновесной системы устанавливает второе начало термодинамики, не является наглядной величиной: ее можно вычислить но нельзя непосредственно измерить, подобно температуре или объему,— энтропиометров не существует.

Физический смысл энтропии можно выяснить как при анализе равновесных процессов, так и при изучении неравновесных процессов; при этом более глубокий термодинамический смысл энтропии раскрывается при анализе неравновесных процессов. Смысл этот состоит в том, что изменение энтропии является мерой необратимости процессов в замкнутой системе и характеризует направление естественных процессов в такой системе.

При анализе равновесных процессов понятие энтропии может быть в какой-то степени уяснено из следующих рассуждений, поясняющих смысл уравнения

$$dS=\frac{\delta Q}{T},$$

определяющего дифференциал энтропии.

Первое начало устанавливает, что элемент теплоты δQ не является полным дифференциалом (см. § 7). Физический смысл

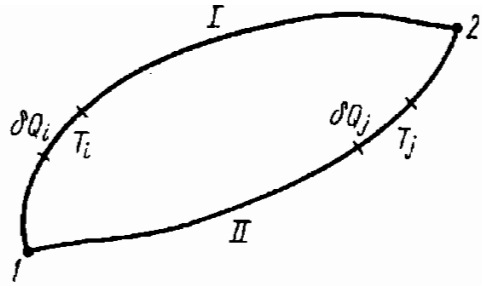

Рис. 9.

этого утверждения состоит в том, что количество теплоты, необходимое при переходе из одного состояния в другое, зависит от пути (т. е. условий перехода).

Рассмотрим переход системы из состояния *1* в *2* по пути I или II (рис. 9). Разобьем эти пути на элементы, на которых система получает соответствующие количества теплоты δQ при температуре T. Полные количества теплоты, необходимые для перехода из состояния *1* в *2* по этим путям, соответственно равны

$$Q_{\mathrm{I}} = \int\limits_{(\mathrm{I})} \delta Q, \quad Q_{\mathrm{II}} = \int\limits_{(\mathrm{II})} \delta Q,$$

причем по первому началу, вообще говоря, $Q_{\mathrm{I}} \neq Q_{\mathrm{II}}$. Однако если количество теплоты δQ_i, получаемое системой на некотором элементе какого-либо пути, разделить на температуру T_i, при которой сообщается эта теплота, и найти сумму (интеграл) этих (приведенных) теплот по всему I и по всему II пути, то (согласно опыту или второму началу термодинамики для равновесных процессов) эти суммы (интегралы) приведенных теплот для всех путей перехода одинаковы:

$$\int\limits_{(\mathrm{I})} \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{(\mathrm{II})} \frac{\delta Q}{T}. \qquad \textbf{(3.47)}$$

Это указывает на существование некоторой однозначной функции состояния, изменение которой определяется интегралом (3.47) и называется *энтропией*:

$$S_2 - S_1 = \int\limits_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \qquad \textbf{(3.48)}$$

Более глубокий смысл энтропии раскрывается в статистической физике, согласно которой энтропия S системы в данном состоянии характеризует *вероятность этого состояния*:

$$S = k \ln W, \qquad \textbf{(3.49)}$$

где k — постоянная Больцмана; W — термодинамическая вероятность состояния, определяемая числом микросостояний, реализующих данное микросостояние. Соотношение (3.49) выражает *принцип Больцмана*. Односторонний характер изменения энтропии в замкнутой системе определяется переходом системы из менее вероятного состояния в более вероятное.

Как было установлено К. Шенноном, информация I о системе, получаемая при наблюдении за системой, связана с происходящим при этом изменением вероятности состояния системы таким же соотношением (с точностью до знака), как и (3.49). Это формальное сходство выражений для термодинамической энтропии S и уменьшения информации — I («информационной энтропии» по Шеннону) привело многих авторов к необоснованному отождествлению термодинамической энтропии с «информационной энтропией», хотя последняя не является термодинамическим параметром. Использование одного и того же термина (энтропия) для различных величин лишь вводит в заблуждение.

§ 17. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ И ОСНОВНОЕ НЕРАВЕНСТВО ТЕРМОДИНАМИКИ

Существование у равновесной системы новой однозначной функции состояния — энтропии S — выражает второе начало термодинамики для равновесных процессов. Сформулируем теперь второе начало в применении к неравновесным, необратимым процессам.

Рассмотрим (рис. 10) два близких состояния равновесия *1* и *2* некоторой системы. Пусть при неравновесном переходе из одного состояния в другое*) системе сообщается от какого-либо тела количество теплоты $\delta Q_{\text{нр}}$ и она совершает работу $\delta W_{\text{нр}}$, так что по первому началу

$$\delta Q_{\text{нр}} = \mathrm{d}U + \delta W_{\text{нр}}. \qquad \textbf{(3.50)}$$

Если же система переходит из состояния *1* в *2* равновесно и количество теплоты, получаемое ею от того же тела, равно δQ, а совершенная работа δW, то

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W. \qquad \textbf{(3.51)}$$

Первый переход является необратимым, поэтому возвращение системы в начальное состояние без компенсации невозможно; второй переход обратим и систему можно вернуть в исходное состояние без всяких изменений в окружающих телах. Вычитая из уравнения (3.50) уравнение (3.51), получаем для кругового процесса

$$\delta Q_{\text{нр}} - \delta Q = \delta W_{\text{нр}} - \delta W. \qquad \textbf{(3.52)}$$

Эта разность не может быть равной нулю, так как в противном случае это означало бы, что необратимый процесс перехода системы из одного состояния в другое можно обратить равновесно без изменения в

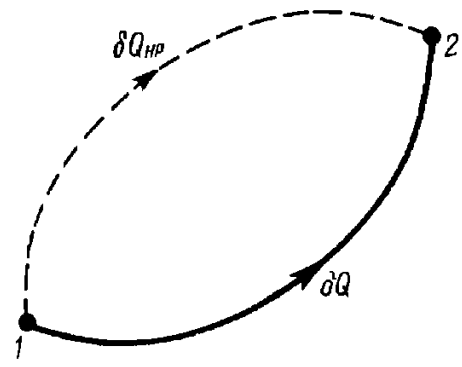

Рис. 10.

*) На рис. 10 неравновесный переход системы изображен условно, поскольку такие переходы нельзя изобразить на какой-либо диаграмме.

окружающих телах (отдав теплоисточнику количество теплоты $\delta Q = \delta Q_{нр}$ и произведя работу $\delta W = \delta W_{нр}$). Разность (3.52) не может быть положительной, так как это означало бы, что за круговой процесс системой была произведена работа $\delta W_{нр} - \delta W > 0$ только за счет теплоты теплоисточника $\delta Q_{нр} - \delta Q > 0$ без всякой компенсации. Разность (3.52) может быть отрицательной. Это соответствует тому, что при возвращении системы в начальное состояние часть теплоты $\delta Q - \delta Q_{нр} > 0$ передается теплоисточнику за счет внешней работы $\delta W - \delta W_{нр}$, что по второму началу (второй его части) возможно*): $\delta Q_{нр} - \delta Q = \delta W_{нр} - \delta W < 0$. Отсюда следует, что

$$\delta Q > \delta Q_{нр}, \tag{3.53}$$

$$\delta W > \delta W_{нр}. \tag{3.54}$$

Так как $\delta Q = T\,\mathrm{d}S$, то из (3.53) получаем $T\,\mathrm{d}S > \delta Q_{нр}$; принимая $T > 0$ K, имеем:

$$\mathrm{d}S > \frac{\delta Q_{нр}}{T}, \tag{3.55}$$

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_{нр}}{T}. \tag{3.56}$$

Из выражений (3.55) и (3.56) заключаем:

1. Переход системы из одного состояния в другое, совершаемый адиабатно равновесно ($\delta Q = T, \mathrm{d}S = 0$), нельзя осуществить адиабатно неравновесно ($\delta Q_{нр} = 0$, $\mathrm{d}S > 0$), и наоборот.

Поэтому, хотя при адиабатных процессах работа системы как при равновесном, так и неравновесном процессах равна убыли внутренней энергии, однако даже при одном и том же уменьшении внутренней энергии при таких процессах работу δW при адиабатном равновесном процессе нельзя сравнивать с работой $\delta W_{нр}$ при адиабатном неравновесном процессе, так как конечные состояния при этих адиабатных процессах будут разные. Однако если при адиабатном равновесном переходе системы из состояния *1* в *2* $\delta W = -\mathrm{d}U$, то при неравновесном, но уже не адиабатном переходе из *1* в *2* $\delta W_{нр} < -\mathrm{d}U$ [см. (3.54)].

2. При адиабатном неравновесном процессе ($\delta Q_{нр} = 0$)

$$\mathrm{d}S > 0 \quad \text{и} \quad S_2 - S_1 > 0, \tag{3.57}$$

---

*) Если бы предположение о невозможности вечного двигателя второго рода допускало обращение, т. е. если бы работу в теплоту также нельзя было превратить полностью без компенсации, то разность (3.52) не могла бы быть и отрицательной. При выполнении первого условия (3.1) это означало бы, что приведенный на рис. 9 замкнутый процесс невозможен. В настоящее время можно привести пример такого случая (см. § 31).

т. е. при этом процессе система переходит в состояние с большей энтропией: *при адиабатных неравновесных процессах энтропия системы возрастает.*

То, что энтропия при равновесных процессах в адиабатных системах возрастает, а не убывает, связано с условием, определяющим положительность термодинамической температуры. При другом дополнительном условии, приводящем к $T<0$ К, мы имели бы из (3.53) для неравновесных процессов в адиабатно изолированных (обычных) системах не закон возрастания, а закон убывания энтропии.

Таким образом, закон возрастания энтропии содержит в себе не только объективную сторону (односторонность естественных процессов), но и субъективный момент — знак термодинамической температуры, который придает объективной стороне лишь определенное выражение, не меняя ее существа. Отсюда, между прочим, следует, что нельзя доказывать положительность термодинамической температуры, исходя из закона возрастания энтропии, так как формулировка второго начала для необратимых процессов в адиабатно замкнутых (обычных) системах в виде закона возрастания энтропии уже предполагает, что термодинамическая температура положительна.

Это положение о возрастании энтропии в адиабатно замкнутой системе при неравновесных процессах (*закон возрастания энтропии*) *выражает второе начало для неравновесных процессов.* Оно позволяет характеризовать энтропию как меру необратимости процессов в замкнутой системе. В этом состоит физический смысл энтропии, если подходить к ней, учитывая особенности неравновесных процессов.

Так как все естественные, самопроизвольные процессы проходят с конечной скоростью, т. е. неравновесны, то, следовательно, при этих процессах в замкнутых системах энтропия всегда возрастает. Таким образом, второе начало термодинамики для неравновесных процессов указывает направление естественных процессов: *естественные процессы в изолированных* (*или только адиабатно изолированных*) *системах проходят в направлении роста энтропии.*

Для неравновесного кругового процесса из формулы (3.56) получаем *неравенство Клаузиуса*

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T} < 0. \qquad \textbf{(3.58)}$$

Это неравенство, так же как и формула (3.56), выражает *второе начало для неравновесных процессов* в адиабатно неизолированных системах [в отличие от неравенств (3.57), относящихся к адиабатным системам].

Неравенства (3.56) и (3.57) не следует понимать в том смысле, что при неравновесном переходе системы из состояния *1* в *2* изменение энтропии больше, чем при равновесном переходе из *1* в *2*. Энтропия есть однозначная функция состояния, и в каждом состоянии система имеет одну определенную энтропию. Следовательно, разность значений энтропии $S_2 - S_1$ не зависит от

того, равновесным или неравновесным путем система перешла из состояния *1* в *2*. Знак неравенства в формуле (3.56) указывает на то, что интеграл в правой части формулы, взятый по неравновесному пути, не определяет разности энтропий конечного и начального состояний, а меньше ее. Аналогично, неравенство (3.57) выражает то, что адиабатная система может неравновесно переходить в такие состояния, в которых ее энтропия больше. В этом и состоит смысл закона возрастания энтропии в адиабатных системах при неравновесных процессах в ней. Из всего этого следует, что для определения изменения энтропии $S_2 - S_1$ при неравновесном переходе системы из состояния *1* в *2* нужно перевести систему из *1* в *2* равновесно и по формуле (3.35) вычислить $S_2 - S_1$ (см. задачу 3.36). Неравенство $\mathrm{d}S > \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T}$, а следовательно, и неравенство Клаузиуса $\oint \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T} < 0$ следуют из неравенства $\delta Q > \delta Q_{\text{нр}}$ при подстановке в него $\delta Q = T\mathrm{d}S$. Само же неравенство $\delta Q > \delta Q_{\text{нр}}$ получено из условия, что тело при равновесном и неравновесном переходах в определенное конечное состояние получает теплоту от одного и того же теплоотдатчика. Следовательно, T в неравенстве $\mathrm{d}S > \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T}$ и неравенстве Клаузиуса есть температура теплоотдатчика, а не тела.

Неравенство (3.54) уже использовалось в частном случае работы при равновесном и неравновесном расширении газа (см. § 5); здесь оно установлено на основании второго начала в общем случае для любых неравновесных процессов. Из формулы (3.54) видно, что если система равновесно перешла из состояния *1* в *2* без совершения работы ($\delta W = 0$), то осуществить переход системы из *1* в *2* неравновесно без совершения работы ($\delta W_{\text{нр}} = 0$) невозможно. Поэтому при процессах перехода системы равновесно и неравновесно из одного состояния в другое без совершения работы затрачиваемые при этом соответствующие количества теплот δQ и $\delta Q_{\text{нр}}$ нельзя сравнивать, так как конечные состояния при таких переходах будут разные. Забвение этого следствия второго начала может привести к ошибкам (см. задачу 3.39).

Второе начало для неравновесных процессов показывает относительность адиабатной равновесной недостижимости и устанавливает абсолютную адиабатную недостижимость состояний с энтропией $S < S_0$. Действительно, при адиабатных равновесных процессах достижимы лишь состояния с неизменной энтропией $S = S_0 = \text{const}$ и недостижимы все состояния как с $S > S_0$, так и с $S < S_0$. С помощью неравновесных процессов можно достичь состояний с $S > S_0$, но нельзя достичь состояний с $S < S_0$. Таким образом, состояния с $S < S_0$ абсолютно недостижимы адиабатно из данного состояния с энтропией S_0.

Основное уравнение и *основное неравенство термодинамики*, выражающие первое и второе начала термодинамики, можно теперь записать в виде

$$T\mathrm{d}S \geqslant \mathrm{d}U + \sum_i A_i \mathrm{d}a_i, \qquad \textbf{(3.59)}$$

где знак равенства относится к равновесным, а неравенства — к неравновесным элементарным процессам.

Все приложения термодинамики базируются на ее основных уравнениях и неравенстве (3.59).

Заметим, что аналогичные уравнение и неравенство выводятся в физике черных дыр — компактных неизлучающих тел, образовавшихся в результате коллапса массивных звезд с массой более двух Солнц. Эти бывшие звезды, полностью израсходовавшие свое ядерное горючее, имеют размер, равный гравитационному радиусу $R_g = 2GM/c^2$ (G — гравитационная постоянная, M — масса звезды, c — скорость света; гравитационный радиус Солнца — около 3 км). Роль, аналогичную энтропии в термодинамике, в физике черных дыр выполняет поверхность S черной дыры, а роль термодинамической температуры — величина χ, пропорциональная поверхностной гравитации, т. е. напряженности статического гравитационного поля на поверхности черной дыры. Черные дыры не обладают никакими другими свойствами, кроме способности притягивать, поскольку гравитационное поле черной дыры настолько сильно, что даже задерживает свет. Вследствие этого полная «энтропия» системы черных дыр (величина, пропорциональная сумме поверхностей S черных дыр) не убывает: $\delta S \geqslant 0$. Эта и другие термодинамические аналогии в физике черных дыр оказываются весьма полезными при рассмотрении различных явлений с участием черных дыр, подобно тому, как начала термодинамики позволяют изучать многие общие свойства термодинамических процессов. Одновременно они указывают на своеобразную универсальность начал термодинамики.

Прежде чем приступить к решению конкретных физических задач, основываясь на уравнении термодинамики (3.59), рассмотрим некоторые следствия второго начала.

§ 18. ЦИКЛ КАРНО И ТЕОРЕМЫ КАРНО

Как уже отмечалось, второе начало термодинамики было установлено в результате анализа работы тепловых машин.

В первом сочинении по термодинамике, опубликованном С. Карно в 1824 г., была поставлена и решена проблема возможного повышения коэффициента полезного действия тепловых двигателей. Относительно к.п.д. тепловых машин Карно установил две теоремы, которые совместно эквивалентны второму началу термодинамики. Докажем эти теоремы, исходя из второго начала.

Коэффициентом полезного действия η теплового двигателя называется отношение работы W, производимой машиной за цикл, к количеству теплоты Q_1, получаемому машиной за этот цикл:

$$\eta = W/Q_1.$$

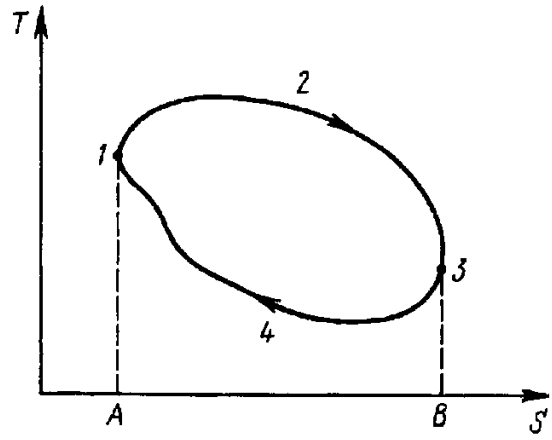

Рис. 11.

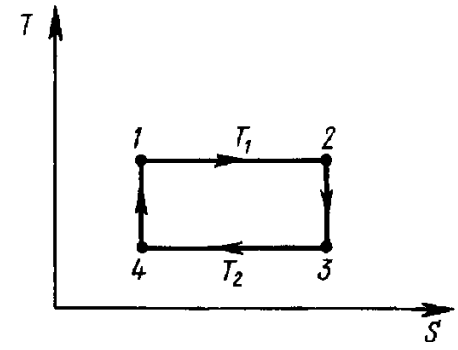

Рис. 12.

По первому началу термодинамики,

$$W=\oint\delta Q=Q_1-Q_2,$$

где Q_2 — абсолютное значение количества теплоты, отдаваемого рабочим телом за цикл, поэтому

$$\eta=\frac{\oint T\,\mathrm{d}S}{(\oint T\,\mathrm{d}S)_{\mathrm{d}S>0}}=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1},$$

где интеграл $(\oint T\,\mathrm{d}S)_{\mathrm{d}S>0}$ берется по участкам цикла, на которых $\mathrm{d}S>0$.

Для графического изображения процессов воспользуемся энтропийной диаграммой на плоскости с осями координат S, T. На этой диаграмме величина $W=\oint\delta Q=\oint T\,\mathrm{d}S$ равна площади цикла, а $Q_1=(\oint T\,\mathrm{d}S)_{\mathrm{d}S>0}$ определяет площадь, ограниченную предельными адиабатами *1A* и *3B*, осью абсцисс и элементами цикла с $\mathrm{d}S>0$ (часть кривой цикла *1, 2, 3* на рис. 11).

Вычислим к.п.д. цикла Карно, состоящего из двух изотермических и двух адиабатных процессов. На диаграмме S, T этот цикл изображен на рис. 12. На изотерме *1—2* теплота Q_1 берется от теплоотдатчика, на изотерме *3—4* теплота Q_2 отдается теплоприемнику. Эти теплоты и работа за цикл равны:

$$Q_1=T_1(S_2-S_1),\quad Q_2=T_2(S_2-S_1),$$

$$W=Q_1-Q_2=(T_1-T_2)(S_2-S_1)$$

и, следовательно, к.п.д. цикла Карно

$$\eta=(Q_1-Q_2)/Q_1=(T_1-T_2)/T_1. \qquad \textbf{(3.60)}$$

Отсюда видно, что *к.п.д. цикла Карно не зависит от природы рабочего вещества и предельных адиабат, а определяется только температурами теплоотдатчика и теплоприемника* (*первая теорема Карно*). Из формулы (3.60) следует также, что влияние изменения температур T_1 и T_2 на значение к.п.д. цикла Карно различно:

$$\frac{\partial\eta}{\partial T_1}=\frac{T_2}{T_1^2},\quad \frac{\partial\eta}{\partial T_2}=-\frac{1}{T_1}=-\frac{T_1}{T_1^2},$$

и так как $T_1>T_2$, то $|\partial\eta/\partial T_1|<|\partial\eta/\partial T_2|$. Таким образом, изменение температуры теплоотдатчика в меньшей степени влияет на изменение к.п.д. цикла Карно, чем изменение температуры теплоприемника.

Чем ниже температура T_2 теплоприемника при данной температуре T_1 теплоотдатчика, тем выше к.п.д. цикла Карно. Однако цикл Карно с температурой T_2 теплоприемника, равной 0 К, осуществить невозможно, так как это противоречило бы второму началу термодинамики (теплота Q_1, взятая у нагревателя, в таком цикле полностью превращалась бы в работу). Невозможность по второму началу цикла Карно с температурой теплоприемника $T_2=0$ К выражается не в том, что 0 К недостижим (этот вопрос не решается вторым началом), а в том, что такой цикл или нельзя замкнуть, или он вырождается в совокупность двух совпадающих адиабат и изотерм (см. гл. 9). Таким образом, второму началу не противоречит достижение 0 К, но цикл Карно с температурой теплоприемника $T_2=0$ К невозможен.

По этой причине порочны все выводы и доказательства, основывающиеся на использовании и анализе цикла Карно с $T_2=0$ К. Например, неверным является встречающееся в некоторых общих курсах физики утверждение о том, что для осуществления полного превращения теплоты в работу с помощью периодически действующей тепловой машины надо было бы располагать холодильником, температура которого равна 0 К, и что, поскольку такого холодильника нет, периодически действующая машина может превращать в работу только часть теплоты. В действительности же даже при наличии холодильника с температурой 0 К вечный двигатель второго рода невозможен, так как при $T_2=0$ К цикл Карно вырождается.

Как устанавливает третье начало термодинамики (см. гл. 4), 0 К недостижим и поэтому цикл Карно с температурой холодильника $T_2=0$ К осуществить тем более невозможно.

Заметим, что, допуская возможность цикла Карно с температурой холодильника $T_2=0$ К, можно прийти к неверному выводу о том, что уже по второму началу изотермический процесс при 0 К одновременно является и адиабатным. В самом деле, предполагая, что цикл Карно с $T_2=0$ К осуществим, из формулы (3.60) получаем

$$Q_2=T_2Q_1/T_1=0,$$

в то время как из второго начала этот вывод без дополнительных предположений не следует.

Действительно, при элементарном изотермическом изменении какого-либо параметра x по второму началу имеем

$$(\delta Q/\delta x)_T = T(\partial S/\partial x)_T.$$

Отсюда видно, что если при $T \to 0$ К производная $(\partial S/\partial x)_T$ изменяется по закону $(\partial S/\partial x)_T = c/T$, где $c = \text{const}$, то изотермический процесс при температуре $T = 0$ К не будет адиабатным, если же $(\partial S/\partial x)_{T \to 0\,\text{К}} \to \text{const}$, то изотермический процесс при температуре $T = 0$ К будет адиабатным. Сказать, как изменяется S при различных процессах, когда $T \to 0$ К, второе начало ничего не может, и поэтому нельзя утверждать, что уже по второму началу все процессы при 0 К являются адиабатными. К такому выводу можно прийти или в результате неверного предположения о возможности цикла Карно с $T_2 = 0$ К, или при дополнительном предположении, что изменение энтропии $(\partial S/\partial x)_T$ при 0 К, конечно, хотя и отлично от нуля. В гл. 4 показано, что, по третьему началу, $(\partial S/\partial x)_{T \to 0\,\text{К}} \to 0$, поэтому нулевая изотерма совпадает с нулевой изоэнтропой, а следовательно, и с адиабатой.

Теорема Карно указывает путь повышения к.п.д. тепловых машин. Она сыграла руководящую роль в развитии основ теплотехники. Хотя ни одна применяемая в технике тепловая машина не работает по циклу Карно, значение этого цикла состоит в том, что он имеет наибольший к.п.д. по сравнению с циклами, работающими в тех же температурных пределах, и является мерой к.п.д. всех других циклов (см. задачу 3.20).

Если машина при заданных внешних условиях работает по некоторому циклу и получает при необратимом цикле то же количество теплоты Q_1, что и при обратимом, то, поскольку [см. (3.54)] работа $W_{\text{нр}}$ за необратимый цикл меньше работы W обратимого цикла, *к. п. д. необратимой машины* $\eta_{\text{необр}} = W_{\text{нр}}/Q_1$ *меньше к.п.д. обратимой машины* $\eta_{\text{обр}} = W/Q_1$ (*вторая теорема Карно*):

$$\eta_{\text{необр}} < \eta_{\text{обр}}. \qquad \textbf{(3.61)}$$

§ 19. САМОПРОИЗВОЛЬНЫЙ ПЕРЕХОД ТЕПЛОТЫ

Второе начало термодинамики для нестатических процессов указывает на определенное направление естественных процессов. Это особенно хорошо видно из примера самопроизвольного перехода теплоты при тепловом контакте двух тел с различными температурами T_1 и T_2.

Пусть при этом от первого тела ко второму за некоторое время $\mathrm{d}t$ перейдет количество теплоты $\delta Q > 0$ (для простоты записи мы употребляем здесь δQ вместо $\delta Q_{\text{нр}}$). По второму началу энтропия этой системы тел при таком процессе должна возрасти, поэтому (см. задачу 3.38)

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 = \delta Q(1/T_2 - 1/T_1) > 0, \qquad \textbf{(3.62)}$$

откуда $T_1 > T_2$, т. е. теплота самопроизвольно переходит от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой.

Определенная направленность, односторонность перехода теплоты при тепловом контакте двух тел с различной температурой является объективным законом природы. Однако конкретное выражение этого закона зависит от определения понятия «бо́льшая или меньшая температура», или, что то же самое, от выбора знака термодинамической температуры (для обычных систем).

Если принять отрицательную термодинамическую температуру (это соответствовало бы тому, что при сообщении теплоты обычному телу при постоянных внешних параметрах его температура понижается), то второе начало для нестатических процессов состояло бы в утверждении убыли энтропии системы при адиабатных процессах. Тогда вместо неравенства (3.62) мы имели бы

$$dS = \delta Q\left(1/T_2 - 1/T_1\right) < 0,$$

откуда $T_1 < T_2$, т. е. теплота самопроизвольно переходит от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой.

Приняв термодинамическую температуру положительной, получаем выражение одностороннего характера самопроизвольного перехода теплоты при тепловом контакте двух тел в виде (3.62), т. е. приходим к формулировке второго начала термодинамики для нестатических процессов в виде утверждения о самопроизвольном переходе теплоты от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой при их непосредственном тепловом контакте*).

В научной и учебной литературе часто приходится встречать утверждение о том, что закон возрастания энтропии и закон о существовании энтропии являются независимыми положениями и поэтому с последним вполне совместимо противоположное утверждение «закон убывания энтропии» или какое-нибудь другое. Необходимо, однако, заметить следующее. Как мы видели, если принять термодинамическую температуру (в случаях обычных систем) положительной, то с законом существования энтропии совместим только закон возрастания энтропии и несовместим закон убывания энтропии. Если же считать термодинамическую температуру отрицательной, то все будет наоборот. Вывод о том, что термодинамическая температура не может менять знака (при квазистатических процессах), является следствием сущест-

---

*) Из изложенного видна ошибочность приводимого в некоторых курсах физики вывода о том, будто «утверждение, что при непосредственном тепловом контакте двух тел теплота всегда переходит от тела более нагретого к телу менее нагретому, не составляет содержание физического закона, а является просто определением того, какое из двух тел условно называть более, а какое менее нагретым».

вования энтропии у всякой равновесной системы, а выбор знака зависит от определения понятия «бо́льшая или меньшая температура».

Второе начало термодинамики действительно состоит из двух независимых положений, которые выражаются или в виде

$$Q_1 \underset{\rightarrow}{>} W \quad \text{и} \quad W \underset{\rightarrow}{=} Q_1,$$

или на языке энтропии — в существовании энтропии и одностороннем изменении ее при нестатических процессах в адиабатных изолированных системах.

§ 20. ПРЕДЕЛЫ ПРИМЕНИМОСТИ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ. НАПРАВЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ

Применимость начал термодинамики ограничивается прежде всего рамками самой термодинамики — ее предметом и исходными положениями. Действительно, тепловое движение, закономерности которого изучает термодинамика, существует лишь в системах из большого числа частиц. Поэтому законы термодинамики неприменимы к микросистемам, размеры которых сравнимы с размерами молекул. Это означает не то, что в таких системах нарушается второе начало,— вечный двигатель второго рода осуществить нельзя с помощью любых систем*), а то, что говорить о вечном двигателе второго рода как об устройстве, которое некомпенсированно превращало бы теплоту в работу, в применении к микросистемам лишено смысла, поскольку для них стирается различие между теплотой и работой.

Таким образом, для второго начала, как и для всей термодинамики, существует *нижняя граница* его применимости: оно неприменимо к микросистемам.

Верхняя граница применимости второго начала связана с ограничением применения термодинамики к системам галактических

---

*) С первого взгляда может показаться, что наличие тепловых флуктуаций дает принципиальную возможность построения вечного двигателя второго рода. Но это не так. Рассмотрим, например, флуктуацию плотности в газе. Может показаться возможным «поймать» возникающие разности давлений с помощью специальных клапанов и аппаратов, имеющих дело с отдельными молекулами [такие устройства (существа) В. Томсон называл «демонами Максвелла»], и использовать их для совершения работы или разделения смеси газов. Однако это не только практически, но и теоретически невозможно. Все наши аппараты, клапаны и т. д. сами состоят из молекул и сами обладают некоторыми колебаниями около положения равновесия, притом совершенно независимыми от колебаний плотности газа. Желаемый результат можно было бы получить в некоторый определенный момент времени, но в следующий же момент он компенсировался бы снова колебаниями аппарата и газа.

размеров, вследствие дальнодействующего характера определяющей роли в них гравитационных сил, которые приводят к невыполнению в таких системах исходных положений классической термодинамики. Поэтому без обобщения исходных положений термодинамики для космических систем второе начало нельзя применять к большим участкам Вселенной и тем более ко Вселенной как целой*).

Между тем некритическое перенесение закономерностей земного макроскопического опыта на Вселенную как целое приводило к антинаучным выводам о «тепловой смерти» Вселенной.

В законченном виде концепция «тепловой смерти» Вселенной была сформулирована более ста лет назад на основе работ Клаузиуса**), который, распространяя законы термодинамики на Вселенную как целое, писал : «Энергия мира остается постоянной, энтропия мира стремится к максимуму». Это означает, что Вселенная рано или поздно придет в состояние термодинамического равновесия; тогда все процессы прекратятся и мир погрузится в состояние «тепловой смерти», температура во всех местах Вселенной будет одной и той же, одинаковыми будут и все другие интенсивные параметры и больше уже не будет причин, способствующих возникновению каких бы то ни было процессов.

Концепция «тепловой смерти» Вселенной непосредственно ведет к поповщине.

Энгельс подверг взгляды Клаузиуса резкой критике, показав, что концепция «тепловой смерти» Вселенной противоречит закону сохранения и превращения энергии, так как этот закон, как мы уже отмечали, говорит не только о количественной неуничтожимости движения материи, но и о неутрачиваемой способности к качественным превращениям различных форм движения одна в другую.

Передовые физики прошлого века также выступали против концепции Клаузиуса.

Большое прогрессивное значение имели в этом отношении работы выдающегося физика-материалиста Больцмана.

В противовес концепции «тепловой смерти» Вселенной Больцман выдвинул «флуктуационную гипотезу». Больцман впервые установил статистическую природу второго начала

---

*) Система, частью которой является наблюдаемая нами Вселенная (Метагалактика), называется *Вселенной как целое* (в кн.: Бесконечность и Вселенная. М., 1969).

) С тех пор эта «теория» получила довольно широкое распространение. Так, например, в кн.: **J. Jeans. The Universe around us (Cambridge, University press, 1930, p. 320) читаем: «Вселенная не может существовать вечно; рано или поздно должно наступить время, когда ее последний эрг энергии достигнет наивысшей ступени на лестнице падающей полезности, и в этот момент активная жизнь Вселенной должна будет прекратиться».

термодинамики. Состояние термодинамического равновесия, по Больцману, является лишь наиболее часто встречающимся, наиболее вероятным; в равновесной системе всегда самопроизвольно могут возникнуть сколь угодно большие флуктуации.

Распространяя эти выводы на Вселенную как целое, Больцман пришел к заключению, что Вселенная находится, вообще говоря, в состоянии термодинамического равновесия, однако в ней неизбежно возникают сколь угодно большие флуктуации. Такой огромной флуктуацией является та часть Вселенной, в которой мы находимся. Всякая флуктуация должна исчезнуть, но столь же неизбежно будут возникать флуктуации подобного рода в других местах Вселенной. Таким образом, по Больцману, одни миры погибают, а другие — возникают.

Против флуктуационной гипотезы Больцмана был выдвинут ряд возражений. Одним из них является исчезающе малая вероятность сколько-нибудь больших флуктуаций. Ни концепция «тепловой смерти», ни «флуктуационная гипотеза» не учитывали специфики Вселенной как гравитирующей системы. В то время как для идеального газа наиболее вероятным является равномерное распределение частиц в пространстве, в системе гравитирующих частиц однородное распределение не соответствует максимальной энтропии. Образование звезд и галактик из равномерного распределения вещества происходит не вследствие флуктуаций, а является естественным процессом, идущим с ростом энтропии.

В настоящее время вопрос о «тепловой смерти» Вселенной стоит иначе, чем во времена Клаузиуса — Больцмана и недавнего прошлого. В соответствии с современными данными наблюдений Метагалактика представляет собой расширяющуюся систему и, следовательно, является нестационарной. Поэтому вопрос о «тепловой смерти» Вселенной нельзя даже ставить (см. гл. 8).

Необратимое возрастание энтропии в замкнутых системах по второму началу термодинамики обусловливает отличие будущих событий от прошедших. Это привело Больцмана к мысли об использовании второго начала для определения роста времени. Наше время, по Больцману, растет в том направлении, в котором возрастает энтропия в обитаемой нами части Вселенной; в той части Вселенной, в которой протекают отклонения от равновесия (флуктуации), время течет в обратную сторону.

В работах 1960—1963 гг. Хойл предлагал определять положительное направление времени («стрелу времени») по расширению Вселенной, т. е. по увеличению расстояния между галактиками. Если раньше галактики сближались, то и время, по Хойлу, текло в противоположную сторону по сравнению с современным.

Известна также причинная теория времени, согласно которой временной порядок от прошлого, через настоящее к будущему характеризуется причинным порядком: от причины к следствию.

Однако, как показывает анализ, при этом допускается логический круг: для причинного порядка неявно используется понятие временно́го порядка, которое необходимо вывести.

Вопрос об асимметрии временно́го порядка (необратимости времени) до сих пор не имеет однозначных и окончательных решений.

По мнению автора, направление времени содержится в самом определении категории времени как формы бытия материи, выражающей процесс взаимопереходов между бытием и небытием. Различие между настоящим, прошлым и будущим есть различие между осуществляющимся, осуществившимся и пока еще не осуществившимся. Временной аспект изменения выражает именно процесс становления. Акт становления, осуществления — это то вечно движущееся и вечно пребывающее состояние материального мира, которое и выражается в действительности*).

Отсюда видно, что «стрела времени» имеет объективное направление в одну сторону — от небытия к бытию, в сторону развития предметов, их становления, постепенного формирования и гибели как таковых. Эта необратимость направления времени существует как в мире возрастающей энтропии, так и в мире флуктуаций Больцмана, как в расширяющейся, так и в сжимающейся Вселенной. Определения направления времени по Больцману или по Хойлу являются эмпирическими, удобными для практического определения роста времени, но они есть следствия объективного направления времени, вытекающего из содержания самого понятия времени.

ЗАДАЧИ

3.1. Возможен ли процесс, при котором теплота, взятая у теплоисточника, полностью превращается в работу?

3.2. Почему ошибочно существовавшее представление о том, что переход теплоты от тела с большей к телу с меньшей температурой аналогичен опусканию весомого тела с большей высоты до меньшей?

3.3. На горячую песчаную баню ставится высокий химический стакан, на дно которого налит слой анилина, а сверху почти до краев вода. Через некоторое время капля анилина поднимается к свободной поверхности воды, совершая работу против сил тяжести, а потом снова падает на дно. Этот процесс будет повторяться до тех пор, пока баня нагревается. Как объяснить такое движение капли? Не противоречит ли оно второму началу о невозможности периодического совершения работы при использовании теплоты только одного источника?

3.4. Красивую наглядную иллюстрацию второго начала термодинамики дает детская игрушка «Птичка Хоттабыча» (рис. 13). Она представляет собой стеклянную, наглухо запаянную фигурную ампулу на металлической оси. Ампула наполнена легко испаряющейся жидкостью. В равновесии ствол птички отклонен на несколько градусов от вертикали. Головка и клюв покрыты тонким слоем ваты. Если немного увлажнить головку, опустив,

---

*) См.: **Аскин Я. Ф.** Проблема времени. М., 1966.

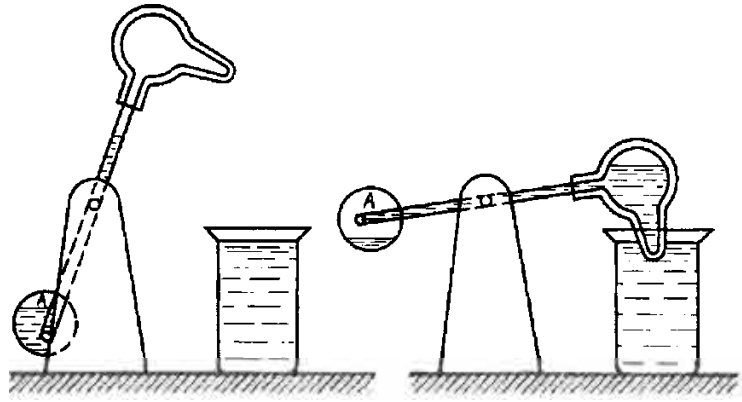

Рис. 13.

например, клюв в стаканчик с водой, то птичка после этого будет сама непрерывно «пить» воду из стаканчика. Объяснить такое «поведение» птички.

3.5. Дифференциальное выражение элемента теплоты δQ голономно только для термически однородных систем. Показать, что для термически неоднородных систем δQ неголономно.

3.6. Доказать теорему Гиббса об энтропии смеси идеальных газов, используя закон Дальтона.

3.7. Показать, что разность температур между 10^{-3} и 10^{-5} К эквивалентна разности температур между 3 и 300 К, т. е. равные температурные интервалы ΔT по шкале Кельвина не эквивалентны.

3.8. Термическое и калорическое уравнения состояния идеального электронного газа связаны соотношением $pV = {}^2/_3 U$. Найти для этого газа уравнение адиабаты в переменных p, V и T, V.

3.9. Коэффициент объемного расширения α воды при 4 °С изменяет знак, будучи при $0°\,C < t < 4\,°C$ величиной отрицательной. Показать, что в этом интервале температур вода при адиабатном сжатии охлаждается, а не нагревается, как другие жидкости и все газы.

3.10. Пользуясь основным уравнением термодинамики, установить правило Максвелла: на диаграмме V, p площади, образующиеся при пересечении изотермы Ван-дер-Ваальса экспериментальной прямой изотермой — изобарой ae (рис. 14), соответствующей равновесию жидкость — пар, одинаковы.

3.11. Вычислить энтропию газа Ван-дер-Ваальса и найти уравнение его адиабаты.

3.12. Вычислить разность $C_p - C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса.

3.13. Показать, что внутренняя энергия вещества с уравнением состояния в форме $p = Tf(V)$ не зависит от объема.

3.14. Установить, что внутренняя энергия идеального парамагнетика зависит только от температуры.

3.15. Вычислить разность $C_E - C_\lambda$ между теплоемкостями при постоянном напряжении и постоянной деформации для твердого упругого стержня.

3.16. Вычислить разность $C_f - C_l$ между теплоемкостями при постоянном натяжении и постоянной длине резинового жгута, термическое уравнение состояния которого имеет вид $f = CT[l/l_0 - (l_0/l)^2]$, где f — натяжение, $C = \text{const} > 0$, l — длина. Показать, что внутренняя энергия такой резины зависит только от температуры и что при растяжении она нагревается.

3.17. Вычислить разность $C_E - C_D$ между теплоемкостями диэлектрика при постоянной напряженности E поля и при постоянном смещении D.

3.18. Показать, что для веществ, у которых давление является линейной функцией температуры T, теплоемкость C_V не зависит от объема.

3.19. В комнату с улицы вносится холодное тело. Показать, что при этом внутренняя энергия тела увеличивается за счет энергии наружного, а не комнатного воздуха и что при отоплении внутренняя энергия и энтропия комнатного воздуха уменьшаются.

3.20. Показать, что цикл Карно обладает наибольшим к. п. д. по сравнению со всеми другими циклами в тех же температурных пределах.

3.21. Вычислить к. п. д. воздушной машины, работающей по циклу Стирлинга, состоящему из двух изотерм $T=T_1$ и $T=T_2$, двух изохор $V=V_1$ и $V=V_2$, и сравнить его с к. п. д. машины, работающей по циклу Карно с теми же температурами T_1 и T_2.

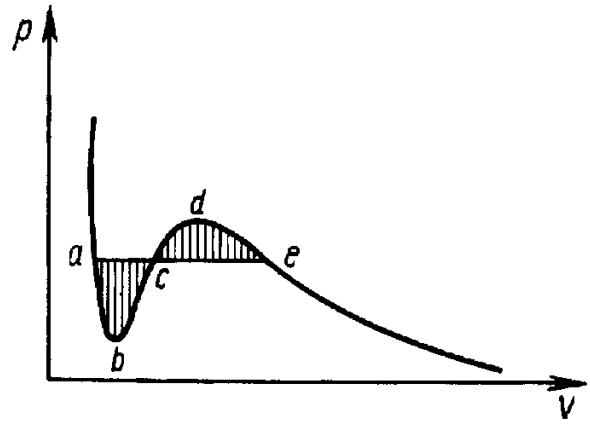

Рис. 14.

3.22. Рассмотрим цикл Карно с водой в качестве рабочего вещества. Температуры теплоотдатчика и теплоприемника равны соответственно 6 и 2 °С: при 6 °С вода изотермически расширяется, а при 2 °С — изотермически сжимается. Вследствие аномального поведения воды при $t<4$ °С при обеих температурах будет подводиться теплота и полностью превращаться в работу, что находится в противоречии со вторым началом. Как разрешить это противоречие?

3.23. Вычислить к. п. д. цикла Ленуара, состоящего из изохорного *1—2*, адиабатного *2—3* и изобарного *3—1* процессов (рис. 15). Параметром цикла является степень повышения давления $\delta=p_2/p_1$.

3.24. Найти к. п. д. двигателя внутреннего сгорания, работающего по циклу Отто, в котором сжатие и расширение горючей смеси производятся адиабатно, а ее горение происходит при постоянном объеме (рис. 16). Параметром цикла является степень сжатия $\varepsilon=V_1/V_2$.

3.25. Найти к. п. д. двигателя внутреннего сгорания, работающего по циклу Дизеля, диаграмма которого изображена на рис. 17: *1—2* — адиабатное сжатие атмосферного воздуха, *2—3* — изобарное расширение (впрыскивание горючей смеси и ее сгорание), *3—4* — адиабатное расширение, *4—1* — изохорное охлаждение. Параметрами цикла являются степень сжатия $\varepsilon=V_1/V_2$ и степень предварительного расширения $\rho=V_3/V_2$.

3.26. Процесс диффузии различных газов необратим. Как можно осуществить смешение газов обратимо? Чему равна энтропия смеси различных идеальных газов?

3.27. Сосуд с идеальным газом разделен перегородкой на две равные части, в каждой из которых в объеме V содержится по молю газа при температуре T. Энтропия газа в любой из частей равна $S=C_V\ln T+R\ln V+S_0$, а энтропия

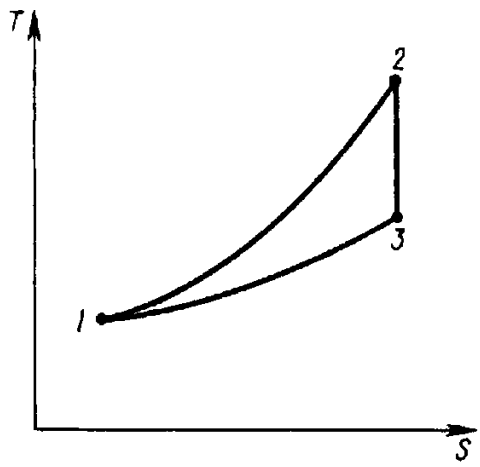

Рис. 15.

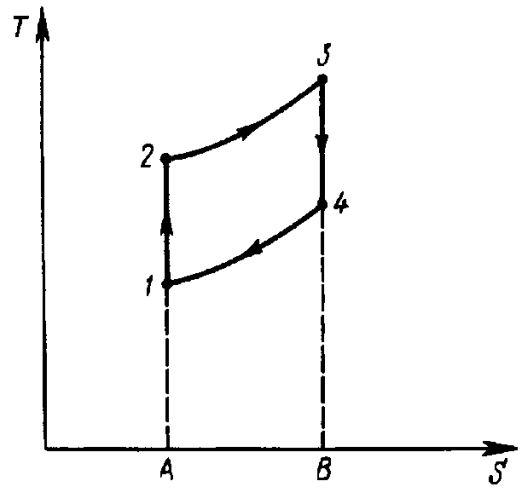

Рис. 16.

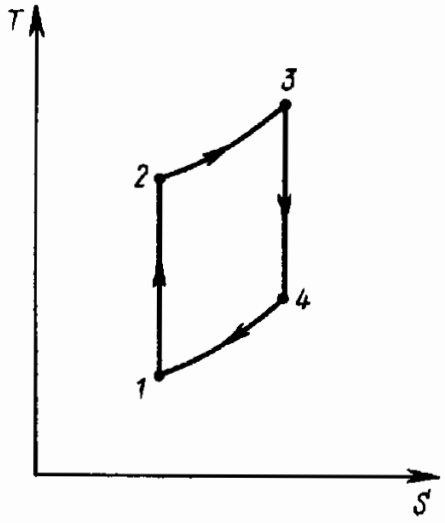

Рис. 17.

всего газа равна сумме этих энтропий обеих частей сосуда: $S_I = 2S = 2C_V \ln T + 2R \ln V + 2S_0$. После удаления перегородки обе порции газа, находящиеся при равных температурах и давлении, смешиваются друг с другом и весь газ будет занимать объем $2V$. Энтропия газа после смешения равна $S_{II} = 2C_V \ln T + 2R \ln 2V + 2S_0$. Изменение энтропии при смешении будет $\Delta S = S_{II} - S_I = 2R \ln 2$. С другой стороны, так как при снятии перегородки в системе с двумя порциями одного и того же газа никакого термодинамического процесса не происходит, то ее энтропия при этом не должна изменяться. Объяснить, в чем состоит ошибка такого рассуждения, приведшего к $\Delta S \neq 0$.

3.28. Сосуд с идеальным газом разделен перегородкой на две равные части, в каждой из которых в объеме V содержится по ν молей газа. Показать, что после снятия перегородки энтропия системы равна сумме энтропий смешивающихся частей газа, каждая из которых в отдельности занимает объем всей системы, минус $2\nu R \ln 2$.

3.29. Найти энтропию ΔS смешения при диффузии двух порций A и B одного и того же газа, имеющих до смешения одинаковые объемы V и температуру T, но разные давления (т. е. разное число частиц N_1 и N_2). Определить область изменения ΔS при изменении N_1 и N_2, но сохранении общего числа частиц $N_1 + N_2 = 2N$.

3.30. Найти энтропию смешения ΔS газов A и B, каждый из которых представляет собой смесь из N частиц идеальных газов C и D, причем газ A содержит Nx_1 частиц C и Nx_2 частиц D, а газ $B - Ny_1$ частиц C и Ny_2 частиц D $(x_1 + x_2 = y_1 + y_2 = 1)$. Определить область изменения ΔS при изменении состава газов A и B с сохранением числа N частиц в каждом газе.

3.31. 3 м^3 NO диффундируют в 3 м^3 SO_2 под постоянным общим давлением 2020 ГПа и температуре 0° С. Вычислить изменение энтропии.

3.32. Вычислить изменение энтропии ΔS при смешении двух равных масс одного и того же идеального газа, находящихся первоначально: а) при одинаковом давлении p и различных температурах T_1 и T_2; б) при одинаковой температуре T и различных давлениях p_1 и p_2. Определить область изменения ΔS в обоих случаях

3.33. На примере внутренней энергии и энтальпии идеального газа показать, что в отличие от энтропии изменение этих аддитивных функций состояния при смешении газов не испытывает скачка при переходе от смеси разных газов к смеси одинаковых газов.

3.34. Рассмотреть изменение плотности газа при его изотермическом смешении с различными газами и на этой основе разъяснить парадокс Гиббса и парадокс Эйнштейна, используя выражения для энтропии и внутренней энергии слабо вырожденного идеального газа из N атомов в объеме V при температуре T:

$$S = kN\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{\delta}{32}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right], \quad U = \frac{3}{2}NkT\left[1 + \frac{\delta}{16}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right],$$

где k — постоянная Больцмана, m — масса атомов, h — постоянная Планка, $\delta = -1$ для Бозе-газа и $\delta = 1$ для Ферми-газа.

3.35. Внутренняя энергия слабо вырожденного газа из N атомов в объеме V при температуре T равна

$$U=\frac{3}{2}NkT\left[1+\frac{\delta}{16}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right],$$

где k — постоянная Больцмана, m — масса атомов, h — постоянная Планка, $\delta=-1$ для Бозе-газа и $\delta=1$ для Ферми-газа. Найти изменение температуры при переходе от адиабатного смешения сколь угодно близких вырожденных газов к смешению тождественных газов.

3.36. Моль идеального газа, занимая объем V_1, адиабатно расширяется в вакууме до объема V_2. Вычислить изменение энтропии.

3.37. По второму началу работа при равновесном изотермическом круговом процессе равна нулю. Показать, что при использовании неравновесных процессов возможен круговой процесс с отличной от нуля работой при одном термостате.

3.38. При кратковременном тепловом контакте двух тел количество теплоты $Q>0$ перешло от первого тела с температурой T_1 ко второму телу с температурой T_2. Вычислить изменение энтропии этой системы тел. Можно ли считать, что изменение энтропии первого тела равно $\Delta S_1=-Q/T_1$, второго тела $\Delta S_2=Q/T_2$, а изменение энтропии всей системы при тепловом контакте $\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=Q(1/T_2-1/T_1)$?

3.39. Система адиабатно расширяется первый раз квазистатически, а второй раз нестатически. Если убыль внутренней энергии в обоих случаях одна и та же, то по первому началу $\delta W=\delta W_{\text{нр}}$. Как это согласовать со вторым началом, согласно которому $\delta W>\delta W_{\text{нр}}$?

3.40. Предполагая, что между энтропией S и вероятностью W состояния системы существует некоторая функциональная зависимость (принцип Больцмана), и используя общие свойства энтропии и вероятности, установить соотношение Больцмана $S=k\ln W$

3.41. Два тела с температурами 27 и 28 °С приведены в соприкосновение. За некоторое время от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой перешло количество теплоты, равное 10^{-7} Дж. Определить, во сколько раз вследствие этого перехода изменится вероятность состояния данных тел. Чему равна вероятность обратного перехода? Как изменится результат для перехода количества теплоты, равного $1{,}2\cdot10^{-16}$ Дж?

3.42. При нахождении к. п. д. $\eta=(Q_1-Q_2)/Q_1$ цикла, состоящего из двух изобар и двух адиабат (рис. 18), используя в качестве рабочего вещества идеальный газ при максимальном давлении, в два раза превышающем минимальное, количества теплоты Q_1 и Q_2 вычислялись как выражения для работы $Q_1=2p(V_2-V_1)$, $Q_2=p(V_3-V_4)$, что совершенно неверно. Между тем так как к. п. д. цикла оказывается верным. Вычислить η и объяснить описанный в задаче результат.

3.43. В XIX в. были построены две великие эволюционные теории. Первая из них — второе начало термодинамики — определяет эволюцию вещества в изолированной системе к наиболее вероятному равновесному состоянию с максимальной энтропией, т. е. с наибольшей неупорядоченностью. Вторая теория — теория биологической эволюции Дарвина — определяет эволюцию живых систем от наименее совершенных микроорганизмов до высокоорганизованной структуры человеческого организма с его мыслящим мозгом. Можно ли на основании этих теорий сделать вывод о неподчинении живой природы второму началу термодинамики?

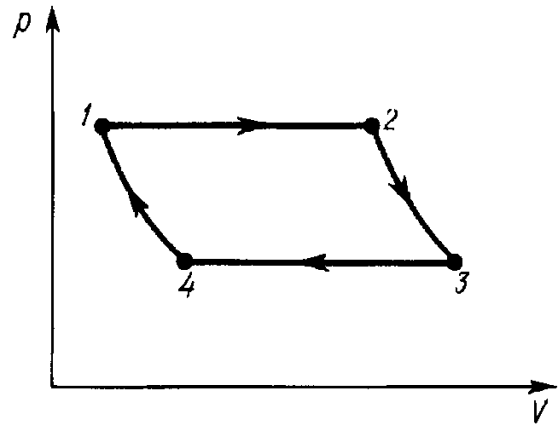

Рис. 18.

3.44. В объеме $2V$ в темноте находятся два моля смеси — по молю H_2 и Cl_2. Реакция $H_2+Cl_2=2HCl$ осуществляется двумя путями:

а) при постоянной температуре T с помощью света вызывается реакция, в результате которой выделяется теплота q и энтропия уменьшается на q/T;

б) в темноте смесь разделяется перегородкой на две равные части и в одной из них с помощью света вызывается реакция, в результате которой энтропия уменьшается на $q/(2T)$; затем в темноте убирается перегородка — энтропия возрастет на $2R\ln 2$; далее с помощью света снова вызывается реакция, и так как в данном случае теплота реакции не зависит от объема, энтропия системы уменьшится на $q/(2T)$. В итоге суммарное изменение энтропии на первом пути $\Delta S_1=-q/T$, а на втором пути $\Delta S_2=-q/T+2R\ln 2$, т. е. $\Delta S_2>\Delta S_1$, что противоречит свойству энтропии как однозначной функции состояния. Разъяснить возникшее противоречие.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

*В начале XX в. (1906—1912 гг.) в результате исследований свойств тел при низких температурах Нернстом было установлено третье начало термодинамики, которое после долгих лет обсуждения в настоящее время так же прочно обосновано, как и первые два начала**). *Непосредственной областью применимости третьего начала являются процессы при низких температурах. Однако оно играет существенную роль и в более широком температурном интервале, так как позволяет определять аддитивные постоянные в выражениях для энтропии, которые нельзя вычислить каким-либо другим термодинамическим путем.*

§ 21. ФОРМУЛИРОВКА ТРЕТЬЕГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Открытие третьего начала термодинамики связано с нахождением химического сродства — величины, характеризующей способность различных веществ химически реагировать друг с другом. Эта величина определяется работой W химических сил при реакции.

Первое и второе начала термодинамики позволяют вычислить химическое сродство W только с точностью до некоторой неопределенной функции $I(T)$ (см. § 48). Чтобы определить эту функцию, нужны в дополнение к обоим началам термодинамики новые опытные данные о свойствах тел. Поэтому Нернстом были предприняты широкие экспериментальные исследования поведения веществ при низкой температуре. В результате этих исследований и было сформулировано *третье начало термодинамики: по мере приближения температуры к* 0 К *энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе* ($T=0$ К) *принимает одну и ту же для всех систем универсальную постоянную величину, которую можно принять равной нулю.*

Общность этого утверждения состоит в том, что, во-первых, оно относится к любой равновесной системе и, во-вторых, что

---

*) Вопрос об удовлетворительном статистическом обосновании третьего начала является, однако, до сих пор открытым, а получившее широкое распространение обоснование этого закона на основе невырожденности основного уровня системы недостаточно.

при $T \to 0$ К энтропия не зависит от значения любого параметра системы. Таким образом, по третьему началу,

$$\lim_{T \to 0\ \mathrm{K}} \left[S(T, x_2) - S(T, x_1)\right] = 0, \tag{4.1}$$

или

$$\lim_{T \to 0\ \mathrm{K}} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = 0, \tag{4.2}$$

где x — любой термодинамический параметр (a_i или A_i)*).

Предельное значение энтропии, поскольку оно одно и то же для всех систем, не имеет какого-либо физического смысла и поэтому полагается равным нулю. Как показывает статистическое рассмотрение этого вопроса, энтропия по своему существу определена с точностью до произвольной постоянной (подобно, например, электростатическому потенциалу системы зарядов в какой-либо точке поля). Таким образом, нет смысла вводить некую «абсолютную энтропию», как это делал Планк и некоторые другие ученые.

Постоянство энтропии ($S \to 0$) при $T \to 0$ К, согласно (4.1), означает, что изотермический процесс $T = 0$ К является одновременно и изоэнтропийным, а следовательно, и адиабатным**). Таким образом, по третьему началу, нулевая изотерма совпадает с нулевой изоэнтропой и адиабатой.

Существует ряд веществ (некоторые сплавы, глицерин, CO, NO и др.), для которых ΔS при $T \to 0$ К стремится к отличной от нуля величине.

Как показал тщательный анализ, это кажущееся противоречие с третьим началом связано с «замораживанием» некоторых веществ в метастабильных или неравновесных состояниях, в которых при низкой температуре эти вещества могут находиться длительное время (несколько дней или недель), прежде чем придут в стабильные равновесные состояния. Когда измерения были проведены с большими промежутками времени, то оказалось, что разность энтропий ΔS во всех случаях исчезает при $T \to 0$ К.

В настоящее время справедливость третьего начала обоснована для всех термодинамически равновесных систем.

---

*) Заметим, что третье начало термодинамики, определяя предел производных $(\partial S/\partial x)_T$ при $T \to 0$ К, не определяет предела производных $(\partial S/\partial T)_x$ при $T \to 0$ К: для большинства тел $\lim\limits_{T \to 0\ \mathrm{K}} (\partial S/\partial T)_x = 0$, для некоторых же тел этот предел отличен от нуля (см. задачу 5.12).

**) Следовательно, на энтропийной диаграмме при $T = 0$ К ось энтропии сливается в точку, поэтому эту ось следует проводить на уровне некоторой температуры выше 0 К.

§ 22. НЕКОТОРЫЕ СЛЕДСТВИЯ ТРЕТЬЕГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Третье начало позволяет сделать заключение о поведении термодинамических величин при $T \to 0$ К. Рассмотрим некоторые из следствий третьего начала.

Недостижимость 0 К. Из третьего начала непосредственно следует недостижимость температуры 0 К.

Действительно, охлаждение системы осуществляется повторением следующих друг за другом процессов адиабатного расширения (при котором понижается температура) и изотермического сжатия (при котором уменьшается энтропия). По третьему началу при изотермических процессах, когда температура приближается к 0 К, энтропия перестает изменяться при сжатии. Поэтому состояние с $S=0$ за конечное число указанных процессов недостижимо, а следовательно, недостижим и 0 К, так как согласно тому же началу состояние с $T=0$ К совпадает с состоянием $S=0$. К температуре 0 К можно лишь асимптотически приближаться.

Это следствие третьего начала по своему содержанию эквивалентно третьему началу, т. е. если третье начало неверно, то можно достичь температуры 0 К, и если можно достичь 0 К, то разность значений энтропий при 0 К должна быть отлична от нуля (см. задачу 4.1). По этой причине третьим началом термодинамики часто называют принцип недостижимости 0 К. Именно так сформулировал это начало Нернст, который не любил понятия энтропии и не употреблял его. Однако формулировка третьего начала в виде закона о поведении энтропии при $T \to 0$ К более удобна, так как непосредственно приводит к математической записи (4.2).

Поведение термических коэффициентов при $T \to 0$ К. Термический коэффициент расширения

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

термический коэффициент давления

$$\gamma = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

как и вообще термодинамические величины $(\partial a/\partial T)_A$ и $(\partial A/\partial T)_a$, должны, по третьему началу, приближаться к нулю при $T \to 0$ К. В самом деле, вычитая из обеих частей основного уравнения термодинамики $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - \sum_i A_i \mathrm{d}a_i$ дифференциал $\mathrm{d}(TS)$, получаем

$$\mathrm{d}(U - TS) = -S\,\mathrm{d}T - \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i, \qquad \textbf{(4.3)}$$

и так как $d(U-TS)$ — полный дифференциал, то $(\partial S/\partial a_i)_T = (\partial A_i/\partial T)_{a_i}$.

По третьему началу (4.2), при $T \to 0$ К энтропия перестает зависеть от параметров состояния, т. е. $\lim\limits_{T\to 0\text{ К}} \left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_T = 0$, поэтому

$$\lim_{T\to 0\text{ К}} \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_i} = 0. \qquad \textbf{(4.4)}$$

Если к обеим частям уравнения (4.3) прибавить дифференциал $d\sum\limits_i A_i a_i$, то

$$d\left(U - TS + \sum_i A_i a_i\right) = -S\,dT + \sum_i a_i\,dA_i,$$

откуда $-\left(\frac{\partial S}{\partial A_i}\right)_T = \left(\frac{\partial a_i}{\partial T}\right)_{A_i}$ и, согласно уравнению (4.2),

$$\lim_{T\to 0\text{ К}} \left(\frac{\partial a_i}{\partial T}\right)_{A_i} = 0. \qquad \textbf{(4.5)}$$

В частном случае при $a = V$ и $A = p$ из формул (4.4) и (4.5) получаем

$$\lim_{T\to 0\text{ К}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0\text{ К}} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$$

и, следовательно, термические коэффициенты теплового расширения α и давления γ обращаются в нуль при $T \to 0$ К.

Принимая в формуле (4.4) в качестве обобщенных сил A_i поверхностное натяжение σ, э. д. с. гальванического элемента $\mathscr{E}$ и т. д., получаем, что все эти величины при $T \to 0$ К перестают зависеть от температуры и, следовательно, температурный коэффициент поверхностного натяжения $\partial\sigma/\partial T$, температурный коэффициент э. д. с. $\partial\mathscr{E}/\partial T$ и т. д. должны обращаться в нуль при приближении температуры к 0 К. Аналогично, при $a = J$, P и т. д. из формулы (4.5) устанавливаем, что температурный коэффициент намагниченности $(\partial J/\partial T)_H$ и температурный коэффициент поляризованности $(\partial P/\partial T)_E$ обращаются в нуль при $T \to 0$ К.

Эти выводы из третьего начала были подтверждены экспериментально.

Вычисление энтропии и поведение теплоемкостей при $T \to 0$ К. Третье начало термодинамики чрезвычайно упростило вычисление всех термодинамических функций. До установления третьего

начала для вычисления энтропии необходимо было знать температурную зависимость теплоемкости и термическое уравнение состояния.

Согласно же третьему началу, энтропию можно находить, зная лишь зависимость теплоемкости от температуры и не располагая термическим уравнением состояния, которое для конденсированных тел неизвестно. Действительно, из выражений для теплоемкостей

$$C_V = T(\partial S/\partial T)_V, \quad C_p = T(\partial S/\partial T)_p$$

по третьему началу интегрированием получаем

$$S(V, T) = \int_0^T \frac{C_V}{T} \mathrm{d}T, \quad S(p, T) = \int_0^T \frac{C_p}{T} \mathrm{d}T. \tag{4.6}$$

Таким образом, задача вычисления энтропии сводится к определению лишь температурной зависимости теплоемкости. Этим объясняется, что «проблема теплоемкости», решением которой занимались Эйнштейн, Дебай, Борн, Крамерс и др., заняла такое важное место в физике начала XX в.

По третьему началу, энтропия при $T=0$ К, как и при любой другой температуре, конечна, поэтому интегралы в формулах (4.6) должны быть сходящимися. Это выполняется, если подынтегральные функции C_V/T и C_p/T на нижнем пределе при $T \to 0$ К возрастают медленнее, чем $1/T$: $C_V/T = C/T^{\alpha}$ ($C = \mathrm{const}$, $\alpha < 1$), поэтому

$$C_V = CT^{1-\alpha} = CT^{n} \quad (n = 1 - \alpha > 0). \tag{4.7}$$

Тогда $C_V \to 0$, $C_p \to 0$ при $T \to 0$ К.

Это следствие третьего начала в отличие от вывода о недостижимости 0 К не эквивалентно во всей полноте самому третьему началу, так как оно получается лишь из допущения о конечности энтропии в пределе $T=0$ К и не исключает при этой температуре зависимости энтропии от параметров состояния, не имеющей места по третьему началу*). Согласно формуле

---

*) Вывод о стремлении теплоемкостей к нулю при $T \to 0$ можно получить и из первых двух начал термодинамики, если считать, что вытекающее из этих законов условие устойчивости $T/C_V > 0$ сохраняется и при $T=0$ К. Однако это не означает, что третье начало следует из первого и второго начал, поскольку рассматриваемый вывод не эквивалентен по своему содержанию третьему началу.

(4.7), производная $(\partial S/\partial T)_V$ при $T \to 0$ К изменяется по закону

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C}{T^{\alpha}} \tag{4.8}$$

и в пределе равна или нулю (если $\alpha < 0$), или постоянной величине (если $\alpha = 0$), или бесконечности (если $0 < \alpha < 1$). Таким образом, третье начало, как уже отмечалось, не определяет предела производных вида $(\partial S/\partial T)_x$ при $T = 0$ К.

Вырождение идеального газа. Выражение для энтропии моля идеального газа

$$S = C_V \ln T + R \ln(V/N) + S_0,$$

полученное при использовании уравнения Клапейрона — Менделеева $pV = RT$ и положения о независимости теплоемкости C_V одноатомного газа от температуры, противоречит третьему началу в двух отношениях: во-первых, изменение энтропии

$$(\Delta S)_T = R \ln(V_2/V_1)$$

при изотермическом процессе, когда $T = 0$ К, не равно нулю и, во-вторых, при $T \to 0$ К энтропия стремится не к постоянной величине, а к $-\infty$. Это указывает на то, что при низкой температуре идеальный газ должен вести себя не по уравнению Клапейрона — Менделеева и закону $C_V = \text{const}$, а иначе. Такое отклонение идеального газа от классических газовых законов (получаемых из классической статистики) называется *вырождением*.

Третье начало, следовательно, предсказывает вырождение идеальных газов при низкой температуре. Как показало развитие квантовой статистики, такое вырождение действительно имеет место. Оно указывает на недостаточность классической механики и основанной на ней классической статистики в области низких температур. Квантовая статистика показывает, что третье начало термодинамики является макроскопическим проявлением квантовых свойств реальных систем при низких температурах.

Вычисление энтропийной и химической постоянных идеального газа. Второе начало, как известно, оставляет открытым вопрос о явном виде энтропийной и химической постоянных идеального газа, знание которых необходимо при рассмотрении равновесия в различных системах (химические реакции, испарение, тепловая ионизация и др.). Третье начало может быть косвенно использовано для решения этой задачи, хотя классический идеальный газ и не удовлетворяет третьему началу.

Идея вычисления энтропийной постоянной идеального газа с помощью третьего начала состоит в том, что рассматривается условие равновесия газа и твердого тела одного и того же вещества (равенство химических потенциалов вещества в обеих

фазах), в которое входят выражения энтропии как газа, так и твердого тела. Энтропия твердого тела определяется на основе третьего начала по формуле (4.6), а энтропия идеального газа вычисляется по формуле (3.38), и таким образом из условия фазового равновесия определяют энтропийную постоянную газа. Энтропийная постоянная S_0 связана с химической постоянной i газа. Эти постоянные можно вычислить методами статистической физики. Для одноатомного газа они равны:

$$S_0 = k\left(\frac{5}{2} + \frac{3}{2}\ln k + i\right), \quad i = \ln\left[g\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}\right], \tag{4.9}$$

где k — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; m — масса атомов газа; g — статистический вес нормального состояния атома, зависящий от его орбитального момента L и спина s (для инертных газов $L = s = 0$ и $g = 1$). Таким образом, энтропия моля идеального газа равна

$$S = C_V \ln T + R \ln \frac{V}{N} + R \ln \frac{g(2\pi mk)^{3/2} e^{5/2}}{h^3} = kN_A \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V e^{5/2}}{Nh^3}, \tag{4.10}$$

где $C_V = {}^3/_2 R = {}^3/_2 kN_A$, $g = 1$.

ЗАДАЧИ

4.1. Доказать эквивалентность следующих формулировок третьего начала: а) при $T \to 0$ К энтропия S любой равновесной системы перестает зависеть от термодинамических параметров, принимая одно и то же для всех систем постоянное значение; б) 0 К недостижим.

4.2. Серое олово при нагревании переходит в белое при $T_0 = 292$ К (и нормальном атмосферном давлении) с поглощением теплоты $\lambda = 2242$ Дж/моль. При $T < T_0$ белое олово менее устойчиво, но существует наряду с серым и поэтому можно измерить зависимость $C_1(T)$ как серого, так и $C_2(T)$ белого олова вплоть до температуры перехода. При этом в результате числового интегрирования получаем:

$$\int_0^{T_0} \frac{C_1(T)}{T} dT = 44{,}12 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$\int_0^{T_0} \frac{C_2(T)}{T} dT = 51{,}54 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Показать, что приведенные экспериментальные данные дают хорошее подтверждение третьего начала.

4.3. Показать, что по третьему началу термодинамики закон Кюри для парамагнетиков ($\chi = C/T$) несправедлив для очень низких температур.

4.4. Давление p и внутренняя энергия U идеального электронного газа, занимающего объем V, связаны соотношением $pV = {}^2/_3 U$. Пользуясь этим, найти зависимость «нулевой энергии» электронного газа от концентрации электронов.

4.5. Исходя из основного уравнения термодинамики, найти выражение для изменения температуры при изменении давления в адиабатном процессе и, пользуясь третьим началом, показать, что изменение давления p, необходимое для изменения температуры на конечную величину, должно неограниченно возрастать при $T \to 0$ К.

4.6. Два сосуда, соединенные капилляром, наполнены He-II. Если создать в сосудах разность температур $\Delta T = T_2 - T_1$, то это вызовет в них разность давлений (уровней) $\Delta p = p_2 - p_1$. Объяснить это явление и установить связь между ΔT и Δp, основываясь на том, что He-II представляет собой как бы смесь двух жидкостей: одной «сверхтекучей», не обладающей вязкостью и энтропией и поэтому имеющей, по третьему началу, температуру $T = 0$ К, и другой «нормальной», ведущей себя как обычная жидкость.

4.7. Статистическое обоснование третьего начала обычно связывают с невырожденностью основного состояния: при 0 К тело находится в одном определенном состоянии. Термодинамическая вероятность W этого состояния равна единице, и так как энтропия $S = k \ln W$, то при $T = 0$ К энтропия $S = 0$. Почему такое обоснование третьего начала не является достаточным и правильным?

ГЛАВА ПЯТАЯ

МЕТОДЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамическое исследование физических явлений основывается на использовании начал термодинамики. Само применение начал термодинамики для решения физических задач осуществляется двумя способами. В соответствии с этим различают два метода термодинамики: метод циклов (круговых процессов) и метод термодинамических потенциалов (или метод характеристических функций).

§ 23. МЕТОД ЦИКЛОВ

Метод циклов заключается в том, что для установления определенной закономерности того или иного явления рассматривается подходящим образом подобранный обратимый цикл и к этому циклу применяются уравнения первого и второго начал термодинамики:

$$\oint \delta Q = W, \tag{5.1}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \tag{5.2}$$

С помощью уравнений (5.1) и (5.2) удается вскрыть искомую закономерность, если выбранный цикл таков, что имеется возможность вычисления необходимых величин, входящих в эти уравнения для всех элементов цикла. В большинстве случаев изучаемую систему мысленно заставляют совершить цикл Карно. Тогда уравнение (5.2) используется в виде первой теоремы Карно о независимости к.п.д. этого цикла от природы рабочего вещества. Поэтому полученное с помощью уравнения (5.1) выражение для к.п.д. цикла в данной конкретной задаче приравнивают отношению $(T_1 - T_2)/T_1$ и из полученного равенства определяют необходимую зависимость.

Найдем *методом круговых процессов* закон изменения поверхностного натяжения с температурой. Для этого осуществим цикл Карно с жидкой пленкой в проволочной рамке. Изобразим этот цикл на плоскости с координатными осями Σ, σ (Σ — поверхность пленки, σ — поверхностное натяжение; рис. 19). Пусть вначале поверхность пленки равна Σ_1, натяжение σ (точка *1*). Растянем пленку изотермически до состояния *2*. Поверхностное натяжение при этом не изменится, но так как увеличение

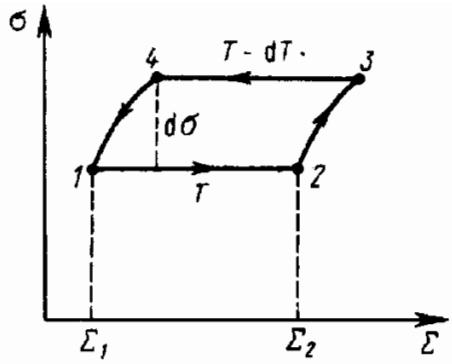

Рис. 19.

поверхности пленки связано с охлаждением, то, для того чтобы процесс шел изотермически, на участке *1—2* пленке сообщается теплота Q_1 при температуре T. Растянем пленку адиабатно до состояния *3*, при этом ее температура понизится на dT, а поверхностное натяжение увеличится на $d\sigma$. Затем дадим пленке возможность сначала изотермически сжаться до состояния *4* (при этом придется отнять у нее количество теплоты Q_2); а потом еще адиабатно сжаться до состояния *1*.

Работа W, совершенная пленкой за цикл, равна Q_1-Q_2 и отрицательна (производится над пленкой). На диаграмме Σ, σ эта работа равна площади цикла при обходе цикла против часовой стрелки: $W=-(\Sigma_1-\Sigma_2)\,d\sigma$ (изменение σ при элементарном адиабатном процессе равно $d\sigma$ при некотором Σ). По определению, к.п.д. цикла $\eta=\frac{W}{Q_1}=-\frac{(\Sigma_2-\Sigma_1)\,d\sigma}{Q_1}$, а так как пленка совершила цикл Карно, то $\eta=\frac{T-(T-dT)}{T}=\frac{dT}{T}$. Приравнивая последние два выражения, получаем $\frac{-(\Sigma_2-\Sigma_1)\,d\sigma}{Q_1}=\frac{dT}{T}$, откуда

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_\Sigma=-\frac{Q_1}{\Sigma_2-\Sigma_1}\,\frac{1}{T}.$$

Но $Q_1/(\Sigma_2-\Sigma_1)=r$ — теплота изотермического образования единицы поверхности пленки, поэтому

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_\Sigma=-\frac{r}{T}, \qquad \textbf{(5.3)}$$

т. е. поверхностное натяжение с повышением температуры уменьшается и быстрота этого уменьшения обратно пропорциональна термодинамической температуре.

Подобным образом можно найти также зависимость давления насыщенного пара от температуры, зависимость электродвижущей силы элемента от температуры и т. д. (см. задачи 5.1, 5.2).

Разобранный пример показывает, как в методе круговых процессов используются основные законы термодинамики и устанавливаются искомые закономерности.

Метод циклов является одним из первых термодинамических исследований. Карно, Клаузиус, Нернст использовали только этот метод.

Метод круговых процессов, с одной стороны, может быть принципиально применен для решения любой задачи, а с другой

стороны, он имеет тот большой недостаток, что для установления той или иной закономерности всякий раз приходится ad hoc подбирать подходящий цикл: успех решения задачи зависит от выбора необходимого цикла, сам же выбор ничем не определяется. Как уже было сказано, чаще всего используется цикл Карно.

В настоящее время почти во всех случаях термодинамического исследования применяется метод термодинамических потенциалов.

§ 24. МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Метод термодинамических потенциалов, или *метод характеристических функций*, был развит Гиббсом. Исходным в этом методе является основное уравнение термодинамики

$$T\mathrm{d}S=\mathrm{d}U+\sum A_i\,\mathrm{d}a_i, \tag{5.4}$$

которое, как мы покажем, позволяет для системы в различных условиях ввести соответствующие функции состояния, называемые *термодинамическими потенциалами*. Изменение этих функций при изменении состояния системы является полным дифференциалом. Метод потенциалов состоит в использовании свойства полного дифференциала введенных термодинамических функций, что позволяет получить уравнения, необходимые для анализа того или иного явления.

Рассмотрим вначале простые системы. В этом случае для равновесных процессов основное уравнение термодинамики имеет вид $T\mathrm{d}S=\mathrm{d}U+A\mathrm{d}a$ или, если $A=p$, $a=V$,

$$T\mathrm{d}S=\mathrm{d}U+p\,\mathrm{d}V. \tag{5.5}$$

Это уравнение связывает пять функций состояния: T, S, U, p и V. Само же состояние простой системы определяется двумя параметрами. Поэтому, выбирая из пяти названных величин две в качестве независимых переменных, мы получаем, что основное уравнение содержит еще три неизвестные функции. Для их определения необходимо к выражению (5.5) добавить еще два уравнения, которыми могут быть термическое и калорическое уравнения состояния

$$p=p(V,\ T), \tag{5.6}$$

$$U=U(V,\ T), \tag{5.7}$$

если в качестве независимых параметров выбраны V и T.

Хотя второе начало и устанавливает связь между функциями p и U в виде

$$T(\partial p/\partial T)_V=(\partial U/\partial V)_T+p, \tag{5.8}$$

это, однако, не исключает необходимости добавления к выражению (5.5) все же двух уравнений для определения трех неизвестных функций, поскольку связь (5.8) является дифференциальной и позволяет по одной из функций определить другую, искомую функцию в ее зависимости лишь от одного аргумента с точностью до произвольной функции от другого аргумента. Поэтому благодаря

формуле (5.8) для определения трех неизвестных функций в выражении (5.5) к нему нужно добавить термическое уравнение (5.6) и калорическое уравнение не в виде (5.7), а лишь как функцию температуры T [знание зависимости U от объема V благодаря формуле (5.8) не нужно]. Таким образом, несмотря на формулу (5.8), к выражению (5.5) нужно добавить все же два уравнения $p=p(V, T)$ и $U=U(T)$, а не одно.

Однако при некоторых других независимых переменных основное уравнение термодинамики (5.5) позволяет найти все три неизвестные функции, если к нему добавить не два, а лишь одно уравнение. В самом деле:

1. Если независимыми переменными являются S и V [входящие в уравнение (5.5) под знаком дифференциала], то для определения других трех переменных с помощью уравнения (5.5) дополнительно нужно знать лишь одно уравнение для энергии U как функции этих переменных:

$$U=U(S, V). \tag{5.9}$$

Действительно, зная выражение (5.9), можно с помощью уравнения (5.5), которое мы запишем в виде

$$dU=T\,\mathrm{d}S-p\,\mathrm{d}V, \tag{5.10}$$

простым дифференцированием определить обе другие термические переменные:

$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad p=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \tag{5.11}$$

Если взять вторые производные от $U(S, V)$, то $(\partial^2 U/\partial S^2)_V = (\partial T/\partial S)_V = T/C_V$, откуда

$$C_V=\frac{T}{(\partial^2 U/\partial S^2)}=\frac{(\partial U/\partial S)_V}{(\partial^2 U/\partial S^2)_V},$$

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

Учитывая, что $\mathrm{d}U$ — полный дифференциал, можно, даже не зная явного вида функции $U(V, S)$, приравнивая смешанные производные $\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}=\frac{\partial^2 U}{\partial V\partial S}$, получить уравнение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \tag{5.12}$$

которое связывает два свойства системы — изменение температуры при ее адиабатном расширении и изменение давления при изохорном сообщении теплоты системе. Установление таких связей и составляет содержание метода термодинамических потенциалов.

Уравнение (5.12) можно записать в виде

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)}=\frac{\partial(p, V)}{\partial(V, S)}, \tag{5.13}$$

откуда, если

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)}\neq 0, \tag{5.14}$$

получаем равенство единице якобиана преобразования при переходе от p, V- к T, S-переменным:

$$\frac{\partial(p, V)}{\partial(T, S)}=1. \tag{5.15}$$

Если в каком-либо состоянии производная $(\partial T/\partial V)_S$ обращается в нуль, якобиан преобразования (5.15) в этом состоянии не определен, но может быть доопределен предельным значением, равным также единице.

Таким образом, внутренняя энергия U в переменных S и V является *характеристической функцией*, поскольку в этом случае другие переменные (T и p) определяются дифференцированием U по S и V. Иначе говоря, производные от $U(S, V)$ по характеристическим переменным выражают все термодинамические свойства системы: первые производные определяют термические свойства, а вторые — калорические.

Внутренняя энергия U в переменных S и V называется также *термодинамическим потенциалом*, поскольку давление

$$p=-(\partial U/\partial V)_S$$

выражается через нее так же, как сила через потенциальную энергию V в механике ($F_x=-\partial V/\partial x$, $F_y=-\partial V/\partial y$, $F_z=-\partial V/\partial z$).

Следует отметить, что функция $U=U(S, V)$ в качестве термодинамического потенциала с практической точки зрения неудобна тем, что одна из ее независимых переменных — энтропия S — непосредственно, подобно величинам V, p, T, не может быть измерена.

2. Если независимыми переменными являются не S и V, а какие-либо другие величины простой системы, то энергия U от этих других переменных не является характеристической функцией или потенциалом. Однако оказывается, что и при некоторых других независимых переменных также можно вместо двух уравнений $p=p(V, T)$ и $U=U(V, T)$ выбрать одну функцию от этих переменных, которая при этом будет характеристической функцией, подобно U в переменных S и V.

Действительно, если независимыми переменными простой системы являются T и V, то, преобразуя уравнение (5.5) так*), чтобы в него входили дифференциалы dT и dV [вычитая из обеих частей уравнения (5.5) дифференциал $d(TS)$], получаем

---

*) Такое преобразование дифференциальной формы называется *преобразованием Лежандра*.

$$-S\,dT = d(U - TS) + p\,dV.$$

Обозначая $U - TS = F$, находим

$$dF = -S\,dT - p\,dV, \tag{5.16}$$

откуда

$$S = -(\partial F/\partial T)_V, \quad p = -(\partial F/\partial V)_T. \tag{5.17}$$

Второе из уравнений (5.17) представляет собой термическое уравнение состояния; зная $F = F(V, T)$, можно найти из формулы (5.17) уравнение $p = p(V, T)$.

Вторые производные от функции F позволяют определить калорические величины — теплоемкость C_V и коэффициент сжимаемости β (или изотермический модуль упругости $K_T = 1/\beta$):

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V, \quad \beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{V_0(\partial^2 F/\partial V^2)_T},$$

а также получить уравнение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \tag{5.18}$$

устанавливающее связь между двумя свойствами системы — изменением энтропии при ее изотермическом расширении и изменением давления при изохорном нагревании. Это уравнение можно получить даже не зная явного вида функции $F(V, T)$.

Таким образом, функция F в переменных V и T является *характеристической функцией* или *термодинамическим потенциалом*. Эта функция $F = U - TS$ называется *энергией Гельмгольца* (*свободной энергией*). Как следует из (5.16), при изотермических процессах работа совершается системой не за счет убыли внутренней энергии U (как при адиабатных процессах), а за счет убыли функции F. В самом деле, из формулы (5.13) при $T = \text{const}$ находим

$$p\,dV = -dF.$$

Таким образом, при изотермических процессах свободная энергия $F = U - TS$ играет такую же роль, как и внутренняя энергия при адиабатных процессах. Величина TS называется *связанной энергией*. (Заметим: в то время как в механике энергия системы состоит из кинетической и потенциальной, в термодинамике внутренняя энергия делится на свободную и связанную.)

3. Если независимые переменные выбрать T и p, то *характеристической функцией* будет функция $G(T, p) = U - TS + pV$. Действительно, перейдем в уравнении (5.13) с помощью преобразования Лежандра к переменным T и p, прибавив к обеим частям дифференциал $d(pV)$, тогда $d(F + pV) = -S\,dT + V\,dp$, или

$$dG = -S\,dT + V\,dp, \qquad (5.19)$$

где $G = F + pV = U - TS + pV$.

Из уравнения (5.19) получаем

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T. \qquad (5.20)$$

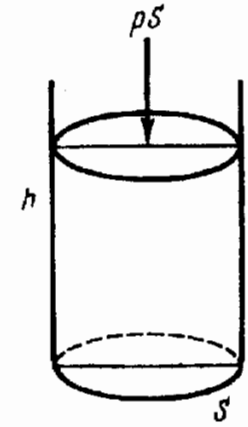

Рис. 20.

Второе из уравнений (5.20) позволяет найти термическое уравнение состояния. Таким образом, функция $G(T, p) = U - TS + pV$ является характеристической функцией в переменных T и p и называется *энергией Гиббса* (*термодинамический потенциал Гиббса*).

Вторые производные от $G(T, p)$ дают теплоемкость

$$C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p,$$

коэффициент сжимаемости

$$\beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$$

и уравнение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \qquad (5.21)$$

связывающее два соответствующих свойства системы, которое можно получить даже не зная явного вида функции $G(T, p)$. Так же как убыль энергии Гельмгольца при изотермических процессах равна работе системы, убыль энергии Гиббса при изотермических процессах равна работе при адиабатных процессах *расширенной системы*, состоящей, например в случае газа в закрытом цилиндре, из газа и поршня с грузом. Энергия такой системы (рис. 20) равна внутренней энергии U газа и потенциальной энергии $psh = pV$ поршня с грузом: $E = U + pV$, откуда

$$dE = dU + p\,dV + V\,dp = T\,dS + V\,dp.$$

При адиабатных процессах убыль энергии системы равна ее работе, поэтому $-(dE)_S = -V\,dp$ и, следовательно, работа расширенной системы равна*)

$$\delta W_{\text{расш}} = -V\,dp. \qquad (5.22)$$

Из формулы (5.19) видно, что при изотермических процессах $-(dG)_T = -V\,dp$. Тогда, учитывая соотношение (5.22), получаем

*) Из выражения (5.22) видно, что внутренний параметр изучаемой системы (газа) — давление p — является внешним параметром расширенной системы. *Расширенная система* — это имеющая механический контакт с внешними телами изучаемая система совместно с этими внешними телами, над которыми изучаемая система может совершать работу.

$$-(\mathrm{d}G)_T=\delta W_{\text{расш}}. \qquad (5.23)$$

Если на систему кроме механических сил действуют и другие, немеханические силы (электрические, магнитные и т. д.), то можно установить и другой физический смысл изменения энергии Гиббса G. В самом деле, пусть на систему кроме силы давления действуют еще немеханические силы, тогда

$$T\mathrm{d}S=\mathrm{d}U+p\,\mathrm{d}V+\delta W_{\text{нм}}.$$

С помощью преобразования Лежандра [прибавляя к обеим частям выражения (5.23) дифференциал $\mathrm{d}(-TS+pV)$] переходим от дифференциалов $\mathrm{d}S$ и $\mathrm{d}V$ к дифференциалам независимых переменных T и p. Тогда

$$-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p=\mathrm{d}(U-TS+pV)+\delta W_{\text{нм}},$$

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p-\delta W_{\text{нм}},$$

откуда видно, что при изотермически-изобарных процессах в сложных системах убыль термодинамического потенциала равна работе системы против действующих на нее немеханических сил:

$$-(\mathrm{d}G)_{p,\,T}=\delta W_{\text{нм}}. \qquad (5.24)$$

Важное значение энергии 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.

4. Если независимыми переменными простой системы являются S и p, то характеристической функцией будет

$$H(S,p)=U+pV. \qquad (5.25)$$

Действительно, если в уравнении (5.5) перейти от дифференциалов $\mathrm{d}S$ и $\mathrm{d}V$ к дифференциалам переменных S и p, прибавляя к обеим частям уравнения (5.5) дифференциал $\mathrm{d}(pV)$, то

$$T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p=\mathrm{d}(U+pV)$$

или

$$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p. \qquad (5.26)$$

Функция (5.25) называется *энтальпией* и является термодинамическим потенциалом при независимых переменных S и p, поскольку производные $H(S,p)$ по S и p дают

$$T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p,$$

$$V=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S, \qquad (5.27)$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p=\frac{T}{C_p},$$

или

$$C_p = \frac{T}{(\partial^2 H/\partial S^2)_p} = \frac{(\partial H/\partial S)_p}{(\partial^2 H/\partial S^2)_p},$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{V}{V(\partial p/\partial V)_S} = -\frac{V}{K_S},$$

или

$$K_S = -\frac{V}{(\partial^2 H/\partial p^2)_S}.$$

Из формулы (5.26), даже не зная явного вида функции $H(S, p)$, находим уравнение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \qquad \textbf{(5.28)}$$

которое связывает два свойства системы. Уравнение (5.27) представляет собой уравнение адиабаты, так что, если энтальпия как потенциал известна, то уравнение (5.27) позволяет простым дифференцированием H по p найти уравнение адиабаты системы.

Физический смысл энтальпии состоит прежде всего в том, что при изобарных процессах изменение энтальпии равно поглощенному количеству теплоты: $(\mathrm{d}H)_p = (T\mathrm{d}S)_p = (\delta Q)_p = C_p \mathrm{d}T$ и

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

По этой причине функцию H часто называют также *тепловой функцией* или *теплосодержанием*. Кроме того, так как энтальпия (5.25) равна энергии E расширенной системы, а при адиабатных процессах убыль энергии равна работе, то, очевидно, при этих процессах убыль энтальпии системы равна работе расширенной системы:

$$-(\mathrm{d}H)_S = \delta W_{\text{расш}}.$$

И наконец, если на систему действуют кроме механической силы давления также и другие немеханические силы, то

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + \delta W_{\text{нм}},$$

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}(U + pV) - V\,\mathrm{d}p + \delta W_{\text{нм}},$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p - \delta W_{\text{нм}},$$

откуда видно, что при адиабатно-изобарных процессах в сложной системе убыль энтальпии (5.25) равна работе системы против немеханических сил:

$$-(\delta H)_{S,p} = \delta W_{\text{нм}}.$$

Все эти термодинамические потенциалы являются, во-первых, аддитивными и однозначными функциями состояния и, во-вторых, их убыль при соответствующих условиях определяет работу

системы против действующих на нее сил. Кроме того, они позволяют с помощью основного неравенства термодинамики для нестатических процессов (3.59) установить общие условия термодинамического равновесия и устойчивости систем при определенных условиях (см. гл. 6).

§ 25. УРАВНЕНИЕ ГИББСА—ГЕЛЬМГОЛЬЦА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Различные термодинамические потенциалы связаны между собой так, что если известны одни из них, то можно найти другие. При этом внутренняя энергия U связана с энергией Гельмгольца F таким же дифференциальным уравнением, как энтальпия H с энергией Гиббса Φ. Действительно, из $F=U-TS$ и выражения (5.17) получаем *уравнения Гиббса—Гельмгольца*

$$U=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{5.29}$$

для энергии Гельмгольца, а из $G=H-TS$ и выражения (5.20)

$$H=G-T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \tag{5.30}$$

для энергии Гиббса.

В общем случае простой системы, когда ее состояние определяется температурой и внешним параметром a, уравнение Гиббса—Гельмгольца для энергии Гельмгольца имеет вид

$$U=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_a \tag{5.31}$$

Интегрируя уравнение (5.29) или (5.30), можно найти F или G соответственно по U или H. Чтобы его выполнить, заметим, что при 0 К последнее слагаемое в уравнении (5.29) отпадает, если $(\partial F/\partial T)_V$ остается конечной или возрастает при $T\to 0$ К медленнее, чем $1/T$. Делая относительно $(\partial F/\partial T)_V$ одно из этих двух предположений, из уравнения (5.29) при $T=0$ К имеем $F_0=U_0$. Вычитая это уравнение из уравнения (5.29), получаем

$$F-F_0=U-U_0+T\left(\frac{\partial(F-F_0)}{\partial T}\right)_V$$

или

$$T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F-F_0}{T}\right)=-(U-U_0). \tag{5.32}$$

Уравнение (5.32) является линейным неоднородным уравнением относительно $F-F_0$. Соответствующее однородное уравнение имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F-F_0}{T}\right)=0. \qquad (5.33)$$

Общее решение уравнения (5.32) равно сумме частного решения этого уравнения и общего решения однородного уравнения (5.33), которое, очевидно, равно $F-F_0=IT$, $I=\text{const}$. Частное решение уравнения (5.32) можно записать так: $\frac{F-F_0}{T}=-\int\limits_0^T \frac{U-U_0}{T^2}\,\mathrm{d}T$. Таким образом, общее решение уравнений Гиббса — Гельмгольца (5.29) и (5.30) таково:

$$F=U_0-T\int\limits_0^T \frac{U-U_0}{T^2}\,\mathrm{d}T+IT, \qquad (5.34)$$

$$G=G_0-T\int\limits_0^T \frac{H-H_0}{T^2}\,\mathrm{d}T+IT, \qquad (5.35)$$

где I — термодинамически неопределенная постоянная, зависящая от объема в (5.34) и от давления в (5.35). Эту постоянную нельзя определить с помощью первого и второго начал термодинамики (чем и обусловлено ее название). Знание постоянной I было необходимо при вычислении химического сродства (см. § 49). Решение этой проблемы привело Нернста к открытию третьего начала термодинамики, которое непосредственно приводит к $I=0$. Действительно, дифференцируя выражение (5.34) или (5.35) по температуре и полагая по третьему началу $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=S=0$ при $T=0$ К, получаем $I=0$.

Таким образом, из выражений (5.34), (5.35) получаем:

$$F=U_0-T\int\limits_0^T \frac{U-U_0}{T^2}\,\mathrm{d}T, \quad G=H_0-T\int\limits_0^T \frac{H-H_0}{T^2}\,\mathrm{d}T. \qquad (5.36)$$

Термодинамические потенциалы U, F, G, H можно представить графически в пространстве соответствующих независимых переменных в виде поверхностей, которые обычно строят на основании опытных данных. Эти поверхности, а следовательно, и свойства самого вещества исследуются потом с помощью дифференциальной геометрии. Поэтому геометрические методы в термодинамике имеют большое значение. Одна из важных термодинамических работ Гиббса так и называется «Метод геометрического представления термодинамических свойств при помощи поверхностей».

Как видно из уравнений (5.10)—(5.28), зная хотя бы один из термодинамических потенциалов, можно определить как термические, так и калорические свойства системы, т. е. получить полную информацию о ее термодинамических свойствах. Каждый термодинамический потенциал, следовательно, содержит в себе полностью все характеристики системы.

Установление существования таких функций состояния является крупным успехом термодинамики. Однако, оставаясь в рамках термодинамики, этим успехом не удается воспользоваться в полной мере. Дело в том, что начала термодинамики сами по себе не позволяют найти выражения для термодинамических потенциалов в виде явных функций соответствующих характеристических переменных. В термодинамике метод потенциалов состоит в использовании уравнений (5.12), (5.[illegible] (5.20) и (5.28), которые устанавливают связи одних свойств системы с другими ее свойствами. Эти уравнения, как мы видели, получаются из основного уравнения термодинамики (5.5) и поэтому часто сами называются *основными уравнениями* или *соотношениями Максвелла*.

Только для двух систем можно вычислить термодинамические потенциалы с помощью начал термодинамики: для идеального газа и для равновесного излучения, поскольку для них известны и термические, и калорические уравнения состояния. Для всех же других систем термодинамические потенциалы находят или из опыта, или методами статистической физики и потом с помощью полученных термодинамических соотношений определяют уравнения состояния и другие термодинамические свойства.

Из этого видна органическая связь термодинамики и статистической физики. Обе они имеют один и тот же предмет исследования, но само исследование ведется с разных исходных позиций. Для полного и всестороннего изучения свойств физических систем необходимо одновременное привлечение и термодинамики, и статистической физики.

Для газов термодинамические функции чаще всего вычисляются методами статистической физики, для жидкостей же и твердых тел они обычно находятся экспериментально с помощью калорических определений теплоемкости.

Найдем выражение внутренней энергии U как термодинамического потенциала для идеального (одноатомного) газа. Известно, что для такого газа внутренняя энергия равна

$$U = C_V T + U_0.$$

Это выражение для U не является, однако, термодинамическим потенциалом; пользуясь им, нельзя определить ни термическое уравнение состояния идеального газа, ни другие его термические свойства. Внутренняя энергия будет термодинамическим потен-

циалом (характеристической функцией), если она выражена как функция переменных S и V. Для идеального газа это легко сделать, поскольку известно, что $S=C_V \ln T+R\ln V+S_0$, откуда

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

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

Используя это выражение для внутренней энергии как термодинамического потенциала, можно, наоборот, с помощью формул (5.10) и (5.11) найти термическое уравнение состояния идеального газа $pV=RT$ и уравнение его адиабаты $pV^{\gamma}=\text{const}$.

В качестве первой задачи, решаемой методом термодинамических потенциалов, получим найденное уже методом циклов уравнение для зависимости поверхностного натяжения от температуры, с тем чтобы на этом общем примере убедиться в преимуществе метода термодинамических потенциалов. Результат, конечно, будет одним и тем же, так как та или иная закономерность не зависит от метода изучения, а определяется природой явления.

Будем исходить из выражения для дифференциала поверхностной свободной энергии пленки. Пусть Σ — площадь поверхности пленки (ее внешний параметр a). Так как элементарная работа увеличения поверхности пленки на $\mathrm{d}\Sigma$ равна $\delta W=-\sigma\mathrm{d}\Sigma$, где σ — поверхностное натяжение, то обобщенная сила, сопряженная параметру Σ, будет $A=-\sigma$ и дифференциал энергии Гельмгольца для пленки равен $\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T+\sigma\mathrm{d}\Sigma$, откуда

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_T=\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Sigma,\quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Sigma=-\frac{1}{T}\left(\frac{\delta Q}{\partial \Sigma}\right)_T,\quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Sigma=-\frac{r}{T},$$

что совпадает с выражением (5.3), найденным методом циклов. Получение этого выражения методом термодинамических потенциалов сводится к нахождению лишь дифференциала энергии Гельмгольца пленки и использованию свойств полного дифференциала.

В заключение отметим, что применение термодинамики к решению различных физических задач сильно облегчается использованием свойств якобианов (определителей Якоби). Это связано с тем, что обычные частные производные, а они входят во многие термодинамические соотношения, представляются в виде якобианов.

Приведем свойства часто используемых якобианов второго порядка (с двумя независимыми переменными x, y);

$$J(u, v) \equiv \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \equiv \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y.$$

Как следует из этого определения:

1) $\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y$;

2) $J(u, v) = -J(v, u)$, $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)}$;

3) $J(ku, v) = J(u, kv) = kJ(u, v)$;

4) $\frac{\partial(u, v)}{\partial(kx, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, ky)} = \frac{1}{k}\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$,

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}, \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}\frac{\partial(r, s)}{\partial(r, s)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(r, s)}\frac{\partial(r, s)}{\partial(x, y)},$$

что позволяет оперировать с якобианами как с дробями;

5) $J(u, v)J(z, y) + J(v, z)J(u, y) + J(z, u)J(v, y) = 0$

— тождество Якоби.

§ 26. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ И СИСТЕМ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

Выше мы нашли, какие функции при тех или иных независимых переменных простой системы являются ее термодинамическими потенциалами. Установим теперь термодинамические потенциалы сложной системы, подверженной действию нескольких внешних сил, и системы с переменным числом частиц.

Будем вначале исходить из основного уравнения термодинамики (3.24) для сложной системы

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \sum_i A_i \mathrm{d}a_i.$$

Из этого уравнения непосредственно получаем, что если состояние сложной системы определяется обобщенными координатами (внешними параметрами a_i и энтропией S), то ее термодинамическим потенциалом является внутренняя энергия $U(S, a_i)$, дифференциал которой $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - \sum_i A_i \mathrm{d}a_i$.

Если состояние системы определяется внешними параметрами a_i и температурой T, то термодинамическим потенциалом

является *энергия Гельмгольца* $F=U-TS$, дифференциал которой $\mathrm{d}F=-S\,\mathrm{d}T-\sum_i A_i\mathrm{d}a_i$.

Если состояние системы определяется температурой T и обобщенными силами A_i, сопряженными внешним параметрам a_i, то термодинамическим потенциалом системы является (обобщенная) *энергия Гиббса*

$$G=U-TS+\sum_i A_i a_i, \tag{5.37}$$

дифференциал которой

$$\mathrm{d}G=-S\,\mathrm{d}T+\sum_i a_i\,\mathrm{d}A_i.$$

Если независимыми параметрами системы являются энтропия S и обобщенные силы A_i, то термодинамическим потенциалом является (обобщенная) *энтальпия*

$$H=U+\sum_i A_i a_i, \tag{5.38}$$

дифференциал которой

$$\mathrm{d}H=T\,\mathrm{d}S+\sum_i a_i\mathrm{d}A_i$$

Таким образом, в случае сложной системы выражения энергии Гиббса (5.37) и энтальпии (5.38) имеют по сравнению с соответствующими выражениями этих потенциалов для простой системы дополнительные аддитивные члены вида $A_i a_i$. Выражение же для энергии Гельмгольца $F=U-TS$ при переходе к сложной системе не изменяется. Однако если состояние сложной системы определяется переменными T, p и внешними параметрами a_i (кроме объема), то термодинамическим потенциалом, как и в случае простой системы, будет энергия Гиббса $G=U-TS+pV$, дифференциал которой $\mathrm{d}G=-S\,\mathrm{d}T+V\,\mathrm{d}p-\sum_i A_i\mathrm{d}a_i$

Аналогично, если p, S и внешние параметры (кроме объема) — независимые переменные сложной системы, то термодинамическим потенциалом является энтальпия $H=U+pV$, дифференциал которой $\mathrm{d}H=T\,\mathrm{d}S+V\,\mathrm{d}p-\sum_i A_i\mathrm{d}a_i$

До сих пор мы рассматривали системы, которые при взаимодействии с другими телами обмениваются только энергией (закрытые системы или системы с постоянным числом частиц). Однако в термодинамике широко изучаются также системы, в которых число частиц при равновесных процессах изменяется (системы с переменным числом частиц).

Изменение числа частиц в системе может вызываться различными причинами. Например, в случае равновесной системы, состоящей из жидкости и ее насыщенного пара, при изменении объема всей системы частицы из жидкости переходят в газ (или наоборот — из газа в жидкость), при этом полное число частиц в обеих фазах остается постоянным, но в каждой фазе оно разное. Изменение числа частиц происходит также в системах, в которых при изменении температуры или других параметров происходят химические реакции. Третьим примером системы с переменным числом частиц является излучение. Равновесное излучение представляет собой совокупность квантовонеразличимых частиц — фотонов, которые в отличие от обычных классических частиц обладают и корпускулярными, и волновыми свойствами. Число этих частиц при изменении температуры в результате поглощения и излучения света стенками будет разным.

Современная физика при рассмотрении систем из элементарных частиц все больше и больше устанавливает наличие в природе процессов, при которых не только число частиц определенного сорта, но и общее число частиц в результате взаимопревращения их в системе не сохраняется. Состояние системы с переменным числом частиц характеризуется параметрами $a_1, \ldots, a_n$, T и числом частиц данного сорта $N_1, \ldots, N_r, \ldots$ или соответствующими концентрациями $c_i = N_i \Big/ \sum_k N_k$.

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, поэтому, по первому началу, $\mathrm{d}U = \delta Q - \delta W + \sum_k \mu_k \mathrm{d}N_k$, где $\mathrm{d}N_k = \mathrm{d}_e N_k + \mathrm{d}_i N_k$ — изменение числа частиц сорта k, обусловленное в общем случае обменом с окружающей средой $\mathrm{d}_e N_k$ и химическими реакциями $\mathrm{d}_i N_k$ (по закону сохранения массы, $\sum_k m_k \mathrm{d}_i N_k = 0$, m_k — масса k-частиц).

При равновесных процессах $\delta Q = T\mathrm{d}S$ и $\delta W = \sum_i A_i \mathrm{d}a_i$, поэтому основное уравнение термодинамики для систем с переменным числом частиц в таких системах принимает вид

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \sum_i A_i \mathrm{d}a_i - \sum_k \mu_k \mathrm{d}N_k, \qquad \textbf{(5.39)}$$

а при неравновесных процессах [см. (3.59)]

$$T\mathrm{d}S > \mathrm{d}U + \sum_i A_i \mathrm{d}a_i - \sum_k \mu_k \mathrm{d}N_k. \qquad \textbf{(5.40)}$$

Величина

$$\mu_k = (\partial U/\partial N_k)_{S,\,a_i}$$

называется *химическим потенциалом* k-го сорта частиц.

С помощью основного уравнения (5.39) легко получить дифференциалы для всех термодинамических потенциалов систем с переменным числом частиц. Рассмотрим для простоты системы, подверженные действию только всестороннего давления p. Тогда получаем следующие выражения:

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i \tag{5.41}$$

для дифференциала внутренней энергии;

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i \tag{5.42}$$

для дифференциала энергии Гельмгольца $F = U - TS$;

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}N_i \tag{5.43}$$

для дифференциала энергии Гиббса $G = U - TS + pV$;

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}N_i \tag{5.44}$$

для дифференциала энтальпии $H = U + pV$.

Химический потенциал из этих выражений равен

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{V,\,S} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{V,\,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p,\,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{p,\,S}. \tag{5.45}$$

Таким образом, μ можно получить дифференцированием любого из термодинамических потенциалов по числу частиц. Однако при этом он будет в каждом случае выражен через различные независимые переменные.

Как уже отмечалось, все термодинамические потенциалы являются аддитивными функциями, т. е. их величины для совокупности нескольких тел равны сумме их значений для каждого тела. В случае системы из одинаковых частиц это означает, что при изменении массы вещества или числа частиц N в некоторое число раз эти величины изменяются во столько же раз. Другими словами, можно сказать, что аддитивная термодинамическая величина должна быть однородной функцией первого порядка относительно аддитивных переменных. Следовательно,

$$U = Nf_1(V/N,\ S/N),\quad F = Nf_2(V/N,\ T), \tag{5.46}$$
$$G = Nf_3(p,\ T),\quad H = Nf_4(p,\ S/N).$$

Из системы (5.46) получаем

$$\mu = (\partial G/\partial N)_{p,\,T} = f_3(T,\,p), \tag{5.47}$$

т. е. химический потенциал равен энергии Гиббса на одну частицу и, следовательно,

$$G = N\mu = \nu\bar{G}, \tag{5.48}$$

где ν — число молей, $\bar{G}$ — термодинамический потенциал моля вещества.

Как видно из формулы (5.47), химический потенциал является функцией p, T и не зависит от числа N частиц.

Аддитивность термодинамических потенциалов выполняется лишь постольку, поскольку можно пренебречь взаимодействием отдельных частей тела. Поэтому для смеси нескольких веществ (например, для смеси нескольких жидкостей) термодинамические потенциалы не равны суммам термодинамических потенциалов отдельных компонентов смеси. Исключение составляет лишь смесь идеальных газов, так как взаимодействием их молекул можно пренебречь. Однако соотношения (5.48) обобщаются на любую смесь веществ, т. е. во всех случаях энергия Гиббса смеси равна

$$G = \sum_i N_i\mu_i = \sum_i \nu_i\bar{G}_i. \tag{5.49}$$

В самом деле, так как числа N_1, N_2, ... частиц, от которых зависит энергия Гиббса, являются экстенсивными переменными, то

$$G(p,\,T;\ \alpha N_1,\,\alpha N_2,\,...) = \alpha\bar{G}(p,\,T;\ N_1,\,N_2,\,...).$$

Дифференцируя это равенство по α и полагая $\alpha = 1$, получаем

$$G = \sum_i N_i\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p,\,T,\,N_j}$$

Но согласно соотношениям (5.45), $\partial G/\partial N_i = \mu_i$ и поэтому получаем равенства (5.49).

Для равновесного излучения $\mu = 0$ (см. § 43). Это, как показывает статистическая физика, соответствует тому, что общее число частиц в системе не является заданным, а зависит от температуры.

При изучении систем с переменным числом частиц чаще всего употребляется такой термодинамический потенциал, дифференцирование которого по соответствующим характеристическим переменным позволяет найти числа N_i частиц в системе каждого сорта.

Найдем этот потенциал и дифференциальное его выражение, для чего перейдем в формуле (5.42) с помощью преобразования Лежандра к дифференциалам переменных V, T, μ_i. Тогда

$$d\Omega = -S\,dT - p\,dV - \sum_i N_i\,d\mu_i, \tag{5.50}$$

где функция

$$\Omega(T, V, \mu_i) = U - TS - \sum_i \mu_i N_i = F - G = -pV \qquad \textbf{(5.51)}$$

называется *большим термодинамическим потенциалом*. Из формулы (5.50) находим:

$$N_i = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i}, \quad S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial \Omega}{\partial V}.$$

При неравновесных процессах из основного неравенства термодинамики для систем с переменным числом частиц (5.50) при независимых переменных V, T; μ_i, ..., μ_k имеем

$$d\Omega < -S\,dT - p\,dV - \sum_i N_i\,d\mu_i. \qquad \textbf{(5.52)}$$

Внутренняя энергия системы [см. (5.41)] является функцией только аддитивных (экстенсивных) независимых переменных, и так как это однородная функция первого порядка, то по теореме Эйлера об однородных функциях имеем

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i} V + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{V, S, N_k} N_i.$$

Подставляя в это выражение вместо производных их значения из (5.41), имеем

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i. \qquad \textbf{(5.53)}$$

Дифференцируя (5.53) и сравнивая полученное выражение с уравнениями (5.41), получаем важное в термодинамике *уравнение Гиббса — Дюгема*:

$$S\,dT - V\,dp + \sum_i N_i\,d\mu_i = 0. \qquad \textbf{(5.54)}$$

ЗАДАЧИ

5.1. Методом циклов установить зависимость давления насыщенного пара от температуры.

5.2. Методом циклов найти зависимость э. д. с. гальванического элемента от температуры.

5.3. Найти термодинамические потенциалы F, G и H для моля одноатомного идеального газа.

5.4. Определить термодинамические потенциалы при независимых переменных p, H и T, F.

5.5. Показать, что у веществ, объем которых линейно зависит от температуры T, теплоемкость C_p не зависит от давления.

5.6. Термодинамический потенциал Массье $\varphi = S - U/T$ задан как функция характеристических переменных V и T. Определить термическое и калорическое уравнения состояния системы.

5.7. Планк пользовался характеристической функцией $\Phi = S - (U + pV)/T$. Найти V, U и S системы, если Φ задана как функция p и T. Установить связь термодинамического потенциала Планка Φ с энергией Гиббса G.

5.8. Найти уравнение адиабаты и уравнение состояния идеального газа, зная его энтальпию

$$H = C_p p^{(\gamma-1)/\gamma} e^{(S-S_0)/C_p}.$$

5.9. Энергия Гиббса некоторой системы равна $G = aT(1 - \ln T) + RT\ln p - TS_0$, где a, R и S_0 – постоянные величины. Найти термическое и калорическое уравнения состояния этой системы.

5.10. Получить энергию Гельмгольца смеси идеальных газов, состоящей из ν_1 молей одного и ν_2 молей другого компонента. Найти изменение энергии Гельмгольца при изотермической диффузии этих газов.

5.11. Получить энергию Гиббса смеси идеальных газов, состоящей из ν_1 молей одного и ν_2 молей другого компонента. Найти изменение этого потенциала при изотермической диффузии газов.

5.12. При низкой температуре энтропия электронного газа в металлах пропорциональна термодинамической температуре. Найти температурную зависимость $C_p - C_V$ электронных теплоемкостей при этой температуре.

5.13. При низкой температуре по закону Дебая теплоемкость C_V кристаллов пропорциональна кубу термодинамической температуры: $C_V = \alpha T^3$. Показать, что разность теплоемкостей $C_p - C_V$ у кристаллов при $T \to 0$ К пропорциональна седьмой степени температуры.

ГЛАВА ШЕСТАЯ

УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Основное уравнение термодинамики для квазистатических процессов позволяет, как мы видели, ввести ряд термодинамических потенциалов, с помощью которых можно исследовать поведение термодинамических систем при этих процессах. Покажем теперь, что основное неравенство термодинамики для нестатических процессов с помощью введенных термодинамических потенциалов позволяет установить общие условия термодинамического равновесия и устойчивости различных систем. С точки зрения термодинамики эти условия являются достаточными. Однако, допуская в соответствии с опытом существование флуктуаций в системах (и, следовательно, выходя за рамки исходных положений термодинамики), можно доказать, что они являются также и необходимыми.

В применении к той или иной конкретной термодинамической системе общие условия равновесия и устойчивости позволяют получить частные (или конкретные) для данной системы условия ее равновесия и устойчивости (которые мы будем называть просто условиями равновесия и устойчивости).

§ 27. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ

Теория термодинамического равновесия была развита Гиббсом по образцу механической статики Лагранжа, т. е. путем обобщения и распространения принципа виртуальных перемещений на термодинамические системы.

Из механики известно, что *механическая система при идеальных связях находится в равновесии, если сумма работ всех задаваемых сил при любом виртуальном перемещении системы равна нулю* (*принцип виртуальных перемещений*). Записывая аналитически этот принцип (общее условие равновесия) в виде уравнения и решая его совместно с уравнениями, определяющими виртуальные перемещения, можно найти конкретные условия равновесия механической системы в каждой данной задаче.

Уравнения, которым удовлетворяют виртуальные перемещения, и уравнение принципа виртуальных перемещений записываются следующим образом.

Пусть состояние механической системы определяется координатами $q_1, ..., q_n$, а наложенные на систему связи выражаются условиями

$$f_s(q_1, ..., q_n)=0 \quad (s=1, 2, ..., k \leqslant n).$$

Тогда перемещения $\delta q_1, ..., \delta q_n$, допускаемые этими связями и называемые *виртуальными* или *возможными перемещениями*, очевидно, удовлетворяют уравнениям

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial f_s}{\partial q_i} \delta q_i = 0. \tag{6.1}$$

Если Q_i — обобщенная сила, сопряженная координате q_i, то принцип виртуальных перемещений имеет вид

$$\sum_{i=1}^{n} Q_i \delta q_i = 0. \tag{6.2}$$

Решая совместно уравнения (6.1) и (6.2) методом неопределенных множителей Лагранжа, можно найти конкретные условия равновесия данной механической системы.

Распространим этот способ определения условий равновесия на термодинамические системы.

Состояние равновесия термодинамической системы определяется температурой T и внешними параметрами $a_1, ..., a_n$, характеризующими отношение системы к внешним телам.

Согласно второму исходному положению термодинамики, при равновесии все внутренние параметры являются функциями внешних параметров и температуры, и поэтому, когда a_i и T заданы, они не нужны для определения состояния равновесной системы. Если система отклонена от состояния равновесия, то внутренние параметры уже не являются функциями только внешних параметров и температуры. Поэтому неравновесное состояние необходимо характеризовать дополнительными независимыми параметрами. Это позволяет рассматривать неравновесную систему как равновесную, но с большим числом параметров и соответствующих им обобщенных сил, «удерживающих» систему в равновесии, причем термодинамические функции системы в неравновесном состоянии будем считать равными значениям этих функций у равновесной системы с дополнительными «удерживающими» силами*).

На основе такого представления, рассматривая выход системы из состояния равновесия как результат виртуальных отклонений

---

*) Роль таких сил играют внешние поля и адиабатные перегородки, отделяющие одну часть системы от другой, если температуры этих частей различны.

внутренних параметров от их равновесных значений, можно, пользуясь основным неравенством термодинамики (3.59) для нестатических процессов, получить общие (т. е. для любых систем) условия термодинамического равновесия и устойчивости. При этом, поскольку состояние термодинамических систем определяется не только механическими параметрами, но и специально термодинамическими (температура, энтропия и др.) и другими параметрами, вместо одного общего условия равновесия для механических систем (6.2) для термодинамических систем их будет несколько в зависимости от отношения системы к внешним телам (адиабатная система, изотермическая система и др.).

Решая в каждом таком случае общее условие равновесия системы совместно с уравнениями для виртуальных изменений внутренних параметров, можно найти конкретные условия равновесия термодинамических систем.

Уравнения для виртуальных изменений внутренних параметров находят аналогично (6.1). Пусть система обладает m внутренними параметрами $b_1, ..., b_m$, которые при равновесии принимают значения $b_1^0, ..., b_m^0$. Эти параметры, вообще говоря, связаны некоторыми условиями в виде

$$f_s(b_1, ..., b_m)=0 \quad (s=1, 2, ..., k\leqslant m).$$

Изменения внутренних параметров, допускаемые этими связями (виртуальные изменения), очевидно, удовлетворяют уравнениям

$$\sum_{i=1}^{m} \frac{\partial f_s}{\partial b_i}\,\delta b_i=0.$$

Найдем общие условия равновесия и устойчивости термодинамической системы.

Изолированная система ($U=\text{const}$, $V=\text{const}$, $N=\text{const}$). Основное неравенство термодинамики для неравновесных процессов

$$T\,\mathrm{d}S>\mathrm{d}U+p\,\mathrm{d}V \qquad \textbf{(6.3)}$$

такой системы дает $\mathrm{d}S>0$, т. е. *энтропия изолированной системы при неравновесных процессах возрастает*. Когда эти процессы прекратятся и наступит устойчивое равновесие, энтропия системы, очевидно, будет максимальна.

Таким образом, *общим условием устойчивого равновесия изолированной системы является максимальность ее энтропии*. Обозначая энтропию системы в неравновесном состоянии S, в равновесном S_0 и разность $S-S_0=\Delta S$, можно записать общее условие устойчивого равновесия изолированной системы как условие максимума энтропии в виде

$$\Delta S<0 \qquad \textbf{(6.4)}$$

$$\text{или}\quad \delta S=0,\ \ \delta^2 S<0.$$

Это значит, что первая вариация энтропии равна нулю, а вторая меньше нуля. Равенство нулю первой вариации является лишь необходимым условием экстремума и не обеспечивает того, чтобы энтропия имела именно максимум. Достаточным условием максимума энтропии является отрицательное значение ее второй вариации, которое и обеспечивает устойчивость равновесия. Если же при $\delta S=0$ вторая вариация энтропии положительна (минимум энтропии), то соответствующее состояние системы будет равновесным, но совершенно неустойчивым*), так как благодаря флуктуациям в ней начнутся неравновесные процессы, которые и приведут ее в равновесное состояние с максимумом энтропии. Так как дальше энтропия расти не может, то это равновесие будет устойчивым.

Таким образом, равенство $\delta S=0$ определяет общее условие равновесия, а неравенство $\delta^2 S<0$ — общее условие устойчивости равновесия изолированных термодинамических систем. Эти условия являются достаточными, так как если бы система, имея максимальную энтропию, не находилась в устойчивом равновесии, то при приближении к нему ее энтропия начала бы расти, что противоречит предположению о ее максимальности. Доказать необходимость максимальной энтропии при устойчивом равновесии изолированной системы исходя из основного неравенства (6.3) нельзя, так как из него не следует, что равновесие невозможно при немаксимальной энтропии. Однако, принимая во внимание молекулярную природу термодинамических систем и наличие обусловленных ею флуктуаций внутренних параметров, видим, что состояние равновесия без максимума энтропии невозможно, так как благодаря этим флуктуациям в системе возникают неравновесные процессы, сопровождающиеся ростом энтропии и приводящие систему к равновесию при максимальной энтропии.

Таким образом, наличие флуктуаций в системах приводит к необходимости максимума энтропии при равновесии и, следовательно, всякий раз, когда это условие не выполнено, система не находится в устойчивом равновесии. Поэтому общее условие (6.4) является необходимым и достаточным условием устойчивости, а общее условие $\delta^2 S<0$ является лишь достаточным условием устойчивости изолированных термодинамических систем.

Система в термостате при постоянном объеме ($T=\text{const}$, $V=\text{const}$, $N=\text{const}$). Основное неравенство термодинамики для неравновесных процессов (6.3), приведенное к независимым переменным V и T, принимает вид

$$\mathrm{d}F<-S\,\mathrm{d}T-p\,\mathrm{d}V.$$

---

*) Механическим аналогом этого случая является равновесие конуса, опирающегося на вершину (или шара на вершине конуса).

Для системы, находящейся в термостате, если она не производит внешней работы, получаем $dF<0$, т. е. в изотермической системе с постоянным объемом энергия Гельмгольца при неравновесных процессах убывает и имеет минимум при устойчивом равновесии. Это *общее условие устойчивого равновесия изотермической системы*, не производящей внешней работы, можно записать в виде

$$\Delta F>0 \text{ или } \delta F=0,\ \delta^2 F>0,$$

причем равенство $\delta F=0$ есть *общее условие равновесия*, а неравенство $\delta^2 F>0$ — *общее* (достаточное) *условие устойчивости системы в термостате при постоянном объеме.*

Система в термостате под постоянным внешним давлением ($T=\text{const}$, $p=\text{const}$, $N=\text{const}$). Основное неравенство термодинамики (6.3), приведенное к переменным p, T, принимает вид

$$dG<-S\,dT+V\,dp.$$

Для системы, погруженной в среду с постоянной температурой и давлением, получаем $dG<0$. Следовательно, в такой системе при неравновесных процессах энергия Гиббса убывает и имеет минимум при равновесии. Поэтому общее условие равновесия и устойчивости системы в термостате с постоянным внешним давлением (минимум энергии Гиббса) можно записать в виде

$$\Delta G>0 \text{ или } \delta G=0,\ \delta^2 G>0,$$

причем равенство $\delta G=0$ есть *общее условие равновесия*, а неравенство $\delta^2 G>0$ — *общее* (*достаточное*) *условие устойчивости системы.*

Аналогично можно показать, что при постоянных энтропии и давлении устойчивое равновесие в системе наступает при минимуме ее энтальпии:

$$\Delta H>0 \text{ или } \delta H=0,\ \delta^2 H>0,$$

а в системе с постоянной энтропией и объемом устойчивое равновесие наступает при минимуме внутренней энергии:

$$\Delta U>0 \text{ или } \delta U=0,\ \delta^2 U>0.$$

Система с переменным числом частиц в термостате, при постоянных химических потенциалах и объеме ($T=\text{const}$, $V=\text{const}$, $\mu_i=\text{const}$). Основное неравенство термодинамики системы с переменным числом частиц при независимых переменных V, T и μ_i для неравновесных процессов имеет вид

$$d\Omega<-S\,dT-p\,dV-\sum_i N_i\,d\mu_i, \qquad \textbf{(6.5)}$$

где $\Omega=U-TS-\sum_i \mu_i N_i$.

Из неравенства (6.5) видно, что при неравновесных процессах в системе с переменным числом частиц, находящейся в термостате при постоянных V и μ_i, термодинамический потенциал Ω убывает ($d\Omega<0$) и имеет при устойчивом равновесии минимум. Общие условия равновесия и устойчивости такой системы запишутся в виде

$$\Delta\Omega>0 \text{ или } \delta\Omega=0,\ \delta^2\Omega>0.$$

Таким образом, общие условия устойчивого равновесия термодинамических систем в различных случаях определяются экстремальными значениями соответствующих термодинамических потенциалов. Эти условия являются не только достаточными, но и необходимыми, если обеспечены все другие условия для установления равновесия (поскольку найденные нами условия не являются единственными для возможности протекания процессов)*).

Термодинамические потенциалы могут иметь несколько экстремумов (например, энтропия имеет несколько максимумов). Состояния, соответствующие наибольшему (энтропия) или наименьшему (энергия Гельмгольца и др.) из них, называются *стабильными* (абсолютно устойчивыми состояниями равновесия), другие — *метастабильными* (полуустойчивыми). При наличии больших флуктуаций система может перейти из метастабильного состояния в стабильное.

§ 28. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ДВУХФАЗНОЙ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

В качестве примера на определение конкретных условий равновесия, исходя из установленных выше общих условий равновесия, рассмотрим изолированную двухфазную систему одного и того же вещества (например, вода и ее пар).

Если S' и S'' — энтропии соответственно первой и второй фаз, то энтропия всей системы

$$S=S'+S'',$$

ее общее условие равновесия

*) В некоторых случаях процессы термодинамически возможны (термодинамические потенциалы при них изменяются в соответствии с найденными условиями), но в действительности не протекают, так как не выполнены другие условия (например, некоторые химические реакции идут только при наличии катализаторов, хотя термодинамически они возможны всегда — свободная энергия при них убывает).

$$\delta S = \delta S' + \delta S'' = 0. \qquad \textbf{(6.6)}$$

Каждая из фаз представляет собой однокомпонентную систему с переменным числом частиц, и основными уравнениями термодинамики для них соответственно будут

$$T'\delta S' = \delta U' + p'\delta V' - \mu'\delta N',$$

$$T''\delta S'' = \delta U'' + p''\delta V'' - \mu''\delta N''$$

Определяя $\delta S'$ и $\delta S''$ и подставляя их в соотношения (6.6), получаем общее условие равновесия в виде

$$\frac{\delta U' + p'\delta V' - \mu'\delta N'}{T'} + \frac{\delta U'' + p''\delta V'' - \mu''\delta N''}{T''} = 0. \qquad \textbf{(6.7)}$$

Так как система изолирована, то ее экстенсивные параметры подчинены следующим уравнениям связей:

$$\begin{aligned} &U' + U'' = U = \text{const} \ \text{(внутренняя энергия системы)},\\ &V' + V'' = V = \text{const} \ \text{(объем всей системы)},\\ &N' + N'' = N = \text{const} \ \text{(общее число частиц)}. \end{aligned} \qquad \textbf{(6.8)}$$

В качестве независимых параметров системы выберем U', V', N'; в качестве зависимых — U'', V'', N''. Согласно выражениям (6.8), виртуальные изменения параметров системы связаны уравнениями

$$\delta U'' = -\delta U', \ \ \delta V'' = -\delta V', \ \ \delta N'' = -\delta N'. \qquad \textbf{(6.9)}$$

Будем решать совместно уравнение общего условия равновесия (6.7) с уравнениями для виртуальных изменений экстенсивных параметров системы (6.9). Подставляя уравнения (6.9) в (6.7), находим

$$\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right)\delta U' + \left(\frac{p'}{T'} - \frac{p''}{T''}\right)\delta V' - \left(\frac{\mu'}{T'} - \frac{\mu''}{T''}\right)\delta N' = 0,$$

откуда вследствие независимости вариаций $\delta U'$, $\delta V'$, $\delta N'$ окончательно получаем следующие *частные условия фазового равновесия однокомпонентной системы*:

$$T' = T'', \ \ p' = p'', \ \ \mu' = \mu'', \qquad \textbf{(6.10)}$$

т. е. равенства всех термодинамических сил в обеих фазах [равенство температур фаз (условие термического равновесия), равенство давлений в фазах (условие механического равновесия) и равенство химических потенциалов вещества в фазах (условие химического равновесия)].

Эти три условия можно записать в виде одного — равенства химических потенциалов вещества в фазах при одинаковых температуре и давлении:

$$\mu'(T, p) = \mu''(T, p). \qquad \textbf{(6.11)}$$

Условие фазового равновесия (6.11) показывает, что при равновесии двух фаз одного и того же вещества давление является функцией температуры, т. е. параметры T и p перестают быть независимыми.

Заметим, что полученные условия фазового равновесия (6.10) или (6.11) справедливы только для однородных фаз, т. е. при отсутствии поля внешних сил. Если же фазы находятся во внешнем поле (например, в поле силы тяжести), то при равновесии в обеих фазах одинаковы лишь температуры, давление же и химический потенциал в каждой фазе являются функциями координат. Не зависящей от координат величиной оказывается не химический потенциал, а химический потенциал плюс потенциальная энергия частицы в поле (см. задачу 6.4).

§ 29. УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ РАВНОВЕСИЯ ОДНОРОДНОЙ СИСТЕМЫ

Термодинамическая устойчивость системы определяется второй вариацией какого-либо термодинамического потенциала, если она не равна нулю. Найдем вначале общее выражение устойчивости системы, а потом исследуем и вторую вариацию соответствующего термодинамического потенциала.

Рассмотрим закрытую систему, находящуюся в термостате с температурой T под постоянным давлением p. Общим условием устойчивости равновесия такой системы является минимум ее энергии Гиббса $G = U - TS + pV$. Это означает, что состояние системы в термостате при данных p и T с координатами (экстенсивными параметрами) V и S является устойчивым, если при небольшом спонтанном изменении координат ее энергия Гиббса G возрастает: $\Delta G = G_1 - G > 0$, т. е.

$$U_1 - U - T(S_1 - S) + p(V_1 - V) > 0, \qquad \textbf{(6.12)}$$

где U — внутренняя энергия исходного равновесного состояния системы при данных p, T с координатами V, S; U_1 — внутренняя энергия неравновесного состояния, равная (см. § 26) ее равновесному значению при координатах V_1, S_1 и других силах p_1, T_1, удерживающих систему в равновесии с этими координатами.

Аналогично, равновесное состояние системы с координатами V_1, S_1 при постоянных p_1 и T_1 будет устойчивым, если при небольшом спонтанном изменении этих координат выполняется, подобно неравенству (6.12), условие

$$U - U_1 - T_1(S - S_1) + p_1(V - V_1) > 0. \qquad \textbf{(6.13)}$$

Сложив неравенства (6.12) и (6.13), получим следующее соотношение между разностями различных параметров двух близких устойчивых состояний однородной системы*):

$$\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V > 0 \tag{6.14}$$

или

$$\begin{vmatrix} \Delta T & \Delta p \\ \Delta V & \Delta S \end{vmatrix} > 0, \tag{6.15}$$

где $\Delta T = T_1 - T$, $\Delta S = S_1 - S$, $\Delta p = p_1 - p$, $\Delta V = V_1 - V$.

Определяющее устойчивость системы выражение в левой части неравенства (6.15) назовем матрицей устойчивости. Неравенство (6.14) для определителя этой матрицы позволяет получить конкретные условия устойчивости однофазной системы в различных условиях. В самом деле, разделим неравенство (6.14) сначала на квадрат изменения координаты $(\Delta V)^2$ при постоянном значении термодинамической силы T, сопряженной координате S, а потом на квадрат разности координаты $(\Delta S)^2$ при постоянной термодинамической силе p, сопряженной первой координате V. Тогда

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta V}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\Delta T}{\Delta S}\right)_p > 0.$$

Это означает, что в устойчивом равновесном состоянии однородной системы для любых небольших изменений каждой ее координаты при постоянстве термодинамических сил, сопряженных другим координатам, выполняются, как достаточные условия устойчивости, термодинамические неравенства

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0. \tag{6.16}$$

Следовательно, $C_p > 0$ в состоянии устойчивого равновесия. В общем случае, когда координатой фазы является параметр a, а сопряженной ему обобщенной силой — величина A, условия устойчивости имеют вид

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_A = \frac{T}{C_A} > 0.$$

Разделим теперь неравенство (6.14) сначала на квадрат изменения первой координаты $(\Delta V)^2$ при постоянном значении координаты S, а потом на квадрат изменения координаты $(\Delta S)^2$ при постоянстве V. Тогда

---

*) В общем случае сложных систем с переменным числом частиц вместо (6.14) имеем $\sum_i \Delta A_i \Delta a_i > 0$ (знаки A_i и a_i определяются из уравнения $dU = TdS - pdV + \mu dN = \sum_i A_i da_i$).

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta V}\right)_S<0,\ \left(\frac{\Delta T}{\Delta S}\right)_V>0.$$

Значит, в состоянии устойчивого равновесия однородной системы для любых небольших изменений каждой ее координаты при постоянстве других координат выполняются неравенства

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S<0,\ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V=\frac{T}{C_V}>0. \qquad \textbf{(6.17)}$$

Следовательно, $C_V>0$ в состоянии устойчивого равновесия.

Таким образом, однородная система находится в состоянии устойчивого равновесия, если ее матрица устойчивости (6.15) положительна (это условие является необходимым и достаточным) или же если выполняются условия устойчивости (6.16) и (6.17) (эти условия являются достаточными, но не необходимыми, так как возможно устойчивое состояние и при нарушении этих условий).

Достаточным условием устойчивого равновесия является также и положительное значение второй вариации энергии Гиббса*) $\delta^2 G>0$. Эту вариацию легко найти из общего условия равновесия и устойчивости $\Delta G>0$. Действительно, при заданных T_0 и p_0 из неравенства (6.12) имеем

$$\Delta G=\Delta U-T_0\Delta S+p_0\Delta V>0,$$

где Δ — вариация любого порядка, выводящая систему из равновесия, и для независимых переменных $\Delta S=\delta S$ и $\Delta V=\delta V$. Изменение ΔU при виртуальных изменениях S и V с точностью до членов второго порядка малости относительно независимых вариаций δS и δV равна

$$\Delta U=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\delta S+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\delta V+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\delta S^2+\right.$$

$$\left.+2\frac{\partial U}{\partial S\partial V}\delta S\delta V+\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\delta V^2\right)=T\delta S-p\delta V+$$

$$+\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\delta S^2+2\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\delta S\delta V-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\delta V^2\right],$$

а условие равновесия и устойчивости (6.18) принимает вид

$$\Delta G=(T-T_0)\delta S+(p_0-p)\delta V+$$

$$+\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\delta S^2+2\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\delta S\delta V-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\delta V^2\right]=$$

$$=\delta G+\frac{1}{2}\delta^2 G>0.$$

---

*) Для нахождения условий устойчивости можно использовать другие термодинамические потенциалы.

Из условия равновесия $\delta G=0$ находим $T=T_0$ и $p=p_0$, т. е. при равновесии температура и давление системы равны соответственно температуре и давлению термостата.

Из условия устойчивости $\delta^2 G>0$ получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \delta S^2+2\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \delta S\delta V-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \delta V^2>0.$$

Как известно, квадратичная форма положительна, если составленный из коэффициентов формы детерминант и его главные миноры положительны, поэтому условия устойчивости

$$D_V=\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix}=\frac{\partial(T,\ -p)}{\partial(S,\ V)}>0,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V=\frac{T}{C_V}>0,\quad -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S>0,$$

что совпадает с (6.17). Назовем D_V *детерминантом устойчивости*, $(\partial X_i/\partial x_i)_{x_j}$ — *адиабатными коэффициентами устойчивости* (АКУ), $(\partial X_i/\partial x_i)_{x_j}$ — *изодинамическими коэффициентами устойчивости* (ИКУ), где $X_i=T,\ -p,\ \ldots,\ x_i=S,\ V,\ \ldots$. Заметим, что, по определению положительной величины, $0\leqslant D_V\leqslant\infty$.

Пользуясь свойствами якобианов, легко преобразовать АКУ в ИКУ и, наоборот, ИКУ в АКУ:

$$D_V=\frac{\partial(T,\ -p)}{\partial(S,\ V)}=\frac{\partial(T,\ -p)}{(S,\ -p)}\frac{\partial(S,\ -p)}{\partial(S,\ V)}=\left(\frac{\partial T)}{\partial S}\right)_p\left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S,$$

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

$$D_V=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p\left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Следовательно, D_V всегда можно привести к диагональной форме, являющейся произведением АКУ и ИКУ.

Если разделить неравенство (6.14) на произведение изменений координат $\Delta V\Delta S$ при постоянстве всех обобщенных сил, кроме какой-либо одной из них, то вследствие неопределенности знака этого произведения получим, что в устойчивом равновесии однородной системы каждая из производных $(\partial T/\partial V)_p$, $(\partial p/\partial S)_T$ или положительна, или отрицательна, т. е. имеют место неравенства

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\gtrless 0,\quad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T\gtrless 0.$$

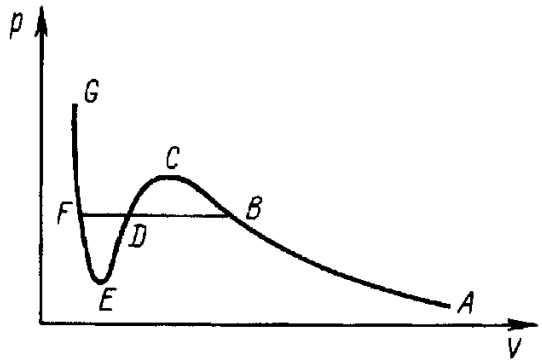

Рис. 21.

Условие $C_V > 0$ (так же как и $C_p > 0$) в состоянии устойчивого равновесия выполняется, если термодинамическая температура T положительна. Но, с другой стороны, условие $C_V > 0$ выражает определение того, какая температура больше, а какая — меньше*).

Таким образом, принимая в соответствии с этим определением понятия «бóльшая или меньшая температура» $C_V > 0$, мы выбираем положительную температуру T. Такой выбор знака T приводит по второму началу к тому, что при тепловом контакте двух тел теплота самопроизвольно переходит от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой. Это позволяет легко понять физический смысл условий устойчивости (6.16) или (6.17). Действительно, предположим, что при $T > 0$ К условие $C_p > 0$ не выполнялось бы и вместо него было бы $C_p < 0$. Тогда при флуктуациях, вызывающих отдачу системой теплоты термостату, температура этой системы повысилась бы, что привело бы, в свою очередь, к дальнейшей отдаче теплоты (так как $T > 0$ К) и система, следовательно, при $C_p < 0$ не могла бы быть в устойчивом равновесии. Аналогично, если вместо $(\partial p/\partial V)_T < 0$ будет $(\partial p/\partial V)_T > 0$, то это означает, что даже при небольшом флуктуационном уменьшении объема давление в системе уменьшится. Это вызвало бы дальнейшее сжатие объема и т. д. Следовательно, система находилась не в равновесии.

Условия (6.16), (6.17) обеспечивают устойчивость равновесия по отношению к небольшим флуктуациям. При больших флуктуациях, когда начинают выступать неучтенные особенности поверхности флуктуационных зародышей, эти условия оказываются недостаточными. Например, в состояниях переохлажденного пара или перегретой жидкости условия (6.16) выполняются, хотя эти состояния устойчивы только при образовании во время флуктуаций плотности небольших зародышей новой фазы, а при флуктуациях с образованием больших зародышей однородные системы распадаются на две фазы. Это обусловлено особой ролью поверхностной энергии зародышей (которую мы до сих пор не учитывали): при малых каплях образование их приводит к увеличению свободной энергии F системы, поэтому эти капли исчезают; при больших зародышах образование их может привести к уменьшению F, что ведет к разделению системы на

*) Принимается, что при сообщении телу теплоты при постоянных внешних параметрах его температура повышается, т. е. $C_V > 0$.

две фазы, указывая на метастабильность однородной системы (см. § 57).

Рассмотрим в связи с полученными условиями устойчивости однородной системы газ Ван-дер-Ваальса. Изотерма этого газа при температуре ниже критической изображена на рис. 21. Часть AB соответствует газу, часть FG — жидкости. В этих состояниях $(\partial p/\partial V)_T<0$, что указывает на их устойчивость. Состояния, лежащие на участке CE, неустойчивы, так как для них $(\partial p/\partial V)_T>0$. Точка C является граничной для устойчивости отдельно взятой газовой фазы относительно ее непрерывных изменений (не связанных с образованием новой фазы). С точки B, как правило, газ начинает конденсироваться, а двухфазное состояние определяется прямолинейным участком BF. Участки BC и EF соответствуют метастабильным состояниям пара и жидкости соответственно (см. задачу 6.6).

§ 30. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ — БРАУНА

Общие условия устойчивости равновесия термодинамических систем приводят к тому, что внешнее воздействие, выводящее систему из состояния равновесия, вызывает в этой системе такие процессы, которые ослабляют это воздействие. Это положение было установлено Ле Шателье в 1884 г. и обосновано Брауном в 1887 г. и названо *принципом Ле Шателье — Брауна*.

Принцип Ле Шателье — Брауна был получен чисто интуитивно, в результате поиска термодинамического аналога закона индукции Ленца: *индукционный электрический ток имеет такое направление, при котором ослабляется внешняя причина его вызывающая*.

Значение принципа Ле Шателье — Брауна состоит в том, что он позволяет предсказать направление, в котором под влиянием внешнего воздействия изменится термодинамический процесс, протекающий в произвольной системе.

Выведем этот принцип для систем, в которых при процессах сохраняются химический состав и масса (при процессах с изменением масс компонентов и фаз системы принцип Ле Шателье — Брауна также имеет место, но доказывается иначе).

Рассмотрим систему, состояние которой определяется переменными x_1 и x_2. Пусть X_1 и X_2 — действующие на нее обобщенные силы. Дифференциал некоторой функции состояния Y равен

$$\mathrm{d}Y=X_1\,\mathrm{d}x_1+X_2\,\mathrm{d}x_2.$$

Тогда $(\partial X_1/\partial x_2)_{x_1}=(\partial X_2/\partial x_1)_{x_2}$ и

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{x_1}=\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1}\right)_{x_2}, \qquad \textbf{(6.18)}$$

так как $d(Y - X_1x_1 - X_2x_2) = -x_1 dX_1 - x_2 dX_2$. Выразим производную $(\partial x_1/\partial X_1)_{x_2}$ через производные $(\partial x_1/\partial X_1)_{X_2}$, $(\partial x_1/\partial X_2)_{X_1}$ и $(\partial x_2/\partial X_2)_{X_1}$. Используя свойства якобианов, находим

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} = \frac{\partial(x_1 x_2)}{\partial(X_1 x_2)} = \frac{\partial(x_1, x_2)\partial(X_1 X_2)}{\partial(X_1, X_2)\partial(X_1, x_2)} = \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(X_1, X_2)}\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{X_1}$$

Но, согласно формуле (6.18),

$$\frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(X_1 X_2)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} & \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{X_1} \\ \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1}\right)_{x_2} & \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2}\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} -$$

$$-\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{X_1}\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2}\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} - \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)^2_{X_1},$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} - \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)^2_{X_1}\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{X_1} \qquad \textbf{(6.19)}$$

Если благодаря условиям устойчивости

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} > 0, \qquad \textbf{(6.20)}$$

то

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} < \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} \qquad \textbf{(6.21)}$$

Это неравенство и выражает *принцип Ле Шателье — Брауна*. Если в системе, в которой поддерживаются постоянными параметры x_1 и x_2, внешним воздействием X_1 изменять параметр x_1, то это вызовет изменение x_2 и X_2, а мерой воздействия будет $\partial x_1/\partial X_1$. Но при внезапном увеличении X_1 происходящий процесс вначале можно рассматривать как при постоянном X_2. Следовательно, в это время приложенное воздействие характеризуется производной $(\partial x_1/\partial X_1)_{X_2}$. Когда же снова наступит равновесие и параметр x_2 примет поддерживаемое внешней средой прежнее значение, то изменение x_1 за счет внешнего воздействия будет определяться производной $(\partial x_1/\partial X_1)_{x_2}$. Принцип Ле Шателье — Брауна утверждает, что в новом равновесном состоянии, в которое переходит система, изменение параметра x_1 за счет внешнего воздействия ослаблено, т. е.

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} < \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2}$$

Можно привести ряд примеров, в которых проявляется этот принцип.

1. Рассмотрим систему в термостате. Изменим в некоторый момент давление на систему. Это вызовет изменение объема и температуры. Мерой воздействия будет $\partial V/\partial p$. В первый момент благодаря внезапности изменения p процесс практически является адиабатным, поэтому внешнее воздействие определяется производной $(\partial V/\partial p)_S$. После установления равновесия и восстановления прежней температуры воздействие будет определяться производной $(\partial V/\partial p)_T$. По принципу Ле Шателье — Брауна в новом равновесном состоянии воздействие ослаблено и

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S.$$

Этот результат легко получить непосредственно, используя в качестве неравенства (6.20) условие устойчивости $C_p > 0$. Действительно, из $-\mathrm{d}F = p\mathrm{d}V + S\mathrm{d}T$ видно, что в данном случае $X_1 = p$, $x_1 = V$, $X_2 = S$, $x_2 = T$, поэтому в соответствии с условием $C_p > 0$

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0$$

и, следовательно, согласно неравенству (6.21),

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$

2. Увеличим внешнее давление на тело, уменьшая его объем. При этом возникнет изменение температуры и тело стремится снова увеличить объем; поэтому те тела, которые от нагревания сжимаются (например, вода при температуре ниже 4° С), будут от сжатия охлаждаться.

3. Сообщим смеси из льда и воды некоторое количество теплоты. Тогда лед начнет таять, благодаря чему не происходит повышение его температуры, которое иначе наблюдалось бы.

4. Пусть имеются два вещества в состоянии химического равновесия. Если им сообщить некоторое количество теплоты, то произойдет реакция, охлаждающая систему. Следовательно, при повышении температуры будут разлагаться вещества, возникающие путем экзотермической реакции, и, наоборот, будут возникать эндотермические соединения.

5. Для соли, находящейся в насыщенном растворе, повышение температуры вызывает растворение, если последнее связано с охлаждением; в противном случае происходит выпадение кристаллов.

6. При движении проводника в магнитном поле возникает индукционный ток, на который магнитное поле действует с силой, препятствующей движению. Ток, возникающий в проводнике, при приближении к нему магнита отталкивает последний,

и наоборот. Из этого примера видно, что правило Ленца является частным случаем принципа Ле Шателье — Брауна.

7. Если электрический ток проходит через спай двух металлов, то температура спая изменяется в таком направлении, что возникающий термоэлектрический ток стремится ослабить силу тока, пропускаемого через спай (*явление Пельтье*).

Из этих примеров видно, что принцип Ле Шателье — Брауна обусловлен устойчивостью равновесного состояния. Действительно, если бы всякий первичный процесс усиливался еще дальше благодаря вызванному им вторичному процессу, то это привело бы к полному расстройству равновесия в системе. Проводник, находящийся в магнитном поле и получивший толчок, продолжал бы двигаться дальше и притом ускоренно; магнит, слегка оттолкнутый от катушки, продолжал бы двигаться от нее.

Принцип Ле Шателье — Брауна применим не ко всем системам и не ко всем возможным внешним воздействиям: необходимо предварительное условие — некоторая степень устойчивости начального состояния системы. Принцип Ле Шателье — Брауна неприменим к процессам, переводящим систему в более устойчивое состояние, например к взрывам, к реакциям, вызываемым с помощью подогревания, и др.

ЗАДАЧИ

6.1. Идеальный газ находится в адиабатно изолированном цилиндре с поршнем под постоянным внешним давлением. Непосредственно вычислив вариации энтропии δS и $\delta^2 S$, показать, что при равновесии энтропия является максимальной.

6.2. Показать, что в системе с $S=\text{const}$ и $p=\text{const}$ равновесие наступает при минимуме энтальпии H, а в системе с $S=\text{const}$ и $V=\text{const}$ — при минимуме внутренней энергии U.

6.3. Определить условия равновесия двух фаз разных веществ, т. е. двухфазной двухкомпонентной системы, когда каждый компонент входит в состав только одной фазы.

6.4. Определить условия равновесия системы во внешнем поле.

6.5. Условия устойчивости равновесия (6.16) выведены для малой части большой однородной системы. В каком случае они справедливы и когда несправедливы для системы в целом?

6.6. Показать, что участок BC на кривой Ван-дер-Ваальса (рис. 21) соответствует метастабильному состоянию переохлажденного пара, а участок FE, характеризуя метастабильное состояние жидкости, не соответствует перегретой жидкости.

6.7. Если состояние изотропного магнетика характеризуется величинами:

а) H и B, то

$$dU = T\,dS - p\,dV + H\,dB/(4\pi),$$

б) H и J, то

$$dU' = T\,dS - p\,dV + H\,dJ,$$

где $U' = U - H^2/(8\pi)$. Согласно условию устойчивости равновесия, $(\partial A/\partial a)_T < 0$. Для магнетика это условие имеет вид:

а) $\left(\dfrac{\partial H}{\partial B}\right)_T = \dfrac{1}{\mu} > 0 \quad [a = B,\ A = -H/(4\pi)]$,

что вполне согласуется с опытом ($\mu > 0$);

б) $\left(\frac{\partial H}{\partial J}\right)_T = \frac{1}{\varkappa} > 0,$

что противоречит опыту, показывающему термодинамическую устойчивость диамагнетиков, хотя для них $\varkappa < 0$. Разъяснить причину возникшего противоречия.

6.8. Вследствие электронной эмиссии в полости внутри металла образуется электронный газ. Исходя из минимума свободной энергии при равновесии, определить плотность электронного газа $(n = N/V)$ в полости при температуре T, если работа выхода электрона равна I, а энтропия электронного газа равна энтропии одноатомного идеального газа.

6.9. Показать, что, согласно условиям устойчивости равновесия, при $T \to 0$ К в температурной зависимости теплоемкостей C_p и C_V вида $C = aT^n$ $(a = \text{const})$ показатель $n \geqslant 1$.

6.10. Показать, что если в некотором устойчивом состоянии однородной системы $(\partial p/\partial V)_T = 0$, то в этом состоянии $(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$, а $(\partial^3 p/\partial V^3)_T < 0$.

6.11. Показать, что если в некотором состоянии $(\partial T/\partial S)_p = 0$, то для устойчивости такого состояния должна одновременно обращаться в нуль также и вторая производная $(\partial^2 T/\partial S^2)_p = 0$, а $(\partial^3 T/\partial S^3)_p > 0$.

6.12. Показать, что если в некотором устойчивом состоянии $(\partial T/\partial V)_p = 0$, то в этом состоянии $(\partial^2 T/\partial V^2)_p = 0$, а $(\partial^3 T/\partial V^3)_p$ может быть как положительной, так и отрицательной.

6.13. Показать, что если в некотором состоянии $(\partial p/\partial S)_T = 0$, то для устойчивости этого состояния должна одновременно обращаться в нуль и вторая производная, а $(\partial^3 p/\partial S^3)_T \gtrless 0$.

6.14. В некотором состоянии однородной системы $(\partial p/\partial V)_S = 0$. Каковы условия устойчивости этого состояния?

6.15. Свободная энергия F неравновесной системы при данных внешних условиях, по Леонтовичу*), равна

$$F(x) = \psi(x) - U, \tag{1}$$

где U — потенциальная энергия силового поля, при котором состояние x является равновесным; $\psi(x)$ — свободная энергия этого равновесного состояния, соответствующего измененным внешним условиям системы — наличию внешнего поля. Показать, что общее условие равновесия системы в термостате при постоянном объеме — минимальность свободной энергии при равновесии — установленное нами из основного неравенства термодинамики для неравновесных процессов, можно также получить из невозможности вечного двигателя второго рода (первая часть второго начала), используя выражение (1) для свободной энергии неравновесной системы.

---

*) См.: **Леонтович М. А.** О свободной энергии неравновесного состояния // ЖЭТФ. 1938. **8**. С. 844.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Исходя из второго начала термодинамики, мы установили (см. § 14), что отношение абсолютных температур T_1 и T_2 двух состояний какой-либо системы выражается показательной функцией

$$T_1 / T_2 = e^I, \tag{7.1}$$

где

$$I = \int_{t_1}^{t_2} \frac{(\partial A / \partial T)_a dt}{(\partial U / \partial a)_t + A}.$$

Отсюда обычно делается вывод, что термодинамическая температура не может менять свой знак, что ее всегда можно считать положительной (или только отрицательной). Такой вывод, однако, превышает то, что в действительности выражает соотношение (7.1), полученное при анализе квазистатических процессов и устанавливающее, что абсолютная температура T не может менять знак при квазистатическом переходе из одного равновесного состояния в другое. Поэтому оно оставляет открытым вопрос об изменении знака T, если система переходит из одного равновесного состояния в другое нестатическим путем.

§ 31. СУЩЕСТВОВАНИЕ СОСТОЯНИЙ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ

Вывод о постоянстве знака температуры T из выражения (7.1) можно сделать только тогда, когда к нему дополнительно присоединяется утверждение, что состояния, достижимые из данного неравновесно, всегда достижимы из него и равновесно. Это утверждение, как показывает опыт, справедливо во всех случаях обычных, чаще всего встречающихся систем. Поэтому для таких систем термодинамическая температура не может менять знак и ее всегда можно считать положительной (или только отрицательной). Из одного же соотношения (7.1) без указанного дополнительного утверждения не следует невозмож-

ность существования наряду с положительными и отрицательных температур.

Нельзя отрицать возможность существования отрицательных абсолютных температур и исходя из третьего начала термодинамики. Действительно, недостижимость 0 К температуры приводит лишь к невозможности перехода через него от положительных к отрицательным абсолютным температурам, но не исключает возможности существования отрицательных абсолютных температур (наряду с положительными температурами).

Состояния с отрицательными абсолютными температурами не только возможны, но и существуют в действительности. Многочисленные эксперименты по ядерному магнитному резонансу привели в 1951 г. к созданию состояний с отрицательными абсолютными температурами. Условия для существования системы при отрицательных абсолютных температурах, как мы увидим ниже, являются настолько жесткими, что такие системы редко встречаются в практике, исключая некоторые системы ядерных спинов.

Отрицательные термодинамические температуры достигаются не посредством отнятия у системы всей энергии теплового движения, а, наоборот, сообщением системе энергии больше той, которая соответствует бесконечной температуре. У большинства тел это сделать невозможно, так как у них при бесконечно высокой температуре внутренняя энергия бесконечна. Такие системы не могут находиться в состояниях с отрицательной температурой, если для них уже выбрана положительная температура. Однако у некоторых систем внутренняя энергия с ростом температуры $T \to \infty$ асимптотически приближается к конечному граничному значению, а это позволяет получить состояния систем с отрицательной температурой, когда ей сообщается энергия, большая данного граничного значения. В таких состояниях система, обладая энергией, большей энергии при бесконечной температуре, имеет «ультрабесконечную» температуру. Но в математике нет «ультрабесконечности» на числовой прямой, а есть только бесконечно удаленная точка, и если мы эту точку перейдем, то будем приближаться к 0 К с отрицательной стороны (рис. 22): направо от нуля по числовой оси, покидая $+\infty$,

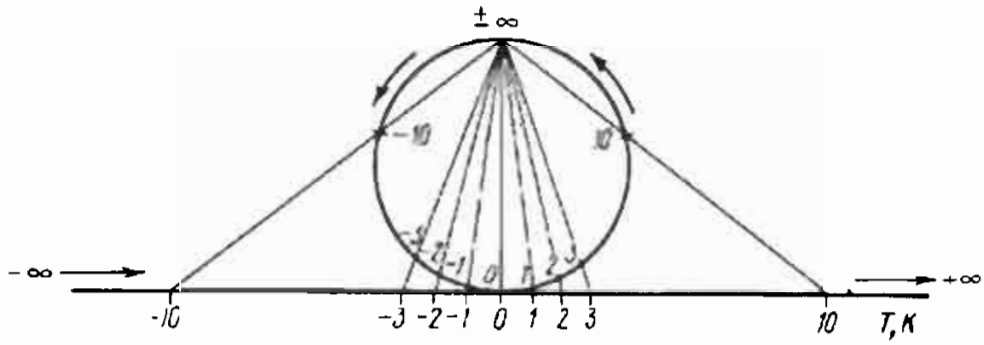

Рис. 22.

придем от $-\infty$ к нулю. Числовую ось можно спроецировать на числовую окружность, где бесконечно удаленной точке соответствует самая верхняя точка окружности. Обходя окружность против часовой стрелки, получим всю числовую ось. Таким образом, при отрицательной температуре система не холоднее, чем при $+0$ К, а горячее, чем при бесконечной температуре ($\pm\infty$ К). Другими словами, область отрицательных абсолютных температур лежит не «под 0 К», а «над бесконечной температурой». Поэтому отрицательные температуры выше положительных. Температура в направлении ее роста проходит на шкале в последовательном порядке значения:

$$+0\ \text{К},\ \ldots,\ +500\ \text{К},\ \ldots\ \pm\infty,\ \ldots,\ -500\ \text{К},\ \ldots,\ -0\ \text{К}. \qquad (7.2)$$

Температура $+1000$ К является промежуточной между $+500$ и -500 К. Искусственность приведенного построения T-шкалы является случайным результатом произвольного выбора обычной температурной функции. Если бы температурная функция была выбрана в виде $-1/T$, то самые низкие температуры соответствовали бы $-\infty$ для этой функции, бесконечные температуры на обычной T-шкале — нулю, отрицательные температуры — положительным значениям этой функции. Для такой температурной функции алгебраический порядок и порядок хода от меньшей к большей температуре были бы идентичны. Функция $-1/T$ часто используется в термодинамике при исследовании свойств систем в области 0 К, так как она позволяет «расширить» температурную шкалу при низких температурах. Из изложенного видно, что для отрицательных температур $T^* = -1/T$-шкала*) по многим причинам более удобна, чем T-шкала.

§ 32. СИСТЕМА С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ

Следующая простая модель показывает, как на практике осуществляются отрицательные термодинамические температуры.

Пусть имеется система «элементарных магнитов» (например, электронные, атомные или ядерные магнитные моменты) во внешнем магнитном поле H. Согласно квантовой механике, положение этих элементарных магнитов в поле H квантуется, т. е. угол между направлениями магнитного момента и напряженности H поля может принимать только определенные значения. В случае спиновых магнитных моментов этот угол имеет только два значения: 0 и 180°. Оба эти положения спина являются одинаково устойчивыми, хотя для магнитной стрелки компаса

*) Эта шкала, предложенная В. Томсоном в 1848 г., не получила, однако, распространения. Позже им была предложена T-шкала, в которой температура имеет конечный наименьший предел.

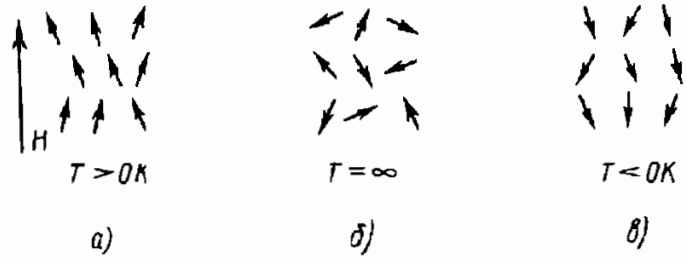

Рис. 23.

устойчиво только одно ее положение — вдоль напряженности магнитного поля. В этом состоит отличие квантовой системы от классической.

При низкой температуре молекулярные магниты устанавливаются в сильном магнитном поле, как показано на рис. 23, *а*, т. е. приходят в состояние с наименьшей энергией (или, как говорят, в системе заняты преимущественно более низкие энергетические уровни). При сообщении системе магнитов энергии (приводящей к увеличению ее температуры) уже не все магниты ориентируются по напряженности поля, и чем большую энергию получает система, тем более беспорядочным будет распределение магнитов. Наступает такой момент, когда беспорядочность становится полной — система полностью утрачивает намагниченность. Это соответствует температуре $T = +\infty$, характеризующей равномерное распределение частиц по всем энергетическим уровням (рис. 23, *б*). Продолжая сообщать энергию системе, можно достигнуть того, что элементарные магниты ориентируются против напряженности внешнего поля (рис. 23, *в*) так, что возникает преимущественная заселенность верхних энергетических уровней (инверсная заселенность уровней). В этом состоянии внутренняя энергия системы больше, чем при бесконечно высокой температуре, и, следовательно, система имеет отрицательную температуру.

Сформулируем основное условие, которому должна удовлетворять система, находящаяся в состоянии с любой отрицательной термодинамической температурой: *энергия термодинамической системы должна иметь конечное предельное значение при $T \to \infty$ и конечное число энергетических уровней.*

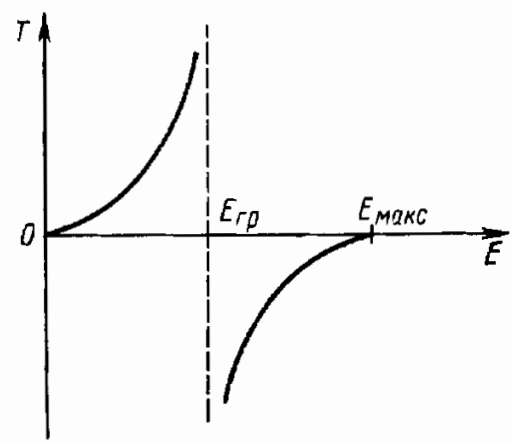

Рис. 24.

Разумеется, система должна быть теплоизолирована от всяких других систем, не удовлетворяющих основному условию, т. е. время установления термодинамического

равновесия в системе должно быть малым по сравнению с временем, за которое заметная энергия теряется или приобретается от других систем.

Зависимость внутренней энергии системы, способной находиться в состояниях с отрицательной абсолютной температурой, от температуры показана на рис. 24 ($E_{гр}$ — граничное значение энергии при $T=\infty$).

Большинство систем не удовлетворяет указанным выше требованиям, вследствие чего системы с отрицательными абсолютными температурами встречаются редко. Система ядерных спинов у некоторых кристаллов удовлетворяет этим условиям*). Термодинамическое равновесие в такой системе устанавливается посредством ядерного спин-спинового взаимодействия. Этот спин-спиновой процесс установления термодинамического равновесия характеризуется временем релаксации τ_2, которое имеет порядок 10^{-5} с. Взаимодействие спиновой системы с решеткой характеризуется временем релаксации τ_1, которое составляет многие минуты, т. е. значительно больше τ_2. В термодинамике спиновых систем взаимодействие с решеткой соответствует утечке теплоты сквозь стенки системы. Значительное различие времен τ_1 и τ_2 приводит к тому, что система спинов по достижении внутреннего термодинамического равновесия еще относительно большое время остается в практической изоляции от решетки. В течение этого времени можно говорить о термодинамически равновесной спиновой системе.

Равновесная система с отрицательной абсолютной температурой была впервые осуществлена в 1951 г. Перселлом и Паундом**) в результате экспериментов по изучению свойств системы ядерных спинов в очень чистых кристаллах фтористого лития LiF. У этих кристаллов время τ_1 спин-решеточной релаксации при комнатной температуре порядка 5 мин, а время τ_2 спин-спиновой релаксации приблизительно равно периоду ларморовской прецессии ядерного магнитного момента во внешнем магнитном поле, значение которого меньше 10^{-5} с.

Во внешнем магнитном поле энергия системы ядерных спинов имеет верхнюю границу при $T\to\infty$.

Таким образом, у системы ядерных спинов LiF в магнитном поле выполняются все условия существования равновесных состоя-

---

*) Особенностью этой системы частиц, обладающих спином, является отсутствие у нее пространственных степеней свободы.

) См.: **Purcell E. M., Pound R. V. The Physical Review, 81. 1951. С. 279. Подробности интерпретации работы Перселла и Паунда и обсуждение в целом вопроса об отрицательных температурах см. в статье: **Поулз Л.** Отрицательные абсолютные температуры и температуры во вращающихся системах координат // УФН 1964. Т. 84. Вып 4. С. 693; в статье: **Строцкий Г. В., Тропнин В. Н.** К термодинамике спиновых систем. — В кн.: Статистическая физика и квантовая теория поля. М., 1973. С. 280.

ний с отрицательной температурой. Перселл и Паунд перевели эту систему из состояния с положительной температурой в состояние с отрицательной температурой, направив напряженность внешнего магнитного поля против ядерных магнитных моментов.

В настоящее время «приведение» спиновой системы в состояние с отрицательной абсолютной температурой достигается с помощью 180-градусного высокочастотного импульса, который, действуя на образец в течение промежутка времени Δt, сравнимого с τ_2, поворачивает макроскопический магнитный момент на 180°. Таким образом, процесс перехода системы от положительных термодинамических температур к отрицательным является *принципиально неравновесным*, так как изменение внешнего параметра (напряженности поля), приводящее к такому переходу, происходит за время, сравнимое с временем релаксации τ_2. Очевидно, что для необычных систем возможны случаи, когда состояния, достижимые из данного состояния нестатически, недостижимы из него квазистатически.

Если равновесные состояния с инверсной заселенностью энергетических уровней и, следовательно, с отрицательной абсолютной температурой можно получить только у необычных систем, которыми являются лишь спиновые системы, то стационарные неравновесные состояния с инверсной заселенностью уровней можно непрерывной «подкачкой» создать и у обычных систем. Это осуществляется в таких усилительных установках, как мазеры. Очень часто, говоря об инверсной заселенности энергетических уровней, употребляют понятие отрицательной абсолютной температуры, однако это лишь условное терминологическое понятие, поскольку инверсная заселенность уровней еще не есть состояние с отрицательной температурой. Необходимо, чтобы система находилась в равновесном состоянии при инверсной заселенности уровней, как это наблюдается в спиновых системах.

§ 33. ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ

Системы с отрицательными абсолютными температурами обладают рядом специфических свойств, которых нет у обычных систем. Чтобы установить эти свойства, сформулируем, опираясь на опыт, вначале основные законы термодинамики для таких систем.

1. Термодинамические понятия «работа», «теплота», «количество теплоты», «более нагретое тело» употребляются при анализе состояний с отрицательной температурой в том же смысле, что и в случае состояний с положительными абсолютными температурами. Это означает, что формулировка первого начала термодинамики для систем с отрицательной абсолютной температурой остается без изменения:

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W.$$

Остается также прежней формулировка второго начала термодинамики в виде закона о существовании и возрастании энтропии, другие же формулировки этого начала изменяются. Выберем за исходное такое выражение второго начала, которое непосредственно следует из опыта по превращению теплоты в работу и работы в теплоту.

В гл. 3 мы отмечали, что второе начало термодинамики устанавливает, во-первых, общую закономерность превращения теплоты в работу и, во-вторых, выражает специфические закономерности как обычных, так и необычных систем. Общая закономерность превращения теплоты в работу в обоих случаях систем состоит в том, что при таком превращении в замкнутом круговом процессе часть теплоты непременно отдается рабочим телом другим телам. Этот (первый) элемент компенсации, который в случае обычных систем совпадает со вторым элементом компенсации (изменением термодинамического состояния других тел), приводит к существованию энтропии у равновесной системы (см. § 13). Отсюда следует, что второе начало, сформулированное Каратеодори, не изменяется: *вблизи каждого состояния любой термически однородной системы существуют такие состояния, которые недостижимы из него адиабатным путем*. Это означает, что у всякой равновесной системы в состоянии с отрицательной абсолютной температурой (как и в случае обычных систем) существует энтропия как функция ее состояния

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T}. \tag{7.3}$$

Специфическая закономерность превращения теплоты в работу и работы в теплоту в случае обычных систем, как известно, состоит в том, что если при превращении теплоты в работу в замкнутом круговом процессе происходит изменение термодинамического состояния других тел, то превращение работы в теплоту не связано с таким изменением:

$$\underset{\longrightarrow}{Q > W} \text{ и } \underset{\longrightarrow}{W = Q}. \tag{7.4}$$

Как показывает опыт*), в случае необычных систем, когда они находятся в состояниях с $T < 0$ К, специфическая закономерность прямого и обратного превращений теплоты в работу заключается в том, что теплота превращается в работу без всяких изменений в окружающих телах, работу же в теплоту

*) Имеются в виду эксперименты по ядерному магнитному резонансу, которые здесь не изложены.

невозможно полностью превратить в замкнутом процессе без изменения в окружающих телах*).

$$\underset{\longrightarrow}{Q=W} \text{ и } \underset{\longrightarrow}{W>Q}. \tag{7.5}$$

Поэтому второе начало для необычных систем при $T<0$ К можно сформулировать в следующем виде: *невозможен вечный двигатель второго рода, причем это утверждение допускает обращение.*

Это означает, что в замкнутом круговом процессе при $T<0$ К ни теплоту нельзя превратить в работу без компенсации (имеется в виду первый элемент компенсации), ни работу в теплоту (имеется в виду второй элемент компенсации).

Таким образом, для любых систем (обычных и необычных) можно исходить из следующей формулировки второго начала: *невозможен вечный двигатель второго рода, причем это утверждение не допускает обращения в случае обычных систем и допускает обращение при $T<0$ К для необычных систем.*

Понятия «обратимый и необратимый процессы» определяются в случае отрицательных абсолютных температур тем, связаны ли обратные им процессы с некомпенсированным превращением работы в теплоту. Так, процесс перехода системы из состояния *1* в состояние *2* называется *обратимым*, если обратный переход из *2* в *1* не связан с некомпенсированным превращением работы в теплоту; процесс же перехода системы из *1* в *2* называется *необратимым*, если обратный переход из *2* в *1* связан с некомпенсированным превращением работы в теплоту.

Определения равновесного и неравновесного процессов остаются без изменения.

Из соотношений (3.1) или (7.4) для неравновесных процессов в обычных системах получаем (см. § 17) $T\mathrm{d}S>\mathrm{d}U+\delta W$ и

$$\mathrm{d}S>0 \tag{7.6}$$

в случае адиабатно-изолированной системы.

Аналогично, из соотношений (7.5), представляющих второе начало термодинамики для необычных систем при $T<0$ К, можно найти аналитическое выражение этого закона при неравновесных процессах в таких системах. Для этого рассмотрим два близких состояния равновесия *1* и *2* некоторой необычной системы (при отрицательных абсолютных температурах). Пусть при неравновесном переходе из *1* в *2* (см. рис. 9) системе сообщается количество теплоты $\delta Q_{\text{нр}}$ и она совершает работу. Тогда, по первому началу,

---

*) Превращения теплоты в работу и работы в теплоту являются, следовательно, дополнительными: когда возможно одно без изменения в других телах, невозможно другое, и наоборот.

$$\delta Q_{\text{нр}} = \mathrm{d}U + \delta W_{\text{нр}}. \qquad (7.7)$$

Если же система переходит из состояния *1* в *2* равновесно, то количество теплоты, получаемое ею от того же термостата, δQ, а совершенная работа δW, так что

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W. \qquad (7.8)$$

Вычитая уравнение (7.8) из (7.7), получаем

$$\delta Q_{\text{нр}} - \delta Q = \delta W_{\text{нр}} - \delta W \equiv R. \qquad (7.9)$$

Значение $R \neq 0$, так как в противном случае это означало бы, что необратимый процесс *1—2* можно провести в обратном порядке без компенсации. Значение $R \nless 0$, так как в противном случае это означало бы, что за цикл внешняя работа затрачена на нагревание термостата без всякого изменения в других телах, что [см. (7.5)] невозможно. Величина R может быть больше нуля, так как это соответствует работе за цикл за счет теплоты термостата, что [см. (7.5)] возможно. Таким образом,

$$\delta Q_{\text{нр}} > \delta Q \text{ и } \delta W_{\text{нр}} > \delta W,$$

а так как $\delta Q = T\mathrm{d}S$, то

$$T\mathrm{d}S < \delta Q_{\text{нр}}.$$

При адиабатно-неравновесных процессах, когда $\delta Q_{\text{нр}} = 0$, получаем ($T < 0$ К)

$$\mathrm{d}S > 0,$$

что выражает закон возрастания энтропии при неравновесных процессах в изолированных системах с отрицательной температурой. Из изложенного видно, что закон о существовании и возрастании энтропии (второе начало) выполняется как в случае обычных, так и в случае необычных систем.

Основные уравнения и неравенство термодинамики для систем при отрицательных абсолютных температурах имеют вид

$$T\mathrm{d}S \leqslant \mathrm{d}U + \delta W, \qquad (7.10)$$

где равенство относится к равновесным, а неравенство — к неравновесным процессам.

Различные утверждения третьего закона термодинамики остаются неизменными при отрицательных абсолютных температурах, если под абсолютным нулем температуры понимать 0 К как положительной, так и отрицательной температуры. Температуры +0 К и −0 К соответствуют совершенно различным физическим состояниям. Для первого система находится в состоянии с наименьшей возможной энергией, а для второго — с наивысшей. Система не может стать холоднее, чем +0 К, так как она не может больше отдать энергию. Она не может стать горячее, чем −0 К, так как она не может больше поглотить энергию.

Принцип недостижимости абсолютного нуля формулируется следующим образом: *невозможно с помощью любой, как угодно идеализированной процедуры за конечное число операций охладить любую систему до* $+0$ К *или нагреть любую систему до* -0 К.

Удельная теплоемкость падает до нуля как при $+0$ К, так и при -0 К. Физическая причина этого состоит в том, что и при $+0$ К, и при -0 К все элементы системы в конце концов попадают в свои энергетические состояния с наименьшей или наибольшей энергией и теплота больше не может быть соответственно отнята или поглощена. Удельная теплоемкость при температуре $T=\pm\infty$ (обе эти температуры физически тождественны, так как соответствуют одинаковым значениям всех термодинамических величин) также падает до нуля, но по другой причине: при приближении к $T=\pm\infty$ температурные изменения системы велики при малых изменениях ее внутренней энергии. (Приближение теплоемкости системы к нулю в этой области и позволяет затратой конечной энергии довести систему до бесконечной температуры.)

Рассмотрим теперь некоторые свойства систем в состояниях с отрицательной абсолютной температурой.

1. Из уравнения (7.3) следует, что при сообщении системе теплоты ($\delta Q>0$) энтропия ее не увеличивается, как при положительных абсолютных температурах, а уменьшается — система переходит в более упорядоченное состояние.

2. С помощью основного уравнения термодинамики (7.10) можно установить, в каком направлении переходит теплота при тепловом контакте двух тел с различной температурой.

Пусть имеются два тела с отрицательными температурами T_1 и T_2. Допустим, что от первого тела ко второму переходит количество теплоты δQ, когда они приведены в тепловой контакт. Тогда, поскольку процесс теплопередачи при конечной разности температур необратим, по формуле (3.57) имеем

$$-\frac{\delta Q}{T_1}+\frac{\delta Q}{T_2}>0,$$

откуда $T_1>T_2$. Следовательно, согласно температурной шкале (7.2), теплота самопроизвольно переходит от горячего тела к холодному. [Мы говорим, что первое тело является более горячим, чем второе, если второму телу надо сообщить теплоту (без изменения внешних параметров), чтобы после этого оно при тепловом контакте находилось в равновесии с первым телом.]

Нетрудно также убедиться, что при тепловом контакте систем с температурами разных знаков теплота переходит от тел с отрицательной температурой к телу с положительной температурой, т. е. опять-таки от горячего тела к холодному.

3. При отрицательной термодинамической температуре могут быть проведены различные круговые процессы, подобные магнитному циклу Карно.

Пусть, как обычно, T — температура теплоотдатчика, а T_2 — теплоприемника. Тогда к. п. д. цикла Карно

$$\eta = 1 - T_2/T_1.$$

Так как температура теплоотдатчика больше, чем теплоприемника, то $T_1 > T_2$, $|T_2| > |T_1|$, $T_2/T_1 > 1$ и, следовательно, $\eta < 0$. Это означает, что при отрицательной абсолютной температуре, для того чтобы теплоту отнять от горячего тела и передать холодному, необходимо затратить работу. При этом, согласно первому началу, холодному телу сообщается больше теплоты, чем отнято у горячего на совершенную работу. Когда такой двигатель действует в противоположном направлении, т. е. выполняет роль холодильной машины, то при переносе теплоты от холодного тела к горячему им производится работа. Если потом с помощью теплового контакта обоих тел позволить перейти теплоте от горячего тела к холодному, то получим периодически работающий двигатель, который, не вызывая никаких изменений в окружающей среде, производит работу за счет теплоты одного (холодного!) тела. Как видим, в области отрицательных абсолютных температур можно осуществить вечный двигатель второго рода Томсона — Планка.

К. п. д. цикла Карно, действующего между отрицательными температурами, так же как и в области положительных температур, меньше единицы. Это означает, что как при положительных, так и при отрицательных температурах тепловые двигатели поглощают теплоту больше, чем производят работу.

Цикл Карно (обратимый) между температурами с разными знаками осуществить невозможно. Дело в том, что с помощью равновесного адиабатного намагничивания системы спинов можно повысить температуру на положительной шкале температур как угодно высоко, но ее нельзя заставить перейти к отрицательным значениям. Аналогичное утверждение справедливо, если начальное состояние имеет отрицательную температуру. Переход системы от положительных к отрицательным температурам можно осуществить только с помощью нестатического процесса (см. § 32).

4. Адиабатное размагничивание спиновой системы при отрицательной температуре нагревает систему, а не охлаждает, как при положительной температуре.

5. Легкость, с которой теплота превращается в работу, приводит к важным практическим применениям систем с отрицательной температурой.

При отрицательной температуре большинство сопротивлений отрицательно, поэтому системы при такой температуре являются усилителями: электромагнитная волна, прошедшая через систему

с отрицательной температурой, не поглощается, а усиливается. Это наблюдается у обычных систем с условной отрицательной температурой, что используется в таких усилительных установках, как мазеры и лазеры.

§ 34. УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ СИСТЕМ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ

Рассмотрим в заключение вопрос об условиях устойчивости состояний системы с отрицательными температурами.

Для этого будем исходить из основного неравенства (7.10) систем с отрицательными температурами. Для нестатических процессов в таких системах из неравенства (7.10) получаем

$$T\,\mathrm{d}S < \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V, \qquad \textbf{(7.11)}$$

откуда следует, что в изолированных системах ($U=\mathrm{const}$, $V=\mathrm{const}$) с $T<0$ К равновесие наступает при максимальной энтропии.

Таким образом, общим условием равновесия изолированной системы при отрицательной температуре является, как и в случае положительной температуры, максимальность энтропии системы:

$$\Delta S<0 \text{ или } \delta S=0,\ \delta^2 S<0.$$

Для того чтобы найти общее условие равновесия при $T<0$ К для системы в термостате с постоянным объемом или с постоянным давлением, перейдем в неравенстве (7.11) к соответствующим независимым переменным. Тогда

$$\mathrm{d}F > -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V, \qquad \textbf{(7.12)}$$

$$\mathrm{d}G > -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p. \qquad \textbf{(7.13)}$$

Из неравенства (7.12) видно, что при изотермоизохорных неравновесных процессах в системе с $T<0$ К энергия Гельмгольца возрастает и максимальна при равновесии. Общее условие равновесия в этом случае можно записать в виде

$$\Delta F<0 \text{ или } \delta F=0,\ \delta^2 F<0.$$

Аналогично из неравенства (7.13) получаем общее условие равновесия системы в термостате ($T<0$ К) при постоянном давлении:

$$\Delta G<0 \text{ или } \delta G=0,\ \delta^2 G<0.$$

Конкретные условия устойчивости равновесия такой системы определяются или непосредственно из общего условия $\Delta\Phi<0$, или из условия $\delta^2 G<0$. При $\Delta G<0$, подобно формуле (6.16) находим $\Delta T\Delta S-\Delta p\Delta V<0$, откуда $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V=\frac{T}{C_V}<0$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T>0$ или

$$C_V > 0 \text{ и } (\partial p/\partial V)_T > 0, \tag{7.14}$$

а также $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} < 0$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S > 0$ или

$$C_p > 0 \text{ и } (\partial p/\partial V)_S > 0. \tag{7.15}$$

Таким образом, условия устойчивости равновесных состояний системы с отрицательными температурами выражаются неравенствами (7.14) или (7.15).

ЗАДАЧИ

7.1. Температура одного тела $T_1 = 100$ К, другого $T_2 = -100$ К. Чему равна разность температур $T_2 - T_1$?

7.2. Построить графики зависимости внутренней энергии от энтропии для обычных и необычных систем.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

РЕЛЯТИВИСТСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамические величины и уравнения классической термодинамики установлены для тел в собственной системе отсчета, в которой они покоятся. Найдем релятивистские преобразования этих величин при переходе к движущейся системе отсчета и получим уравнения релятивистской термодинамики.

§ 35. РЕЛЯТИВИСТСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА

Впервые релятивистское обобщение термодинамики было проведено в 1907 г. Планком. Он исходил из допущения, что уравнения первого и второго начал сохраняют свой вид во всех неинерциальных системах отсчета, и, установив инвариантность энтропии, нашел один и тот же релятивистский закон преобразования температуры T и количества теплоты Q при движении тела со скоростью v (см § 39):

$$T=T^{(0)}\sqrt{1-\beta^2},\quad Q=Q^{(0)}\sqrt{1-\beta^2}, \tag{8.1}$$

где $T^{(0)}$ — собственная температура, т. е. температура в системе $K^{(0)}$, в которой тело покоится; $\beta=v/c$ — скорость света.

Таким образом, по Планку, тело холоднее в движущейся системе отсчета K и количество теплоты Q соответственно меньше количества теплоты $Q^{(0)}$ в собственной системе $K^{(0)}$. В том же году Эйнштейн воспроизвел результаты Планка. Более полувека преобразования (8.1) не вызывали возражений ни у кого из физиков и повторялись во всех монографиях и учебниках. И лишь 60 лет спустя развернулась оживленная дискуссия вокруг вывода Планка, после опубликования в 1963 г. статьи немецкого физика Отта. В этой статье Отт, исходя, как и Планк, из инвариантности вида уравнений первого и второго начал термодинамики, получил преобразования для T и Q, обратные тем, которые нашел Планк. Согласно Отту, в движущейся системе отсчета тело горячее, а количество теплоты больше (см. § 39):

$$T=T^{(0)}/\sqrt{(1-\beta^2)},\quad Q=Q^{(0)}/\sqrt{1-\beta^2}. \tag{8.2}$$

Отличие преобразований (8.2) от (8.1) обусловлено тем, что в движущейся системе отсчета разделение энергии, переданной телу, на работу и теплоту оказывается неоднозначным. Отт в отличие от Планка принял в своей статье другое выражение для работы.

При сообщении телу теплоты ему передается связанная с нею масса, поэтому в движущейся системе тело изменяет импульс. А так как сила равна производной по времени от импульса, то это означает, что в движущейся системе над телом совершается работа, которую и принял во внимание Планк. Отт же рассматривал эту работу просто как часть переданной телу теплоты.

Поскольку и в том, и в другом случаях работа, определенная Планком, так или иначе учитывается, то никакого физического различия между обоими формализмами в применении к происходящим процессам нет и поэтому не существует эксперимента, который мог бы указать, какая из термодинамик — Планка или Отта — является правильной.

Однако после статьи Отта появилось множество работ, в которых обосновывались или преобразования Планка (8.1), или преобразования Отта (8.2). Так

что в настоящее время еще нет общепринятого построения релятивистской термодинамики

Одной из причин этого является то, что теория относительности сама по себе не приводит к однозначному понятию температуры, отнесенной к движущейся системе отсчета. Сейчас это представляется очевидным. В самом деле, температура, как известно, определяется по значению какого-либо экстенсивного параметра того или иного термометрического вещества (по длине столбика жидкости в термометре, по намагниченности магнетика и т.д.).

В теории относительности длина изменяется при переходе от одной инерциальной системы отсчета в другой по закону

$$l=l^{(0)}\sqrt{1-\beta^2} \quad (l\parallel v) \quad \text{и} \quad l=l^{(0)} \ (l\perp v).$$

Поэтому если определять температуру T движущегося тела, например по ртутному термометру, находящемуся с телом в тепловом контакте, то при расположении такого термометра в направлении движения или перпендикулярно ему температура тела относительно системы K будет соответственно равна

$$T=T^{(0)}\sqrt{1-\beta^2} \ (l\parallel v) \quad \textbf{(8.3)} \quad \text{и} \quad T=T^{(0)} \ (l\perp v). \qquad \textbf{(8.4)}$$

Если же определять температуру тела по намагниченности J термометрического вещества, которая релятивистски преобразуется по закону

$$J=J^{(0)} \quad (J\parallel v) \quad \text{и} \quad J=J^{(0)}/\sqrt{1-\beta} \ (J\perp v),$$

то справедливы две формулы:

$$T=T^{(0)} \qquad \textbf{(8.5)} \quad \text{и} \quad T=T^{(0)}/\sqrt{1-\beta^2}. \qquad \textbf{(8.6)}$$

Следовательно, понятие релятивистской температуры нуждается в дополнительном определении, которое в соответствии с методологическим принципом простоты должно быть наиболее общим, простым и практически удобным.

Как видно из выражений (8.3)—(8.6), релятивистская температура, вообще говоря, зависит от выбора экстенсивного параметра термометрического вещества*). Но существуют преобразования (8.4) и (8.5), которые дают одну и ту же температуру движущегося тела независимо от природы этого параметра.

Примем это, одинаковое при всех экстенсивных параметрах, определение релятивистской температуры:

$$T=T^{(0)}. \qquad \textbf{(8.7)}$$

Иначе говоря, определим релятивистскую температуру как лоренцев инвариант, что не связано с предположением инвариантности уравнений первого и второго начал термодинамики. Оно привлекательно еще и тем, что температуры фазовых переходов остаются внутренними свойствами веществ, как в обычной термодинамике. Поэтому температурная шкала может быть определена через зависимость, например, температуры кипения бинарных систем (при заданном давлении) от концентрации. Поскольку давление и концентрация лоренц-инвариантны, это соглашение определяет лоренц-инвариантную температуру.

Такое построение термодинамики для движущихся систем называют *релятивистской термодинамикой с инвариантной температурой*.

§ 36. ИНВАРИАНТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ

Определение релятивистской температуры является первым шагом на пути релятивистского обобщения термодинамики. Второй, более важный шаг такого обобщения состоит в выборе наиболее естественного термодинамического потенциала для релятивистской системы.

---

*) Подобно зависимости эмпирической температуры от выбора термометрического вещества в классической термодинамике.

Как известно, знание какого-либо одного термодинамического потенциала системы позволяет получить все ее термодинамические свойства. Если в качестве независимых переменных выбрать только экстенсивные параметры (энтропию, объем и т. д.), то соответствующим потенциалом будет внутренняя энергия

$$U^{(0)}=U^{(0)}(S^{(0)}, V^{(0)}, N),$$

где N — число частиц и другие экстенсивные параметры.

Если вместо объема $V^{(0)}$ независимой переменной является сопряженная ему интенсивная величина — давление $p^{(0)}$, то термодинамическим потенциалом будет энтальпия $H^{(0)}=U^{(0)}+p^{(0)}V^{(0)}$.

$$H^{(0)}=H^{(0)}(S^{(0)}, p^{(0)}, N). \tag{8.8}$$

Аналогично, $S^{(0)}$ можно заменить на $T^{(0)}$ и соответствующим термодинамическим потенциалом будет энергия Гельмгольца $F^{(0)}=U^{(0)}-T^{(0)}S^{(0)}$:

$$F^{(0)}=F^{(0)}(T^{(0)}, V^{(0)}, N).$$

При релятивистском обобщении термодинамики, как показали Г. Каллен и Дж. Горвиц*), естественнее исходить из выражения для энтальпии. Действительно, в этом случае, как следует из теории относительности, все входящие в выражение (8.8) независимые переменные являются лоренц-инвариантами, тогда как независимые переменные других термодинамических потенциалов имеют либо разные, либо неизвестные законы преобразования. Кроме того, давление в качестве независимой переменной более подходящая величина, чем объем. В классической термодинамике систему можно было заключить в жесткие стенки, но само представление о твердом теле или абсолютно жестких стенках неприемлемо в рамках теории относительности — абсолютно твердое тело передавало бы сигналы с бесконечной скоростью, так как движение, сообщенное одной точке тела, незамедлительно вызовет движение всех остальных точек тела.

В релятивистской термодинамике в отличие от классической стенки влияют на систему. Таким образом, выбор давления в качестве предпочтительного независимого переменного и соответственно энтальпии в качестве естественного термодинамического потенциала связан с теорией относительности. Обобщим выражение (8.8) на движущиеся системы.

Согласно теории относительности, при действительных координатах $x_0=ct$, $x_1=x$, $x_2=y$, $x_3=z$ преобразования компонентов 4-вектора $\mathbf{A}(A_0, A_1, A_2, A_3)$ имеют вид

$$A_0=\frac{A_0^{(0)}+\beta A_1^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad A_1=\frac{A_1^{(0)}+\beta A_0^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad A_2=A_2^{(0)}, \quad A_3=A_3^{(0)}. \tag{8.9}$$

Объем V, давление p, импульс $\mathbf{g}$ и внутренняя энергия U ограниченной в некотором сосуде системы преобразуются по формулам:

$$V=V^{(0)}\sqrt{1-\beta^2}, \quad p=p^{(0)},$$

$$\mathbf{g}=\frac{\mathbf{v}(U^{(0)}+p^{(0)}V^{(0)})}{c^2\sqrt{1-\beta^2}}, \quad U=\frac{U^{(0)}+\beta^2 p^{(0)}V^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{8.10}$$

Переход тела из системы $K^{(0)}$ в систему K можно осуществить без сообщения теплоты (адиабатно) и, следовательно, без изменения энтропии. Таким образом, энтропия является инвариантом преобразований Лоренца:

$$S=S^{(0)} \tag{8.11}$$

Этот результат непосредственно следует также из статистического выражения для энтропии $S=k\ln W$, согласно которому энтропия макросостояния системы

---

*) См. **Каллен Г., Горвиц Дж.** Релятивистская термодинамика // УФН. 1972. **107**. Вып. 3. С. 489.

определяется числом реализующих его микросостояний, а число состояний, как и число частиц N, не зависит от скорости тела и, следовательно, не изменяется при преобразованиях Лоренца.

Если лоренц-инвариантные величины S, p и N взяты в качестве независимых переменных, то и термодинамический потенциал при этих независимых переменных — энтальпия (8.8) — также лоренц-инвариантен.

В собственной системе отсчета энтальпия равна $H^{(0)}=U^{(0)}+p^{(0)}V^{(0)}$. Чтобы получить выражения для энтальпии движущегося тела, воспользуемся следующим. Из теории относительности известно, что энергия и импульс изолированной системы образуют 4-вектор $(U/c,\ g_x,\ g_y,\ g_z)$. Энергия же и импульс системы в сосуде [см. (8.9)] не образуют 4-вектора. Это связано с тем, что система в сосуде сама по себе не является изолированной, поскольку на нее действуют силы давления со стороны стенок сосуда. Согласно формулам (8.10), для такой системы 4-вектор образуют энтальпия и импульс

$$\mathscr{H}=\left\{\frac{U+pV}{c},\quad g_x,\ g_y,\ g_z\right\}. \tag{8.12}$$

В собственной системе энтальпия представляет собой (умноженный на c) нулевой компонент 4-вектора энтальпии-импульса $\mathscr{H}^{(0)}=\left\{\dfrac{U^{(0)}+p^{(0)}V^{(0)}}{c},\ 0,\ 0,\ 0\right\}$. Поэтому энтальпию H движущегося тела можно отождествить с инвариантной функцией 4-вектора $\mathscr{H}$:

$$H=c|\mathscr{H}|=\sqrt{(U+pV)^2-c^2g^2}. \tag{8.13}$$

Это выражение для энтальпии в соответствии с (8.8) будет иметь одинаковый вид во всех инерциальных системах отсчета.

Поскольку знание термодинамического потенциала системы позволяет определить все ее термодинамические свойства, то нахождением выражения (8.13) для инвариантной энтальпии в принципе завершается построение релятивистской термодинамики. Теперь остается получить основное уравнение релятивистской термодинамики и определить все термодинамические следствия соотношений (8.8) и (8.13).

§ 37. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ РЕЛЯТИВИСТСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Интенсивные параметры T, p и другие, будучи лоренц-инвариантами, определяются точно такими же соотношениями, как и в нерелятивистской термодинамике:

$$T=(\partial H/\partial S)_{p,N}, \quad (8.4) \qquad \mu=(\partial H/\partial N)_{S,p}. \tag{8.15}$$

так как $(\partial H/\partial S)_{p,N}=(\partial H^{(0)}/\partial S^{(0)})_{p^{(0)},N}=T^{(0)}=T$, $(\partial H/\partial N)_{S,p}=(\partial H^{(0)}/\partial N)_{S^{(0)},p^{(0)}}=$ $=\mu^{(0)}=\mu$.

В противоположность этому экстенсивные параметры в релятивистской термодинамике нельзя определять такими же соотношениями, как в классической термодинамике. Действительно, так как $V=V^{(0)}\sqrt{1-\beta^2}$, то

$$V^{(0)}=\left(\frac{\partial H^{(0)}}{\partial p^{(0)}}\right)_{S^{(0)},N}=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N}=\frac{V}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{8.16}$$

Таким образом, дифференциал энтальпии движущегося тела имеет вид

$$\mathrm{d}H=T\,\mathrm{d}S+\frac{V}{\sqrt{1-\beta^2}}\mathrm{d}p+\mu\,\mathrm{d}N \tag{8.17}$$

Это дифференциальное уравнение для инвариантной энтальпии является *основным уравнением релятивистской термодинамики*.

Уравнение (8.17) с помощью преобразования Лежандра можно привести к другим независимым переменным, например S, V, N. Тогда, вычитая из обеих частей уравнения (8.17) дифференциал $\mathrm{d}(pV/\sqrt{1-\beta^2})$, получаем

$$\mathrm{d}\left(H-\frac{pV}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)=T\,\mathrm{d}S-p\,\mathrm{d}\left(\frac{V}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)+\mu\,\mathrm{d}N. \qquad \textbf{(8.18)}$$

Левая часть этого уравнения представляет собой дифференциал лоренц-инварианта, который в собственной системе отсчета равен внутренней энергии $U^{(0)}$.

$$H-\frac{pV}{\sqrt{1-\beta^2}}=H^{(0)}-p^{(0)}V^{(0)}=U^{(0)}.$$

Таким образом, при независимых переменных S, V, N основное уравнение релятивистской термодинамики определяет не $U(S, V, N)$, а $U^{(0)}(S, V, N)$. Аналогично, при независимых переменных T, V, N, основное уравнение определяет не $F(T, V, N)$, а $F^{(0)}$. Это указывает на то, что для релятивистской системы энтальпия, а не внутренняя энергия, является естественным термодинамическим потенциалом.

Пользуясь основным уравнением релятивистской термодинамики (8.17), можно решить любой вопрос термодинамики движущихся систем.

§ 38. РЕЛЯТИВИСТСКИЕ РАБОТА И КОЛИЧЕСТВО ТЕПЛОТЫ

В собственной системе отсчета элементарная работа термодинамической системы равна $p\,\mathrm{d}V^{(0)}$. Чтобы подсчитать работу системы в движущейся системе отсчета, будем исходить из формулы (8.10) для внутренней энергии, предполагая, что термодинамическая система совершает только работу, так что $\delta W=-\mathrm{d}U$ и $\mathrm{d}U^{(0)}=-p\,\mathrm{d}V^{(0)}$. Тогда

$$\delta W=-\mathrm{d}U=-\frac{\mathrm{d}U^{(0)}+\mathrm{d}(\beta^2pV^{(0)})}{\sqrt{1-\beta^2}}=\frac{p\,\mathrm{d}V^{(0)}-\mathrm{d}(\beta^2pV^{(0)})}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

и работа термодинамической системы в движущейся системе равна

$$\delta W=p\,\mathrm{d}V-\frac{\beta^2V\,\mathrm{d}p}{1-\beta^2}. \qquad \textbf{(8.19)}$$

Если энергия термодинамической системы изменяется не только при совершении работы, но и за счет сообщения ей теплоты, то $\mathrm{d}U=\delta Q-\delta W$ $\mathrm{d}U^{(0)}=\delta Q^{(0)}-p\,\mathrm{d}V^{(0)}$ и с помощью (8.10) и (8.19) находим

$$\delta Q=\mathrm{d}U+\delta W=\frac{\mathrm{d}U^{(0)}+\mathrm{d}(\beta^2pV^{(0)})}{\sqrt{1-\beta^2}}+\delta W=\frac{\delta Q^{(0)}-p\,\mathrm{d}V^{(0)}+\mathrm{d}(\beta^2pV^{(0)})}{\sqrt{1-\beta^2}}+\delta W=\frac{\delta Q^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

Таким образом получаем выражение для релятивистского количества теплоты

$$\delta Q=\frac{\delta Q^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad \textbf{(8.20)}$$

совпадающее с результатом Отта (8.2).

Из формулы (8.19) видно, что выражение для работы термодинамической системы в движущейся системе координат содержит не только слагаемое с $p\,\mathrm{d}V$, но и с $\mathrm{d}p$. Такой дополнительный вклад в релятивистскую работу обусловлен относительностью одновременности. Чтобы в этом убедиться, рассмотрим систему в закрытом цилиндре (длиной l и площадью сечения s), коаксиальном с направлением движения. Пусть в системе происходит процесс, при котором давление

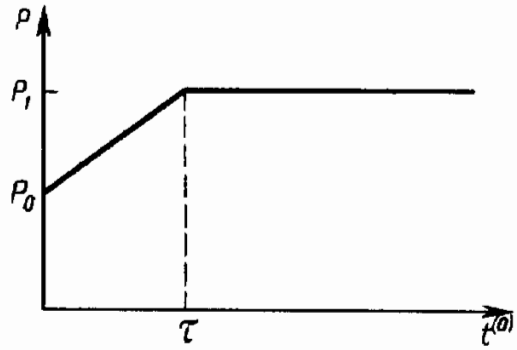

Рис. 25.

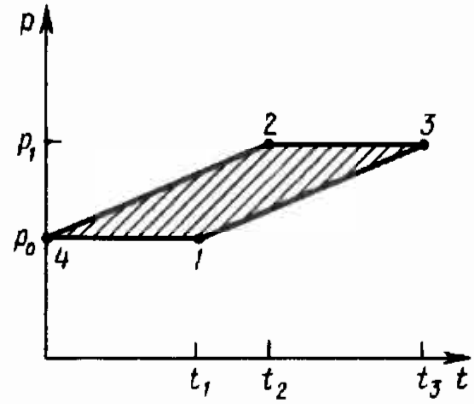

Рис. 26.

возрастает от p_0 до p_1. В собственной системе отсчета этот процесс описывается графиком, приведенным на рис. 25. В движущейся системе давление на передней *1, 2* и задней *3, 4* стенках начинает возрастать не одновременно и конечное давление также достигается в различные моменты времени (рис. 26):

$$t_1=\frac{vl^{(0)}}{c^2\sqrt{1-\beta^2}},\quad t_2=\frac{\tau}{\sqrt{1-\beta^2}},\quad t_3=\frac{\tau+vl^{(0)}/c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Следовательно, работа, совершаемая над системой на задней стенке, не равна работе, совершаемой системой на передней стенке. Обусловленная относительностью одновременности передача энергии системе равна заштрихованной на рис. 26 площади, умноженной на sv. Легко видеть, что эта дополнительная работа приводит к увеличению внутренней энергии системы, равному вычитаемому в выражении (8.19):

$$(p_1-p_0)\,sv\,\frac{vl^{(0)}}{c^2\sqrt{1-\beta^2}}=\frac{\beta^2V^{(0)}\mathrm{d}p}{\sqrt{1-\beta^2}}=\frac{\beta^2V\mathrm{d}p}{1-\beta^2},\qquad\textbf{(8.21)}$$

где $p_1s=F_1$ — сила давления; $p_1svvl^{(0)}/(c^2\sqrt{1-\beta^2})$ — работа этой силы при перемещении $vvl^{(0)}/(c^2\sqrt{1-\beta^2})$ тела за время $vl^{(0)}/(c^2\sqrt{1-\beta^2})$ релятивистского запаздывания изменения давления на передней стенке по сравнению с ее изменением на задней стенке.

Заметим, что вследствие относительности одновременности ограничивающие систему стенки оказывают на нее нетривиальное влияние. Действительно, при движении системы в цилиндре задняя его стенка совершает за 1 с работу psv над системой, такую же работу совершает система на передней стенке. Таким образом, через систему вперед протекает энергия, которая возвращается обратно через боковые стенки. В результате импульс системы увеличивается, а импульс стенок уменьшается. Импульс, переносимый этим потоком энергии, нетрудно вычислить (см. задачу 8.2):

$$\Delta g=pV^{(0)}/(c^2\sqrt{1-\beta^2}).\qquad\textbf{(8.22)}$$

Поэтому для движущегося наблюдателя импульс системы равен

$$g=mv+\Delta g=\frac{m_0v}{\sqrt{1-\beta^2}}+\Delta g=\frac{U^{(0)}v}{\sqrt{1-\beta^2}}+\frac{pV^{(0)}}{c^2\sqrt{1-\beta^2}}=\frac{v(U^{(0)}+pV^{(0)})}{c^2\sqrt{1-\beta^2}}.\qquad\textbf{(8.23)}$$

Нетрудно видеть, что он совпадает с импульсом (8.10), который следует из преобразования 4-вектора энтальпии-импульса (8.12). Поэтому приведенное рассуждение обосновывает введение 4-вектора (8.12). Из него также видно, что появление $pV^{(0)}$ в (8.12) обусловлено потоком энергии, возникающим в результате действия стенок, и связано с относительностью одновременности. Особенно наглядно в этом можно убедиться на примере фотонного газа (см. задачу 8.3).

§ 39. РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОЛИЧЕСТВА ТЕПЛОТЫ ПЛАНКА И ОТТА

Получим релятивистские преобразования Планка и Отта для температуры и количества теплоты и обсудим причину их различия.

Прежде всего заметим, что принимаемые Планком и Оттом неизменность вида уравнения второго начала во всех инерциальных системах отсчета ($\delta Q^{(0)} = T^{(0)} \mathrm{d}S^{(0)}$, $\delta Q = T\,\mathrm{d}S$) и инвариантность энтропии $\delta Q/T = \delta Q^{(0)}/T^{(0)}$ приводят к тому, что δQ и T должны изменяться по одному и тому же закону.

Рассмотрим расширение газа (жидкости) в сосуде, покоящемся в системе $K^{(0)}$. Уравнение первого начала для этого процесса в системе K

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W,$$

причем

$$\delta W = p\,\mathrm{d}V - (\mathbf{v}, \mathrm{d}\mathbf{g}), \tag{8.24}$$

где первое слагаемое соответствует работе расширения газа при изменении его объема, а второе — механической работе внешних сил над системой в термодинамическом процессе. Действительно, исходя из уравнения движения

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{g}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{F}_{\text{д}} \tag{8.25}$$

($\mathbf{F}_{\text{д}}$ — суммарная сила, действующая на газ), для элементарной механической работы силы над термодинамической системой находим $(\mathbf{F}_{\text{д}}, \mathbf{v}\,\mathrm{d}t) = (\mathbf{v}, \mathrm{d}\mathbf{g})$. Таким образом, $\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V - (\mathbf{v}, \mathrm{d}\mathbf{g})$. Подставляя в правую часть этого уравнения выражения (8.10), получаем

$$\delta Q = \frac{\mathrm{d}U^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}} + \frac{v^2 \mathrm{d}(pV^{(0)})}{c^2\sqrt{1-\beta^2}} + p\,\mathrm{d}V^{(0)}\sqrt{1-\beta^2} - \frac{v^2}{c^2}\,\frac{\mathrm{d}U^{(0)} + \mathrm{d}(pV^{(0)})}{\sqrt{1-\beta^2}} =$$

$$= \left[\mathrm{d}U^{(0)} + p\,\mathrm{d}V^{(0)}\right]\sqrt{1-\beta^2} = \delta Q^{(0)}\sqrt{1-\beta^2}.$$

Следовательно, по Планку,

$$Q = Q^{(0)}\sqrt{1-\beta^2}, \qquad T = T^{(0)}\sqrt{1-\beta^2}. \tag{8.26}$$

В отличие от Планка Отт исходил из уравнения движения

$$m_0 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,\frac{\mathbf{v}}{\sqrt{1-\beta^2}} = \mathbf{F}, \tag{8.27}$$

называя (в соответствии с физикой Галилея) силой то, что вызывает ускорение, и принимая (в противоположность взглядам Аристотеля), что для поддержания постоянной скорости движения никакой силы не требуется.

Поэтому, по Отту, механическая работа в термодинамическом процессе равна работе движущей силы (8.27) и, следовательно, должна определяться изменением не полного импульса $\mathbf{g}$, а только его части $\mathbf{g} - Q\mathbf{v}/c^2$, не содержащей импульса $Q\mathbf{v}/c^2$ массы Q/c^2, переданного телу при теплообмене.

Действительно, уравнение движения (8.25) можно записать в виде

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{g}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{m_0\mathbf{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}\right) = m_0\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,\frac{\mathbf{v}}{\sqrt{1-\beta^2}} + \frac{m_0\mathbf{v}}{\sqrt{1-\beta^2}} = \mathbf{F}_{\text{д}} = \mathbf{F} + \Pi, \tag{8.28}$$

где Π — немеханическая потеря импульса за 1 с, обусловленная потерей массы покоя с определенной скоростью (как у ракеты или при сообщении телу теплоты, или при излучении). Если за 1 с телу сообщается количество теплоты Q, то оно получает при этом массу Q/c^2 и импульс $Q\mathbf{v}/c^2$, поэтому

$$\mathbf{F}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\mathbf{g}-\frac{Q}{c^2}\mathbf{v}\right)$$

и элементарная механическая работа равна

$$(\mathbf{F},\,\mathbf{v}\,\mathrm{d}t)=\left(\mathbf{v},\,\mathrm{d}\mathbf{g}-\frac{\delta Q}{c^2}\mathbf{v}\right).$$

Таким образом,

$$\delta W=p\,\mathrm{d}V-\left(\mathbf{v},\,\mathrm{d}\mathbf{g}-\frac{\delta Q}{c^2}\mathbf{v}\right)=p\,\mathrm{d}V-(\mathbf{v},\,\mathrm{d}\mathbf{g})-\frac{v^2}{c^2}\,\delta Q \qquad \textbf{(8.29)}$$

и уравнение первого начала в системе K имеет вид

$$\delta Q=\mathrm{d}U+p\,\mathrm{d}V-(\mathbf{v},\,\mathrm{d}\mathbf{g})+\beta^2\delta Q,$$

откуда с помощью уравнений (8.10) получаем преобразования Отта:

$$Q=Q^{(0)}/\sqrt{1-\beta^2},\quad T=T^{(0)}/\sqrt{1-\beta^2}. \qquad \textbf{(8.30)}$$

Как видно из уравнения (8.28), сила $\mathbf{F}_n$, определяемая как временная производная импульса, равна сумме истинной механической силы $\mathbf{F}$, определяемой по ускорению и импульсу $\mathbf{II}$, немеханически теряемому телом за 1 с. Отсюда следует, что механическую работу в термодинамическом процессе определяет сила $\mathbf{F}$, а не $\mathbf{F}_n$, т. е. в уравнении первого начала надо учитывать работу только силы $\mathbf{F}$. Это подтверждается также тем, что работа (8.29) именно этой силы совпадает с работой (8.19), полученной в релятивистской термодинамике с инвариантной температурой

Действительно, с помощью (8.10) и (8.30) выражение (8.29) принимает вид

$$\delta W=p\,\mathrm{d}V-\frac{v^2\left[\mathrm{d}U^{(0)}+\mathrm{d}\left(pV^{(0)}\right)\right]}{c^2\sqrt{1-\beta^2}}-\frac{c^2\,\delta Q}{c^2\sqrt{1-\beta^2}}=$$

$$=p\,\mathrm{d}V-\frac{\beta^2\left(\delta Q^{(0)}+V^{(0)}\,\mathrm{d}p\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}+\frac{\beta^2\,\delta Q^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}}=p\,\mathrm{d}V-\frac{\beta^2 V\,\mathrm{d}p}{1-\beta^2}. \qquad \textbf{(8.31)}$$

что совпадает с (8.19). Из (8.31) замечаем, что механическая работа давления в термодинамическом процессе $(\mathbf{F},\,\mathbf{v}\mathrm{d}t)$ равна $-\beta^2 V\,\mathrm{d}p/(1-\beta^2)$ и, следовательно, обусловлена относительностью одновременности

Таким образом, в релятивистской термодинамике с инвариантной температурой только релятивистские выражения Отта для работы (8.29) являются правильными.

Тем не менее (см. § 35) никакого физического различия между формализмами Планка и Отта в применении к различным процессам нет. Однако все же наиболее естественным релятивистским обобщением термодинамики является, как мы видели, релятивистская термодинамика с инвариантными температурой и энтальпией.

§ 40. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ. РАВНОВЕСНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

В качестве примера применения релятивистской термодинамики рассмотрим одноатомный идеальный газ и равновесное излучение

В *собственной системе отсчета* термическое и калорическое уравнения состояния, выражения для энтропии и термодинамических потенциалов моля идеального газа имеют такой вид*):

---

*) Для получения соответствующих выражений для ν молей идеального газа надо в формулах для моля газа заменить R на νR, где R — молярная газовая постоянная.

$$pV^{(0)}=RT,\quad U^{(0)}={}^{3}/_{2}RT,$$

$$S=R\ln\left(T^{3/2}V^{(0)}\right)+C=R\ln\frac{T^{5/2}}{p}+C_1,$$

$$U^{(0)}\left(V^{(0)},\ S\right)=\frac{3R}{2\left(V^{(0)}\right)^{2/3}}\exp\left[\frac{2(S-C)}{3R}\right],$$

$$F^{(0)}\left(V^{(0)},\ T\right)=U^{(0)}-TS={}^{3}/_{2}RT\ln(1-\ln T)-RT\ln V^{(0)}-TC,$$

$$G^{(0)}(p,\ T)={}^{5}/_{2}RT(1-\ln T)+RT\ln p-TC,$$

$$H^{(0)}(p,\ S)={}^{5}/_{2}Rp^{2/5}\exp\left[\frac{2(S-C)}{5R}\right].$$

В движущейся системе отсчета соответственно получаем:

$$pV=RT\sqrt{1-\beta^2},$$

$$U=\frac{U^{(0)}+\beta^2pV^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}}=\frac{{}^{3}/_{2}RT+\beta^2RT}{\sqrt{1-\beta^2}}=\frac{(3+2\beta^2)U^{(0)}}{3\sqrt{1-\beta^2}},$$

$$S=R\ln\frac{T^{3/2}V}{\sqrt{1-\beta^2}}+C=R\ln\frac{T^{5/2}}{p}+C_1,$$

$$U(V,\ S)=\frac{(3+2\beta^2)R}{2(1-\beta^2)^{1/6}V^{2/3}}\exp\left[\frac{2(S-C)}{3R}\right],$$

$$F(V,\ T)=U-TS=\frac{3+2\beta^2}{2\sqrt{1-\beta^2}}RT-RT\ln\frac{T^{3/2}V}{\sqrt{1-\beta^2}}-TC,$$

$$G(p,\ T)=G^{(0)}(p,\ T),\quad H(p,\ S)=H^{(0)}(p,\ S).$$

Для равновесного излучения в собственной системе отсчета имеем:

$$p={}^{1}/_{3}\sigma T^4,\quad U^{(0)}=\sigma T^4V^{(0)},$$

$$S={}^{4}/_{3}\sigma T^3V^{(0)},\quad U^{(0)}(S,\ V)=\sigma V^{(0)}\left(\frac{3S}{4\sigma V^{(0)}}\right)^{4/3},$$

$$F^{(0)}\left(V^{(0)},\ T\right)=-{}^{1}/_{3}T^4V^{(0)}\sigma,$$

$$G^{(0)}(p,\ T)=0,\quad H^{(0)}(S,\ p)=S(3p/\sigma)^{1/4}$$

В движущейся системе соответственно имеем:

$$p={}^{1}/_{3}\sigma T^4,\quad U={}^{1}/_{3}(3+\beta^2)\sigma T^4V,$$

$$S=\frac{4\sigma T^4V}{3\sqrt{1-\beta^2}},\quad U(V,\ S)=\frac{3+\beta^2}{3}\sigma V\left(\frac{3S\sqrt{1-\beta^2}}{4\sigma V}\right)^{4/3},$$

$$F(V,\ T)=U-TS=\frac{(3+\beta^2)\sqrt{1-\beta^2}-4}{3\sqrt{1-\beta^2}}\sigma T^4V,$$

$$G(p,\ T)=0,\quad H(p,\ S)=S\left(\frac{3p}{\sigma}\right)^{1/4}$$

Термодинамика релятивистского газа развита в работах Н. А. Черникова на основе кинетического уравнения Больцмана — Черникова.

§ 41. ЭВОЛЮЦИЯ ВСЕЛЕННОЙ ПО СОВРЕМЕННОЙ РЕЛЯТИВИСТСКОЙ ТЕОРИИ ГРАВИТАЦИИ

До сих пор в этой главе термодинамические свойства тел рассматривались на основе специальной теории относительности (СТО) без учета гравитационного поля. Рассмотрим теперь вопрос об эволюции Вселенной на основе современной релятивистской теории гравитации.

Основное содержание СТО, как подчеркивал Г. Минковский, состоит в установлении единой абсолютной пространственно-временно́й формы бытия материи — пространственно-временно́го мира (*мир Минковского*), геометрия которого псевдоевклидова. В этом мире различным системам отсчета соответствует в общем случае различная метрика с коэффициентами $\gamma_{\mu\nu}$ (x) пространства-времени. Например, в произвольной неинерциальной системе координат S' метрические коэффициенты $\gamma'_{\mu\nu}$ оказываются функциями координат x этой системы, что приводит в итоге к появлению ускорения свободной материальной точки относительно S' и сил инерции, выражающихся через производные первого порядка от тензора $\gamma'_{\mu\nu}$ по соответствующим координатам. Кинематически силы инерции характеризуются тем, что «вызываемые» ими ускорения свободных материальных точек не будут зависеть от их масс. Таким же свойством обладают и гравитационные силы, поскольку, как показывает опыт, гравитационная масса тела равна его инертной массе. Этот фундаментальный факт привел Эйнштейна к мысли, что гравитационное поле должно описываться подобно полю сил инерции метрическим тензором $g_{\mu\nu}$, но уже в римановом пространстве-времени.

По Эйнштейну, все физические процессы протекают в гравитационном поле совершенно так же, как и без гравитационного поля, но в соответствующим образом ускоренной (трехмерной) системе координат. Гипотеза Эйнштейна о том, что поле тяготения можно полностью заменить ускоренной системой отсчета, называется *принципом эквивалентности*.

При построении теории тяготения, названной Эйнштейном *общей теорией относительности* (ОТО), он всецело исходил из принципа эквивалентности гравитационного поля нужным образом ускоренных систем отсчета. А так как разным системам отсчета соответствует разная метрика пространства-времени, то Эйнштейн принял за гравитационное поле метрический тензор $g_{\mu\nu}$ риманова пространства-времени. Так принцип эквивалентности привел к отождествлению метрики и гравитации: *компоненты метрического тензора в* ОТО *являются в то же время потенциалами тяготения*.

Гравитационное поле $g_{\mu\nu}$ зависит от распределения и движения материи и определяется уравнениями Гильберта — Эйнштейна для тензора кривизны $R_{\mu\nu}$:

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} R = \frac{8\pi G}{c^4} T_{\mu\nu}, \qquad (8.32)$$

где $G = 6{,}67 \cdot 10^{-11}$ м^3/(кг·с^2) — гравитационная постоянная; R — скалярная кривизна, которая, как и $R_{\mu\nu}$, выражается через $g_{\mu\nu}$; $T_{\mu\nu}$ — тензор энергии-импульса вещества.

Основанная на уравнениях Гильберта — Эйнштейна теория тяготения (ОТО) иногда может привести к результатам, прекрасно совпадающим с экспериментом. Так, по данным наблюдений, перигелий Меркурия поворачивается на 43 угл. с в столетие; по теории тяготения Ньютона и по другим теориям, использующим измененный ньютонов потенциал, этот поворот раза в три меньше наблюдаемого, по ОТО поворот равен 42,98 угл. с, т. е. в точности совпадает с действительным! Аналогично, как было установлено во время полного солнечного затмения 29 мая 1919 г., близкие к наблюдаемым дает ОТО и результаты для отклонения лучей света, проходящих вблизи Солнца (1,75 угл. с).

Вместе с тем в своем развитии ОТО пришла как к неустранимому внутреннему противоречию, так и к ряду физически неприемлемых результатов. Действительно, при создании ОТО Эйнштейн, обосновывая эквивалентность сил инерции и гравитации, исходил из равенства инертной и тяжелой масс, экспериментально установленного с очень большой точностью. Однако, как оказалось, в окончательной теории равенство инертной и тяжелой масс не выполняется! Впервые на это указал В. А. Фок.

Кроме того, как отмечал еще в 1917 г. известный немецкий математик Д. Гильберт, в ОТО не выполняются законы сохранения энергии-импульса и момента количества движения вещества и гравитационного поля вместе взятых.

Такое положение в ОТО обусловлено отождествлением в этой теории гравитационного поля со структурой (метрикой) пространства-времени, с его римановым искривлением. Первичным в ОТО является не материя, а пространство-время. «Первичную роль,— говорил Эйнштейн,— играет пространство, материя же должна быть получена из пространства, так сказать, на следующем этапе»*). Эта методологически неверная основа ОТО и ответственна за все в теории. В самом деле, поскольку в действительности пространство-время является формой существования материи, то, исследуя структуру этой формы, мы можем получить в ряде случаев хорошо согласующиеся с опытом результаты о свойствах гравитационного поля как вида материи. Именно это и имеет место в случаях, о которых упоминалось выше. С другой стороны, в тех явлениях, в которых определяющую

*) **Эйнштейн А.** Собр. научных грудов. М., 1966. Т. 2. С. 89.

роль играет не структура пространства-времени, а находящийся с ним в единстве такой атрибут материи, как движение, ОТО, отождествляющая гравитационное поле с кривизной пространства-времени, приводит к тупиковому результату о неравенстве инертной и гравитационной масс, к отсутствию законов сохранения энергии-импульса и момента количества движения вещества и гравитационного поля вместе взятых, т. е. к отказу от ряда фундаментальных принципов, лежащих в основе физики.

В последние годы А. А. Логуновым*) опубликован ряд работ, в которых после глубокого критического анализа ОТО сделан вывод о ее неприемлемости как физической теории тяготения и построена новая релятивистская теория гравитации (РТГ).

РТГ исходит из строгого выполнения законов сохранения энергии-импульса и момента количества движения вещества и гравитационного поля (что с необходимостью приводит к псевдоевклидову миру Минковского) и из представления о гравитационном поле как физическом поле, источником которого является тензор энергии-импульса всей материи (вещество и гравитационное поле) и которое, в принципе, даже локально не может быть уничтожено выбором системы отсчета.

В итоге в РТГ получена система из 14 уравнений с 14 неизвестными, причем десять из них по форме совпадают с уравнениями Гильберта — Эйнштейна (8.32) с той принципиальной разницей, что все полевые переменные в этих уравнениях зависят (в отличие от ОТО) от единых координат пространства Минковского. Четыре новых уравнения определяют симметричный тензор $\Phi^{\mu\nu}$ самого гравитационного поля; они в корне изменяют характер решения уравнений Гильберта — Эйнштейна.

РТГ объясняет всю имеющуюся совокупность наблюдательных и экспериментальных данных для гравитационных эффектов в Солнечной системе и приводит к новым предсказаниям о развитии Вселенной и гравитационном коллапсе.

В рамках ОТО нестационарные космологические решения уравнений Гильберта — Эйнштейна впервые были получены в 1922 г. известным советским ученым А. А. Фридманом**). По Фридману, существует три типа расширяющихся Вселенных: два бесконечных, а третий — замкнутый, но без границ; выбор той или иной модели существенно зависит от знания средней плотности материи во Вселенной. РТГ приводит к единственной бесконечной, расширяющейся, но «плоской» Вселенной, трехмерная часть которой евклидова. При расширении Вселенной она переходит из состояния с максимальной плотностью в состояние

---

*) См.: **Логунов А. А.** Лекции по теории относительности и гравитации. Современный анализ проблемы. М., 1987.

) См.: **Фридман А. А. О кривизне пространства // УФН. 1963. **80**. Вып 3.

с минимальной плотностью, после чего начинается обратный процесс «сжатия». Такие циклы могут неограниченно повторяться.

Расширение Вселенной приводит к изменению со временем расстояний r между внегалактическими объектами в пространстве, и относительная скорость v удаления двух объектов тем больше, чем они дальше друг от друга:

$$v = Hr, \tag{8.33}$$

где H — *постоянная Хаббла* (названная по имени американского астронома Э. П. Хаббла, открывшего в 1929 г. явление *разбегания галактик* и, таким образом, экспериментально подтвердившего нестационарность Вселенной). По современным данным, постоянная Хаббла равна $H = 3 \cdot 10^{-18}$ с$^{-1}$.

Основной, важный для термодинамики, вывод из приведенного рассмотрения РТГ состоит, по мнению автора учебника, в том, что временная эволюция нашей Вселенной не представляет собой приближения ее к некоторому равновесному состоянию — состоянию *тепловой смерти*.

ЗАДАЧИ

8.1. Установить инвариантность давления при переходе от одной инерциальной системы отсчета к другой.

8.2. Обсудить роль ограничивающих систему стенок в релятивистской термодинамике.

8.3. В системе $K^{(0)}$ движется цилиндр в направлении своей оси со скоростью v. Из середины цилиндра в противоположных направлениях вдоль оси движутся два фотона. Определить общий импульс фотонов после их отражения от торцов цилиндра.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

ОШИБКИ И ЗАБЛУЖДЕНИЯ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

Изучение исторического пути, пройденного наукой, трудностей и противоречий в становлении исходных положений и основных законов является важнейшим фактором ее глубокого понимания и дальнейшего развития.
По-видимому, нет другой области науки, в которой при ее создании и применениях делалось бы такое большое число неверных утверждений и выводов, как в термодинамике. Такие ошибки допускали как основатели термодинамики, так и другие ученые, что говорит о трудности изучаемого предмета. Анализ этих ошибок и заблуждений поучителен.

§ 42. М. ПЛАНК О ГОЛОНОМНОСТИ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВА ТЕПЛОТЫ

Содержанием второго начала термодинамики для равновесных процессов является, по Каратеодори, голономность выражения для элементарного количества теплоты δQ. Планк в своей «Термодинамике» представляет этот замечательный факт как нечто тривиальное, не выражающее никаких особых свойств тел. На примере идеального газа он непосредственно вычисляет выражение

$$\frac{\delta Q}{T}=\frac{C_V\,\mathrm{d}T+p\,\mathrm{d}V}{T}=\mathrm{d}\left(C_V\ln T+R\ln V\right)$$

и убеждается, что оно представляет собой полный дифференциал. А то, что это выражение будет полным дифференциалом и для всякой другой системы, Планк считал возможным показать без использования второго начала, рассматривая сложную систему из идеального газа G и данной системы S. Заставим эту сложную систему $G+S$ совершить круговой процесс без сообщения ей теплоты. Тогда отдельно G и отдельно S должны совершить круговой процесс, причем, очевидно,

$$\oint\limits_G\frac{\delta Q}{T}+\oint\limits_S\frac{\delta Q}{T}=0.$$

Отсюда $\oint\limits_S\frac{\delta Q}{T}=0$, так как, по вычисленному ранее, $\oint\limits_G\frac{\delta Q}{T}=0$ и, следовательно, $\delta Q/T$ — полный дифференциал для всякой системы.

Т. А. Афанасьева-Эренфест указала на ускользающую от внимания ошибку в доказательстве Планка. Дело в том, что до

тех пор, пока ничего не известно про систему S, нельзя ручаться, что круговой процесс для нее не может быть замкнут раньше, чем идеальный газ вступит на ту самую адиабату, из которой он вышел. Поэтому, заботясь только о том, чтобы система совершила круговой процесс в комбинации с газом, можно было бы получить и такое равенство:

$$\oint_S \frac{\delta Q}{T} + \int_G \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

где $\int_G \frac{\delta Q}{T}$ — интеграл, взятый не по замкнутому пути, т. е. отличен от нуля, а следовательно, $\delta Q/T$ для системы S не может быть полным дифференциалом.

Если термически однородная система, состоящая из подсистем *1* и *2*, совершает обратимый адиабатный процесс, то в том случае, когда для первой подсистемы процесс является круговым, для второй системы он будет тоже круговым. Доказать это можно только на основе второго начала термодинамики.

Действительно, при адиабатном процессе в системе, состоящей из подсистем *1* и *2*, имеем

$$\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0, \quad \delta Q_1/T + \delta Q_2/T = 0.$$

Если подсистема *1* совершает круговой процесс, то

$$\oint \frac{\delta Q_1}{T} + \int \frac{\delta Q_2}{T} = 0. \qquad \textbf{(9.1)}$$

По второму началу, $\oint \frac{\delta Q_1}{T} = 0$ и из уравнения (9.1) получаем $\int \frac{\delta Q_2}{T} = 0$, что по тому же закону возможно только при круговом процессе для подсистемы *2*.

§ 43. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО В. НЕРНСТОМ НЕДОСТИЖИМОСТИ 0 К. ДРУГИЕ ОШИБОЧНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА

Продолжая работать над экспериментальным и теоретическим обоснованием тепловой теоремы, В. Нернст в 1912 г. из рассмотрения цикла Карно сделал вывод о недостижимости 0 К. Доказывал он это следующим образом*).

Предположим, что 0 К достижим, тогда можно представить себе цикл Карно (рис. 27), в котором AB — изотерма, BC

*) См.: **Нернст В.** Теоретические и опытные основания нового теплового закона. М.—Л., 1929.

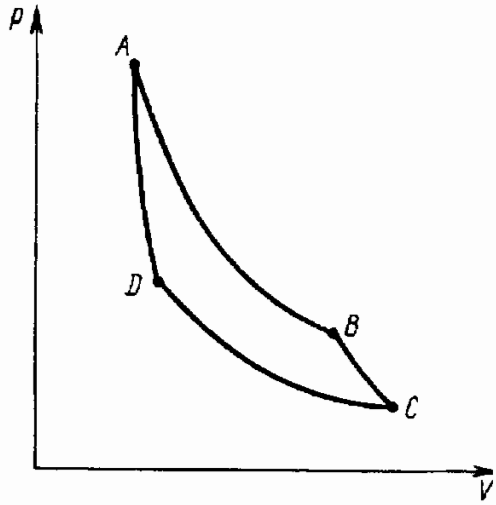

Рис. 27.

и DA — адиабаты, а изотерма CD идет при температуре 0 К. Произведенная за цикл работа измеряется площадью цикла. Так как кривые BC и DA идут без притока теплоты извне, а по тепловой теореме нулевая изотерма совпадает с адиабатой и поэтому на отрезке CD теплота также не поглощается, то получается, что работа за цикл производится за счет теплоты, взятой у теплоотдатчика. Так как это противоречит второму началу, то, следовательно, температура 0 К недостижима.

Однако такой вывод из приведенного доказательства сделать нельзя. Дело в том, что так как при 0 К все процессы являются адиабатными, то, достигнув 0 К, нельзя нагреть рабочее тело до более высокой температуры с помощью обратимого процесса (сжатия) и замкнуть цикл. Таким образом, из рассмотрения Нернста следует не недостижимость 0 К, а невозможность цикла Карно с температурой теплоприемника, равной нулю. Нернст писал, что, для того чтобы вернуться из D в A по адиабате и замкнуть цикл, надо бесконечно мало нагреть рабочее тело, чтобы оно могло уйти от 0 К, а возникающее при таком цикле противоречие со вторым началом доказывает недостижимость 0 К.

Это заключение Нернста подверглось критике Эйнштейна, который считал невозможным осуществление изотермического процесса CD, поскольку при адиабатном сжатии тела в состоянии C оно при практически небольшом трении уйдет с кривой $T=0$ К и будет сжиматься вдоль адиабаты CB (абстракция об обратимых термодинамических процессах здесь невозможна)*). Так что при достижении 0 К цикл Карно вырождается в совокупность двух слившихся адиабат и двух слившихся изотерм: при прямом изотермическом процессе AB от теплоотдатчика берется количество теплоты Q_1, а при обратном процессе BA такое же количество теплоты Q_2 ему отдается и к.п.д. такого цикла равен нулю.

Возражение Эйнштейна относится лишь к попыткам Нернста вывести принцип недостижимости из второго начала. Этот

*) Когда в термодинамике при обычных условиях используется представление об обратимых процессах, то предполагается, что хотя при всех реальных термодинамических процессах и имеются необратимые изменения, но они малы и получаемые при этом результаты справедливы и в пределе полностью обратимых процессов. В цикле Нернста такая абстракция невозможна, поскольку сколь угодно малая степень необратимости уводит систему с нулевой изотермы.

принцип (см. гл. 4) непосредственно следует из тепловой теоремы Нернста и не связан со вторым началом термодинамики.

В различной литературе по термодинамике можно встретить также следующие доказательства недостижимости 0 К.

1. К.п.д. цикла Карно равен

$$\eta=(T_1-T_2)/T_1.$$

При $T_2=0$ К $\eta=1$, т. е. вся теплота, взятая в цикле у теплоотдатчика, превращается в работу. Так как это противоречит второму началу, то 0 К недостижим*). Таким образом получается, что принцип недостижимости 0 К (третье начало) является следствием второго начала термодинамики.

2. Представим себе цикл Карно, у которого теплоприемник имеет температуру $T_2=0$ К. Для такой обратимой машины полное изменение энтропии в цикле было бы равно изменению ее на участке изотермического расширения при температуре T_1:

$$\Delta S=\oint\frac{\delta Q}{T}=\frac{Q_1}{T_1},$$

так как участок изотермического сжатия при $T_2=0$ К представляет собой изоэнтропу $S=0$, а остальные два процесса изоэнтропические. Но, с другой стороны, изменение энтропии в цикле

$$\Delta S=\oint\frac{\delta Q}{T}=0.$$

Возникающее противоречие ($Q_1\neq 0$) доказывает недостижимость нулевой изотермы $T=0$ К**).

Оба эти доказательства недостижимости 0 К являются ошибочными, так как исходят из противоречащего второму началу термодинамики предположения об осуществлении цикла Карно с температурой теплоприемника, равной 0 К.

§ 44. ЭНТРОПИЯ, ИНФОРМАЦИЯ И МЫСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ СЦИЛАРДА

Анализируя вопрос о демоне Максвелла, Л. Сцилард рассмотрел следующий мысленный эксперимент. В закрытом горизонтальном цилиндре, находящемся в контакте с термостатом, содержится газ из одной молекулы. В среднюю часть цилиндра вводится поршень. Молекула оказывается в одной из половин. Для определения направления движения поршня под действием ударов молекулы наблюдатель устанавливает (например, с помощью света) местонахождение молекулы. Если она найдена слева от поршня, то

*) См.: **Кикоин А. К., Кикоин И. К.** Молекулярная физика. М., 1976. С. 300.

) См.: **Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М., 1977. С. 41.

поршень будет двигаться вправо, совершая при достижении основания цилиндра некоторую работу (подъем груза) за счет теплоты Q термостата. Возвращая поршень в первоначальное положение, можно повторить этот процесс произвольное число раз, превращая при этом теплоту в работу и уменьшая энтропию системы. По второму началу, такое превращение теплоты невозможно без компенсации. Сцилард предположил, что в данном случае компенсацией является информация, получаемая наблюдателем при определении местонахождения молекулы. Эта информация приводит к необходимому увеличению энтропии в системе. Таким образом, впервые устанавливается связь между информацией и энтропией.

Однако мысленный эксперимент Сциларда не может служить основанием для каких-либо выводов. Дело в том, что использование одномолекулярного газа допустимо, пока процессы с ним не противоречат газовым законам. Но в момент введения поршня в цилиндр газ сжимается до половины своего объема без затраты работы, что является недопустимой идеализацией мысленного эксперимента Сциларда, вследствие чего этот эксперимент не может использоваться для проверки второго начала термодинамики.

По той же причине эксперимент Сциларда не может служить основанием для отождествления физической энтропии, используемой в термодинамике, с информационной энтропией, введенной Шенноном. В эксперименте Сциларда вообще не требуется никакой предварительной информации о местонахождении молекулы после введения в цилиндр поршня, поскольку само движение поршня указывает на ее местонахождение и превращение теплоты в работу будет происходить независимо от того, где находится молекула.

Термодинамическая энтропия и энтропия информационных процессов — это разные величины, что видно хотя бы из того, что информационная энтропия не является термодинамическим параметром.

В литературе вначале отмечалось отличие этих двух величин, обозначаемых одним словом, но позже многие авторы последовали за Бриллюэном*), отождествившим термодинамическую и информационную энтропии (одним из оснований для этого является мысленный эксперимент Сциларда).

§ 45. СУЩЕСТВОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВТОРОГО РОДА. ЛЕГКОСТЬ СКОЛЬЖЕНИЯ КОНЬКОВ ПО ЛЬДУ. ЗНАК ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Существование фазовых переходов второго рода. Известно, что вещество при заданных T и p находится в том состоянии, в котором его энергия Гиббса G минимальна. Если изобразить на графике зависимость G двух фаз от T (при $p=\text{const}$), то точка

*) См.: **Бриллюэн Л.** Наука и теория информации М., 1960.

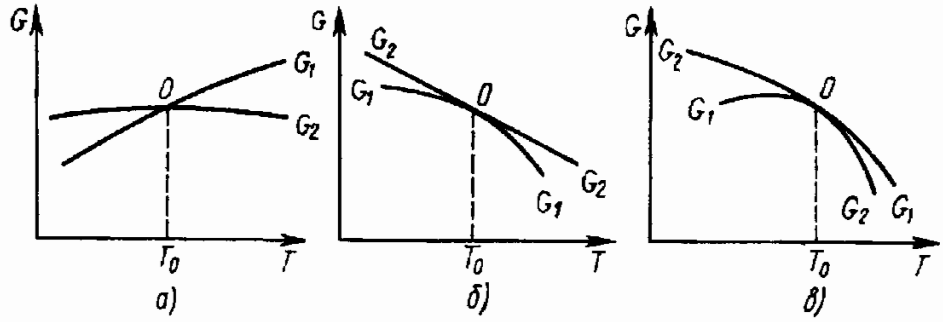

Рис. 28.

T_0 пересечения обеих кривых будет точкой фазового перехода: при прохождении через T_0 вещество изображается точкой на той кривой, которая соответствует меньшим значениям G. При фазовых переходах первого рода пересечение кривых G_1 и G_2 изображено на рис. 28, *а*. При фазовых переходах второго рода касательные к обеим кривым в точке перехода совпадают (поскольку энтропия выражается производной энергии Гиббса по температуре). При простом касании обеих кривых (рис. 28, *б*) переход происходить не может, ибо как при $T < T_0$, так и при $T > T_0$ вещество все время находилось бы в одной и той же фазе. Поэтому в точке перехода две кривые, касаясь, пересекаются (рис. 28, *в*), что приводит к равенству не только первых, но и вторых производных от энергии Гиббса — энтропии и теплоемкости. А это соответствует фазовым переходам не второго, а третьего рода. На этом основании немецкие физики Э. Юсти и М. Лауэ пришли к выводу о невозможности фазовых переходов второго рода.

Ошибка приведенных рассуждений и вывода Юсти и Лауэ основывается на предположении существования перегретых и переохлажденных фаз при фазовых переходах второго рода (подобно тому, как при фазовых переходах первого рода), чего в действительности не наблюдается. Поэтому или правой (от точки перехода) ветви кривой G_1, или левой ветви на рис. 28, *б* не существует.

Легкость скольжения коньков по льду. Известно, что точка плавления льда с повышением давления понижается. Основываясь на этой закономерности, скользкость льда, т. е. легкость скольжения коньков по льду, объясняют следующим образом: под давлением острого конька лед плавится при температуре ниже 0° С, образуя жидкую смазку, которая и обеспечивает легкость катания по льду зимой.

Такое объяснение было дано около 100 лет назад английскими физиками Дж. Тиндалом и О. Рейнольдсом и получило широкое распространение*), хотя оно совершенно не соответствует действительности.

---

*) См.: **Эпштейн П. С.** Курс термодинамики. М., 1948. С. 126; Задачи и упражнения с ответами и решениями. Фейнмановские лекции по физике. М., 1969. С. 308.

В самом деле, из уравнений Клапейрона — Клаузиуса для фазовых переходов первого рода следует, что, для того чтобы точка плавления льда опустилась на несколько градусов, необходимо такое высокое давление, которое лед не способен выдержать. Действительно, удельный объем льда при 0° С равен $v' = 1{,}091$ см^3/г, а воды — $v'' = 1$ см^3/г. Теплота перехода $\lambda = 335$ Дж/г Поэтому

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v'' - v')} = -135 \cdot 10^5 \text{ Па/К},$$

т. е. для понижения температуры плавления льда на 1 К нужно увеличить давление на $135 \cdot 10^5$ Па. А для того чтобы лед начал плавиться, например при $-10°$ С, нужно увеличить давление в среднем до 135 МПа (такое давление лед не может выдержать).

. Как теперь убедительно доказано экспериментально, скользкость льда обусловлена образованием в плоскости скольжения жидкой смазки при превращении в теплоту работы преодолевающих трение движущих сил.

Знак термодинамической температуры. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц*) привели любопытное доказательство того, что термодинамическая температура T может быть только положительной и что при $T < 0$ К было бы вообще невозможно существование равновесных тел. Приведем это доказательство.

«Разделим тело на большое число малых (но макроскопических) частей, и пусть M_a, E_a, P_a обозначают массу, энергию и импульс a-й части. Энтропия S_a каждой части есть функция ее внутренней энергии, т. е. разности между ее полной энергией E_a и кинетической энергией $P_a^2/(2M_a)$ ее макроскопического движения. Поэтому полную энтропию тела можно написать в виде

$$S = \sum_a S_a\left[E_a - P_a^2/(2M_a)\right]. \qquad (1)$$

Предположим, что тело замкнуто. Тогда наряду с энергией сохраняются полный импульс и полный момент импульса тела:

$$\sum_a P_a = \text{const}, \quad \sum_a \left[\mathbf{r}_a, P_a\right] = \text{const}, \qquad (2)$$

где $\mathbf{r}_a$ — радиусы-векторы частей тела. В состоянии равновесия полная энтропия S тела как функция импульсов P_a имеет максимум при дополнительных условиях (2)».

Далее, следуя известному методу неопределенных множителей Лагранжа, находятся необходимые и достаточные условия максимума энтропии как функции импульсов и делается весьма

*) См. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Статистическая физика. Ч. 1, § 10. М., 1976.

важное заключение о том, что температура может быть только положительной: $T>0$ К.

Как видно из изложенного, доказательство положительного знака термодинамической температуры основывается на положении о том, что в состоянии равновесия энтропия замкнутого тела максимальна. Однако это положение следует из второго начала термодинамики при предположении $T>0$ К. Таким образом, строго доказано то, что предположено!

В самом деле, из второго начала для неравновесных процессов в замкнутой системе имеем (см. § 17)

$$T\,\mathrm{d}S>0,$$

откуда при $T>0$ К получаем $\mathrm{d}S>0$; следовательно, в состоянии равновесия замкнутой системы ее энтропия максимальна. Полагая же $T<0$ К, получаем, что в состоянии равновесия замкнутой системы ее энтропия минимальна. Как показано в § 14, законы термодинамики не определяют знака термодинамической температуры и лишь устанавливают, что при равновесных процессах знак T не изменяется. Какой знак следует взять для T — положительный или отрицательный, — это вопрос соглашения.

§ 46. ПАРАДОКС ГИББСА. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПРИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССАХ

Парадокс Гиббса. В работе «О равновесии гетерогенных веществ» Гиббс показал, что возрастание энтропии, вызванное смещением разного рода газов при постоянных температуре и давлении, не зависит от природы этих газов (пока они разные, подчеркивал Гиббс!), в то время как смешение двух масс одного и того же газа не вызывает возрастания энтропии. Таким образом, при переходе от смеси сколь угодно близких по своим свойствам и разделимых из этой смеси классических идеальных газов к смеси одинаковых газов изменение энтропии испытывает скачок

$$\Delta S=2kN\ln 2, \tag{9.2}$$

где k — постоянная Больцмана, N — число атомов каждого из смешиваемых газов [см. (3.46)].

В этом скачке энтропии смещения и состоит *парадокс Гиббса* по Гиббсу.

Однако многие авторы вопреки Гиббсу парадоксом называют не этот скачок изменения энтропии, а не существующее в действительности возрастание энтропии при смешении одинаковых газов, которое возникает при этих вычислениях, если использовать выражение для энтропии $\nu=N/N_A$ молей идеального газа в объеме V в виде

$$S=\nu\left(C_V\ln T+R\ln V+S_0\right) \tag{9.3}$$

и считать S_0 не зависящим от ν (или от $N=\nu N_A$). Действительно, используя (9.3), получаем, что энтропия до смешения двух порций одного и того же газа по ν молей в объемах V равна

$$S_I = 2\nu(C_V \ln T + R \ln V + S_0),$$

а после смешения, когда весь газ из 2ν молей занимает объем $2V$,

$$S_{II} = 2\nu(C_V \ln T + R \ln 2V + S_0).$$

Следовательно, возрастание энтропии при смешении одинаковых газов при постоянных температуре и давлении равно

$$\Delta S = S_{II} - S_I = 2kN \ln 2. \qquad \textbf{(9.4)}$$

Выражения (9.4) и (9.2) совпадают и, по-видимому, на этом основании результат (9.4) ошибочно также называют *парадоксом Гиббса**). Но такой парадокс Гиббса в действительности является недоразумением, которое устраняется, если для энтропии идеального газа использовать правильное выражение (3.40), а не неверное (9.3). Парадокс Гиббса (9.2) остается и при использовании выражения (3.40) для энтропии идеального газа.

Иногда при обсуждении парадокса Гиббса допускается и другое недоразумение. При использовании правильного выражения (3.40) для энтропии газа предполагается, что так как, согласно (3.42), энтропия смешения не зависит от различия между газами, то возрастание энтропии должно иметь место и при смешении одинаковых газов и «это обстоятельство называется парадоксом Гиббса»**). Такое понимание парадокса Гиббса также неверно, так как формулу (3.42) нельзя применять к смешению одинаковых газов (см. § 16).

Встречаются и такие изложения парадокса Гиббса, в которых хотя и отмечается, что формула (3.42) неприменима для смешения тождественных газов, но тем не менее с помощью этой формулы вычисляется возрастание энтропии системы при смешении тождественных газов и утверждается, что энтропия возросла, а состояние системы не изменилось. В этом и состоит парадокс Гиббса***).

Изменение энтропии при неравновесных процессах. В одной из статей по термодинамике доказывается, будто и при некоторых неравновесных процессах $dS = \delta Q_{нр}/T$, так что неравенство $dS > \frac{\delta Q_{нр}}{T}$ не всегда справедливо.

Пусть некоторой системе при постоянном объеме сообщается одно и то же количество теплоты первый раз равновесно,

---

*) **Климонтович Ю. Л.** Статистическая физика. М., 1982. С. 93.

) **Ансельм А. И. Основы статистической физики и термодинамики, М., 1973.

***) См.: **Сивухин Д. В.** Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. М., 1979.

а второй раз неравновесно. Так как работа в обоих случаях равна нулю, то $dU=\delta Q_{нр}=\delta Q=T\,dS$, откуда

$$dS=\frac{\delta Q_{нр}}{T} \tag{9.5}$$

и, следовательно, неравенство $dS>\frac{\delta Q_{нр}}{T}$ не всегда справедливо.

В этом доказательстве предполагается, что если система равновесно перешла из состояния *1* в состояние *2* без совершения работы ($\delta W=0$), то она может и неравновесно перейти из *1* в *2*, не совершая работы ($\delta W_{нр}=0$). Это предположение ошибочно, так как противоречит второму началу термодинамики (см. § 17). Конечные состояния при рассматриваемых равновесном и неравновесном процессах разные, и если при $\delta W=0$ dS и δQ относятся к переходу системы из состояния *1* и *2*, то при $\delta W_{нр}=0$ $\delta Q_{нр}$ относится к переходу системы из состояния *1* в состояние *3*, которому соответствует изменение энтропии dS'. По второму началу, $dS'>\frac{\delta Q_{нр}}{T}$, и это неравенство не противоречит равенству (9.5), поскольку в нем $\delta Q_{нр}$ не относится к переходу системы из состояния *1* в *2*.

§ 47. О ПОСТРОЕНИИ ТЕРМОДИНАМИКИ НА ОСНОВЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА

В одной из книг по термодинамике*) предпринята попытка «математического изложения новой системы термодинамики», в основе которой «лежит идея о полной тождественности форм представления всех равновесных взаимодействий независимо от их рода». Это означает, что если система взаимодействует с окружающей средой через n воздействий разного рода и каждому воздействию отвечает своя координата x_i и своя сила X_i ($i=1, 2, ..., n$) и если в результате взаимодействия системы со средой произошло изменение координаты x_i на dx_i, вследствие чего была совершена элементарная работа

$$\delta W_i=X_i\,dx_i, \tag{9.6}$$

то эта работа (взятая с обратным знаком) принимается за меру любого воздействия среды на систему. В случае теплового воздействия мерой его будет количество теплоты δQ, которое, согласно (9.6), равно

$$\delta Q=T\,dS, \tag{9.7}$$

где тепловой силой является температура T, а тепловой координатой — энтропия S.

---

*) См.: **Леонова В. Ф.** Термодинамика. М., 1968.

Изменение внутренней энергии dU системы при ее взаимодействии со средой равно сумме количеств всех воздействий:

$$dU = \delta Q - \delta W, \tag{9.8}$$

что представляет собой уравнение первого начала термодинамики в его обычной форме. Следовательно, существование функции состояния (координаты) энтропии S, устанавливаемое уравнением (9.7), у всякой равновесной системы, согласно указанной книге, непосредственно следует из тождественности форм представления всех равновесных взаимодействий независимо от их рода без использования второго начала для равновесных процессов, уравнением которого, как известно, является (9.7). Основываясь на уравнении (9.7), справедливом только для равновесных процессов, в книге доказывается также, что неравновесный теплообмен в изолированной системе всегда сопровождается ростом энтропии. При этом считается, что такой результат получен без привлечения второго начала термодинамики для неравновесных процессов и является частным случаем общей тенденции неравновесных взаимодействий в изолированных системах.

Таким образом, оказывается, что при исследовании термодинамических свойств систем второе начало не нужно в полном объеме и основным законом термодинамики является только первое начало (9.8). Такое построение термодинамики является ошибочным.

Идея о тождественности форм представления количественных мер всех равновесных взаимодействий независимо от их рода, несмотря на ее правильность, не вскрывает объективно существующего глубокого качественного отличия теплоты от работы, которое имеет принципиальное значение (характеризуя специфику теплового движения) и которое устанавливает второе начало термодинамики. В самом деле, в то время как количество теплового воздействия Q никаким способом нельзя превратить в механическую работу без других изменений (компенсаций), количества других воздействий могут превращаться в работу без подобных ограничений. Это приводит к тому, что, в то время как количество теплового воздействия Q превращается в механическую работу при обязательном посредстве рабочего тела, количество любого другого воздействия может превратиться в работу и без рабочего тела. Второе начало и выражает особенности теплового движения. Как же можно поэтому строить термодинамику без явного учета этой особенности, т. е. без второго начала термодинамики? Согласно этому закону, к.п.д. теплового двигателя даже в идеальных условиях не может быть равен 1, в то время как в этих условиях к.п.д., например, двигателя, превращающего электрическое воздействие в механическую работу (электродвигатель), равен 1. Кроме того, рассматриваемая система построения термодинамики в действитель-

ности ни в коей мере не позволяет установить возрастания энтропии изолированной системы, в которой протекает неравновесный теплообмен. В книге этот результат получен не на основе положения о тождественности представления всех равновесных взаимодействий, а при молчаливом использовании второго начала термодинамики, что видно из приведенного в книге доказательства.

Пусть имеются два тела с температурами T_1 и T_2. Допустим, что $T_1 > T_2$. При элементарном акте теплообмена тело *1* отдает, а тело *2* получает количество теплоты δQ. В результате произойдет изменение энтропии тел: $dS_1 < 0$, $dS_2 > 0$. Количество теплоты δQ, которым обменялись тела, можно вычислить через параметры этих тел: $-\delta Q = T_1 dS_1$ и $\delta Q = T_2 dS_2$, откуда $T_1 dS_1 = -T_2 dS_2$ или $T_1 |dS_1| = T_2 dS_2$ и $dS_2 = (T_1/T_2)|dS_1|$. Так как, по условию, $T_1 > T_2$, то $T_1/T_2 > 1$ и

$$dS_2 > |dS_1|. \qquad \textbf{(9.9)}$$

Изменение энтропии dS системы равно сумме изменений энтропий тел: $dS = dS_1 + dS_2$. Учитывая (9.9), получаем

$$dS > 0, \qquad \textbf{(9.10)}$$

т. е. энтропия изолированной системы, в которой протекает неравновесный теплообмен, всегда возрастает.

Этот вывод получен при допущении, что теплота сама собой переходит от горячего тела к холодному (одна из формулировок второго начала). При обратном предположении для dS получилось бы неравенство со знаком, обратным (9.10).

§ 48. УСТОЙЧИВЫ ЛИ СОСТОЯНИЯ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ?

Более 40 лет назад в результате изучения парамагнитной релаксации в кристаллах было установлено, что во многих случаях совокупность спиновых моментов можно выделить в отдельную, не обладающую пространственными степенями свободы термодинамическую систему, характеризующуюся температурой, отличной от температуры образца. Особенностью этой спиновой системы является ограниченность спектра, что приводит к возможности нахождения ее как в равновесных состояниях с положительной, так и в равновесных состояниях с отрицательной термодинамической температурой (см. гл. 7).

Так как термодинамика определяет температуру лишь для термодинамически равновесных систем, то это понятие применимо и к указанным равновесным состояниям спиновой системы. Однако во многих книгах по термодинамике и молекулярной физике можно встретить высказывания о том, что состояния с отрицательными температурами — это

термодинамически неравновесные и неустойчивые состояния, понятие температуры к ним неприменимо и такие состояния лишь формально могут характеризоваться как состояния с отрицательной температурой*). Утверждается, например, что «для всех реально существующих систем состояния с отрицательными температурами, строго говоря, являются лишь метастабильными, а не равновесными. В самом деле, состояние системы спинов с магнитными моментами, ориентированными против поля, неустойчиво, так как обладает избытком энергии. За характерное время передачи энергии от спиновых степеней свободы к вращательным и колебательным степеням свободы оно разрушится и перейдет в состояние с положительной температурой, передав избыток энергии другим степеням свободы»**).

Термодинамика систем с отрицательными температурами изложена в гл. 7. Из этой главы можно заключить, что все вышеприведенные утверждения о системах с отрицательными температурами ошибочны. Спиновые состояния с отрицательными температурами — это равновесные состояния, и поэтому к ним применимо термодинамическое понятие температуры. Состояния эти являются устойчивыми, но в отличие от обычных систем их устойчивость характеризуется не минимумом внутренней энергии и энергии Гиббса, а максимумом этих функций (см. § 34). Что касается того, что системы с отрицательной температурой остынут при контакте с телами, имеющими положительную температуру, то тело с $t = 10°$ С тоже остынет при контакте с термостатом, имеющим температуру $t = 5°$ С, однако это не означает, что первоначальное состояние тела было неравновесным и неустойчивым. Теплый воздух в закрытой комнате зимой тоже остынет через характерное время теплопередачи через стены, хотя состояние воздуха все время равновесно и устойчиво. Состояния с отрицательной температурой нельзя представлять себе как состояния водного раствора соли в стакане в первые секунды после его переворачивания вверх дном, когда плотность раствора вверху больше, чем внизу, и система имеет избыток механической энергии, переходящей со временем в энергию теплового движения. При отрицательной температуре (см. § 33) в системе могут быть проведены различные обратимые процессы, чего принципиально нельзя было бы сделать при неравновесном состоянии системы.

Помимо перечисленных выше неверных утверждений о состояниях с отрицательной температурой доказывается также, что термодинамические температуры не могут отличаться знаком,

---

*) См.: **Киконн А. К., Киконн И. К.** Молекулярная физика М., 1976. § 94.

) **Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М., 1977. § 67.

поэтому если принята положительная температура какого-либо состояния произвольного тела (например, температура тройной точки воды, по определению, равна 273,16 К), то термодинамическая температура не может принимать отрицательных значений. Вот это доказательство*).

Допустим, что существует тело, термодинамическая температура T_2 которого отрицательна: $T_2<0$ К. Используем это тело в качестве холодильника в тепловой машине Карно. В качестве нагревателя выберем тело, температура T_1 которого положительна: $T_1>0$ К. Пусть в процессе Карно нагреватель отдал количество теплоты $Q_1>0$. Тогда холодильник получил количество теплоты $Q_2=T_2Q_1/T_1$.

Так как, по предположению, $T_2/T_1<0$, то $Q_2<0$. Это значит, что в действительности теплоприемник не получил, а отдал теплоту — $Q_2=|Q_2|$. В результате цикла произведена положительная работа $W=Q_1-Q_2=Q_1+|Q_2|$. Будем рассматривать теплоотдатчик и теплоприемник как один тепловой резервуар. Единственный результат кругового процесса Карно состоит в том, что такой тепловой резервуар отдал теплоту $Q_1+|Q_2|$, за счет которой произведена эквивалентная работа $W=Q_1+|Q_2|$. Но это противоречит второму началу термодинамики, поэтому предположение $T_2<0$ К — неправильное: *термодинамическая температура не может быть отрицательной.*

Чтобы яснее была видна ошибочность этого доказательства, мы разберем вначале задачу Зоммерфельда, приведенную на с. 87. Рассмотрим цикл Карно с водой в качестве рабочего тела. Температуры теплоотдатчика и теплоприемника равны соответственно 6 и 2 °С: при 6 °С вода изотермически расширяется, а при 2 °С — изотермически сжимается. Вследствие аномального поведения воды, когда $t<4$ °С, при обеих температурах будет подводиться теплота и полностью превращаться в эквивалентную работу, что находится в противоречии со вторым началом. В чем дело?

Вряд ли кому-нибудь придет мысль, что возникшее противоречие указывает на невозможность равновесного состояния воды при 2 °С. Как видно из решения этой задачи (см. с. 311), противоречие со вторым началом возникло из-за того, что рассматриваемый цикл Карно невозможен, так как для воды не существует адиабаты, соединяющей изотермы $t_1=6$ °С и $t_2=2$ °С.

Аналогичная ситуация обнаруживается и в приведенном выше доказательстве невозможности отрицательной термодинамической температуры. Рассматриваемый в этом доказательстве цикл

---

*) См.: **Сивухин Д. В.** Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. М., 1979. § 31.

Карно невозможен, так как не существует равновесного адиабатного перехода между состояниями с отрицательной и положительной температурами (см. § 32).

ЗАДАЧИ

9.1. На основании первого и второго начал термодинамики

$$\delta Q = C_V \mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V.$$

Почему ошибочен делаемый отсюда вывод о том, что изотермические процессы при $T=0$ К всегда происходят без теплообмена ($\delta Q=0$) и что из первого и второго начал однозначно следует совпадение нулевой изотермы с адиабатой?

9.2. Совпадение нулевой изотермы с адиабатой следует из третьего начала термодинамики, его нельзя доказать на основе первого и второго начал. Однако в некоторых работах это «доказывается». Указать ошибку в одном из таких доказательств*). Изобразим в S, T-координатах изотерму AB (рис. 29) и устремим ее к оси энтропии. Тогда $\delta Q \to 0$. Следовательно, мы, ничего не зная о третьем начале, получим, что $\delta Q \to 0$ при $T \to 0$ К.

9.3. По современным представлениям, теплоемкость C_V в критической точке жидкость — пар равна бесконечности. Термодинамика допускает как $C_V^{\text{кр}}=\infty$, так и $C_V^{\text{кр}}=\text{const}$ (см. § 62). Однако в 1978—1980 гг. были опубликованы статьи, в которых доказывалось, что допущение $C_V^{\text{кр}}=\infty$ приводит к нарушению первого начала термодинамики в критической точке и поэтому принципиально невозможно**). Вот это доказательство: «Известно, что условием удовлетворения первого начала является равенство единице якобиана преобразования $D \equiv \partial(p, V)/\partial(T, S)$, поскольку из $\oint \mathrm{d}U = \oint T\mathrm{d}S - \oint p\mathrm{d}V = 0$ получаем $\oint T\mathrm{d}S = \oint p\mathrm{d}V$ и, следовательно,

$$\frac{\oint p\mathrm{d}V}{\oint T\mathrm{d}S} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, S)} = 1$$

в соответствии с геометрическим смыслом якобиана как коэффициента изменения элементарных площадок при переходе от p, V- к T, S-координатам. Но условие $C_V=\infty$ означает, что касательная к критической изохоре на T, S-плоскости совпадает с касательной к критической изобаре, а это приводит к вырождению якобиана преобразования, так как элементарная площадка в вершине прямого угла, образованного критическими изохорой и изобарой на плоскости p, V, исчезает на плоскости T, S».

Показать ошибочность приведенного доказательства.

9.4. В книге Л. Камке, К. Кремер «Физические основы единиц измерения» (М., 1980, § 9.5) доказывается, что «процесс Карно не единственный круговой процесс с к. п. д. $\eta=(T_1-T_2)/T_1$. Таким же к. п. д. обладает процесс Стирлинга, лежащий в основе воздушного двигателя и газовой холодильной машины Филипса. В этом круговом процессе между изотермическим расширением при T_1 и изотермическим сжатием при T_2 происходит два изохорных изменения состояния. В ходе первого изохорного этапа рабочее вещество (рассматривается идеальный газ), имеющее объем V_2, охлаждается от T_1 до T_2, при этом оно отдает определенное количество теплоты. При

---

*) См.: **Масюков В. Н.** О третьем начале термодинамики // Журн. физ. химии. 1971. **45**. С. 2396.

) См.: **Хайрутдинов К. А. Значение изохорной теплоемкости и адиабатной сжимаемости чистых веществ в критической точке // Журн. физ. химии. 1978. **52**. С. 2794.

обратном изохорном этапе $4 \to 1$ то же самое количество теплоты при объеме V_1 расходуется на нагревание рабочего вещества от T_2 до T_1. В отличие от процесса Карно, в котором в соответствующих фазах (адиабаты) теплота не подводится и не отнимается, здесь теплота отдается и затем снова поглощается. Как и в процессе Карно, к. п. д. определяется лишь количеством теплоты $Q_1 = \nu R T_1 \ln(V_2/V_1)$, поглощаемым при температуре T_1, и количеством теплоты $Q_2 = \nu R T_2 \ln(V_2/V_1)$, отдаваемым при температуре T_2, т. е. для идеального газа

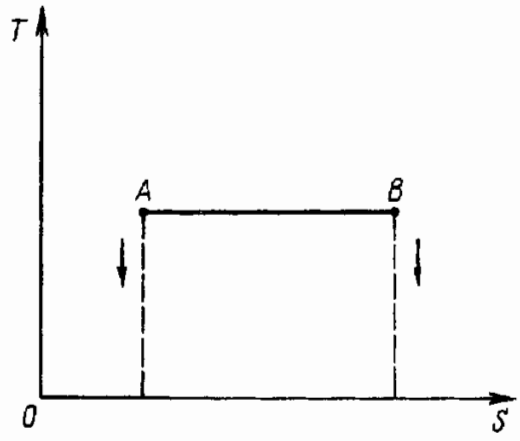

Рис. 29.

$$\eta_{\text{Стирлинга}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{\nu R(T_1 - T_2)\ln(V_2/V_1)}{\nu R T_1 \ln(V_2/V_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\text{Карно}}»$$

(см. рис. 51). Указать ошибку в приведенном доказательстве.

9.5. В одном учебном пособии по статистической физике*) доказывается, что, в то время как при квазистатическом адиабатном процессе перехода системы из одного состояния в другое изменение ее энтропии $dS = 0$, при нестатическом адиабатном процессе между теми же состояниями $dS > 0$. Показать, что такое доказательство ошибочно, так как противоречит второму началу термодинамики и поэтому, подобно проектам вечного двигателя, его можно не рассматривать в деталях.

9.6. Разъяснить, почему неверно также утверждение, содержащееся в другом учебном пособии**): «Энтропия каждого тела является функцией его состояния, и поэтому ее изменение не может зависеть от того, каким образом количество теплоты δQ отведено от него — обратимо или необратимо».

9.7. В «Физической энциклопедии» (1988. Т. 1. С. 25, 26) читаем: «Для идеального газа адиабата описывается уравнением Пуассо на $pV^\gamma = \text{const}$, где $\gamma = C_p/C_V$ — отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме (для одноатомного газа при обычных температурах $\gamma = 1{,}67$, для двухатомного газа $\gamma = 1{,}4$), а для фотонного газа адиабата описывается уравнением Пуассона, где $\gamma = 4/3$». Как это согласовать с тем, что для фотонного газа $C_p = \infty$, $C_V = 4\sigma T^3 V$ и, следовательно, $\gamma = \infty$?

9.8. В «Физической энциклопедии» (1988. Т. 1. С. 360) приводится следующая формулировка принципа Каратеодори: «Вблизи любого состояния термодинамического равновесия и сколь угодно близко к нему существует состояние, в которое нельзя попасть при помощи адиабатного процесса». Показать ошибочность этой формулировки принципа Каратеодори.

---

*) **Климонтович Ю. Л.** Статистическая физика. М., 1982. С. 55.

) См. **Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М., 1977. С. 105.

2 ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

ТЕРМОДИНАМИКА РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В ч. I при изложении теоретических основ термодинамики уже приводились отдельные ее приложения. Теперь мы последовательно рассмотрим ряд физически наиболее важных применений термодинамики при изучении свойств различных систем.

§ 49. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ И ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА

Уравнения Гиббса — Гельмгольца (5.29) и (5.30) можно представить еще в несколько ином виде, важном для приложений.

Если система изотермически переходит из состояния T, V_1 с энергией Гельмгольца $F_1 = U_1 + T(\partial F_1/\partial T)_V$ в состояние T, V_2 с энергией Гельмгольца $F_2 = U_2 + T(\partial F_2/\partial T)_V$, то при этом убыль энергии Гельмгольца

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T\left[\frac{\partial(F_1 - F_2)}{\partial T}\right]_V$$

системы равна совершаемой ею работе W и поэтому

$$W = -\Delta U + T(\partial W/\partial T)_V.$$

Убыль внутренней энергии $U_1 - U_2 = -\Delta U$ можно определить из опыта, когда система переходит из состояния с энергией U_1 в состояние с энергией U_2 без совершения работы (при постоянных объеме V и других внешних параметрах a_i в сложной системе). Она в этом случае равна $-\Delta U = -Q = Q_V$ — количеству выделяющейся теплоты или тепловому эффекту перехода (например, тепловому эффекту реакции в калориметрической бомбе Бертло). Таким образом получаем уравнение Гиббса — Гельмгольца для полной работы системы (против всех сил) при любом изотермическом процессе:

$$W = Q_V + T(\partial W/\partial T)_V. \qquad \textbf{(10.1)}$$

Для определения работы системы против немеханических (например, электрических) сил рассмотрим изотермический процесс при постоянном давлении. Согласно формуле (5.30),

$$G = H + T(\partial G/\partial T)_p.$$

При переходе системы изобарно-изотермически из состояния *1* в состояние *2* убыль энергии Гиббса равна

$$G_1 - G_2 = H_1 - H_2 + T\left(\frac{\partial(G_1 - G_2)}{\partial T}\right)_p$$

Но $-(G_2 - G_1)_{T,p} = W_{нм}$, а $H_1 - H_2$ может быть определена из опыта, когда система изобарно переходит из состояния с энтальпией H_1 в состояние с энтальпией H_2 без работы немеханических сил. Разность энтальпий в таком случае равна $H_1 - H_2 = U_1 - U_2 + p(V_1 - V_2) = -Q = Q_p$ — тепловому эффекту при изобарном процессе.

Поэтому уравнение Гиббса — Гельмгольца для немеханической работы системы при изобарно-изотермическом процессе принимает вид

$$W = Q_p + T(\partial W/\partial T)_p. \qquad \textbf{(10.2)}$$

Термодинамика гальванических и топливных элементов. Применим уравнение (10.2) к электрохимическим генераторам — гальваническим и топливным элементам. Для этого установим связь между э.д.с. элемента и тепловым эффектом реакции, происходящей в элементе при его работе, в случае, когда изменение его внутренней энергии идет не на выделение теплоты, а на работу электрических сил.

Рассмотрим обратимый элемент, в котором при пропускании тока в противоположном направлении происходят обратные химические реакции (например, элемент Даниэля). При малых токах джоулева теплота, пропорциональная квадрату силы тока, есть величина второго порядка малости и поэтому процесс протекания тока в элементе можно считать термодинамически обратимым. Работа элемента при прохождении через него заряда e равна $e\mathscr{E}$. Уменьшение внутренней энергии равно тепловому эффекту реакции при постоянном атмосферном давлении Q_p, и уравнение (10.2) дает $e\mathscr{E} = Q_p + Te(\partial\mathscr{E}/\partial T)_p$ и

$$\mathscr{E} = q_p + T\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial T}\right)_p, \qquad \textbf{(10.3)}$$

где $q_p = Q_p/e$ — тепловой эффект, отнесенный к заряду.

Из выражения (10.3), называемого *уравнением Гельмгольца для гальванического элемента*, видно, что э.д.с. элемента может быть и больше и меньше изменения внутренней энергии q_p в зависимости от знака температурного коэффициента э.д.с. $(\partial\mathscr{E}/\partial T)_p$.

Слагаемое $T(\partial\mathscr{E}/\partial T)_p$ определяет количество теплоты, поглощаемое элементом из окружающей среды при протекании через него единицы заряда. Действительно, по первому началу, количество теплоты Q, сообщаемое системе (элементу) за время прохождения заряда e при постоянном давлении, равно изменению ее энтальпии ΔH и работе, совершаемой немеханическими силами системы (элемента) $e\mathscr{E}$:

$$Q=\Delta H+e\mathscr{E},$$

откуда количество теплоты, поглощаемое элементом при прохождении единицы заряда,

$$\frac{Q}{e}=\frac{\Delta H}{e}+\mathscr{E}=-q_p+\mathscr{E},$$

что, согласно уравнению (10.3), равно $T(\partial\mathscr{E}/\partial T)_p$.

Если э.д.с. элемента с повышением температуры увеличивается $[(\partial\mathscr{E}/\partial T)_p>0]$, то [см. (10.3)] замкнутый элемент совершает работу не только за счет уменьшения внутренней энергии при реакции, но и за счет теплоты, притекающей из окружающей среды*). Такой элемент, работая адиабатно, будет охлаждаться.

Если наоборот, температурный коэффициент э.д.с. $(\partial\mathscr{E}/\partial T)<0$, то в таком элементе химическая энергия частично превращается в работу, а частично идет на повышение температуры при работе элемента в адиабатных условиях или отдается в форме теплоты окружающей среде при работе в изотермических условиях.

По закону электролиза Фарадея, количество электричества e, прошедшего через элемент, пропорционально числу n прореагировавших молей электролита и валентности Z иона, переносящего заряд:

$$e=FnZ,$$

где $F=96\ 500$ Кл/моль — постоянная Фарадея.

Уравнение Гельмгольца (10.3) поэтому принимает вид

$$\mathscr{E}=\frac{Q_p}{ZF}+T\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial T}\right)_p,$$

где Q_p — тепловой эффект на моль прореагировавшего вещества. [О зависимости э.д.с. элемента от внешнего давления см. задачу (10.2)].

В гальванических элементах осуществляется непосредственное превращение химической энергии топлива в электрическую. Для энергетики, к сожалению, эти элементы бесперспективны вслед-

*) К.п.д. такого элемента (отношение работы к тепловому эффекту реакции) больше единицы.

ствие высокой стоимости их основного топлива (металлических электродов) и незначительного срока службы. В последние годы в результате широких научных исследований в качестве электрохимических генераторов создаются топливные элементы, в которых используется обычное топливо, применяемое для энергетических нужд (уголь, кокс, природные газы, бензин, дизельное топливо и др.). В топливных элементах, так же как и в гальванических, электроды, к которым подаются топливо и окислитель, разделены ионопроводящим электролитом. Топливо непрерывно подается к аноду, а окислитель (кислород или воздух) — к катоду. Происходит ионизация атомов топлива и окислителя и на электродах возникает э.д.с. Коэффициент полезного действия топливных элементов примерно в два раза больше, чем наиболее совершенных современных силовых установок, и им принадлежит большое будущее. Пока же стоимость получаемой электроэнергии в разработанных конструкциях топливных элементов еще достаточно велика, и поэтому они находят применение лишь для военных целей и в космосе. Это обусловлено необходимостью перевода топлива в ионное состояние с высокой скоростью его окисления, использованием электродов с высокой электропроводимостью и хорошей сопротивляемостью коррозии, требованиями к стабильности работы электролита.

Вычисление химического сродства. Как уже отмечалось (см. § 21), установление третьего начала термодинамики связано с определением химического сродства. Под химическим сродством понимают способность веществ химически реагировать друг с другом; оно определяет, следовательно, действие химических сил веществ, вступающих в реакцию. Решение проблемы химического сродства состояло в нахождении количественной меры этого сродства. Начальное решение этой проблемы было предложено П. Бертло и Х. Томсеном. Поскольку при химических реакциях, как известно, во многих случаях выделяются теплота, то Бертло и Томсен сформулировали принцип, согласно которому мерой химического сродства является количество выделяющейся теплоты при реакции.

Несмотря на кажущуюся правдоподобность принципа Бертло — Томсена, он, однако, не может быть принят как решение проблемы химического сродства. Дело в том, что наряду с экзотермическими реакциями существуют и реакции эндотермические, при которых теплота не выделяется, а поглощается. По Томсену и Бертло, это соответствовало бы отрицательному химическому сродству, что бессмысленно.

Впервые правильное толкование химического сродства было дано Вант-Гоффом. Он указал, что так как работа $W_{\text{нм}}$ против химических сил определяется убылью энергии Гиббса G при изотермически-изобарных процессах, то, следовательно, химическое сродство необходимо измерять не по тепловому эффекту Q, а по убыли G при $T=\text{const}$ и $p=\text{const}$ (или по убыли свободной энергии F при $T=\text{const}$ за вычетом работы на изменение объема, так как $\delta W_{\text{нм}}=\delta W-p\mathrm{d}V$, где δW — полная работа при изотермическом переходе из одного состояния в другое).

В гальваническом элементе, как мы видели, работа химических сил реакции определяется э.д.с. элемента $\mathscr{E}$, так что $\mathscr{E}$ обратимого элемента является мерой сродства, вызывающего в элементе химическую реакцию. Поэтому, измеряя $\mathscr{E}$, мы определяем химическое сродство.

Этот способ измерения сродства является одним из самых точных. Однако применение его ограничивается относительно немногими реакциями. В общем

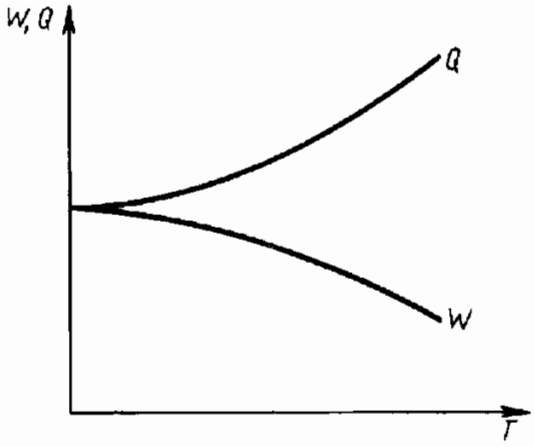

Рис. 30.

случае же нахождение сродства сводится к интегрированию уравнения Гиббса—Гельмгольца (10.2) или (10.1), в результате чего [см. (5.35)] получаем

$$W = W_0 - T\int_0^T \frac{Q_p - Q_0}{T^2}\,\mathrm{d}T + IT. \quad \textbf{(10.4)}$$

Входящая в (10.4) термодинамически неопределенная постоянная I не позволяет найти абсолютное значение сродства.

Преодоление возникшего затруднения стимулировало проведение экспериментальных работ, в результате которых и было установлено третье начало термодинамики. Найдем I, пользуясь этим законом.

По третьему началу (4.1),

$$\lim_{T\to 0\,\mathrm{K}} (S_2 - S_1) = 0$$

или, поскольку $S = -(\partial G/\partial T)_p$,

$$\lim_{T\to 0\,\mathrm{K}} \Delta S = -\lim_{T\to 0\,\mathrm{K}} \frac{\partial}{\partial T}(\Delta G)_p = \lim_{T\to 0\,\mathrm{K}} \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p = 0. \quad \textbf{(10.5)}$$

Поэтому из уравнения (9.2) при $T\to 0$ К получаем $W_0 = Q_0$. Кроме того,

$$\lim_{T\to 0\,\mathrm{K}} \frac{\partial Q_p}{\partial T} = 0. \quad \textbf{(10.6)}$$

так как по формуле Кирхгофа, $\partial Q_p/\partial T$ равно алгебраической сумме теплоемкостей C_p реагирующих веществ (см. задачу 2.3), а по третьему началу, $C_p \to 0$ при $T\to 0$ К.

Выражения (10.5) и (10.6) позволяют определить I.

1. Следуя Нернсту, разложим тепловой эффект Q при низкой температуре в степенной ряд*): $Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \ldots$, откуда

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 + \ldots$$

Используя предел (10.6), находим $\alpha = 0$. Следовательно,

$$Q = Q_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \ldots \quad \textbf{(10.7)}$$

Подставив формулу (10.7) в (10.4), находим**)

$$W = Q_0 - \beta T^2 - \frac{1}{2}\gamma T^3 - \ldots + IT,$$

---

*) Это безусловно справедливо для конденсированных систем.

**) Нернст пользовался решением уравнения (10.2)

$$W = -T\int \frac{Q_p}{T^2}\,\mathrm{d}T + IT,$$

также приводящим к $I = 0$ (в интеграле постоянная интегрирования опущена).

откуда

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p = -2\beta T - \frac{3}{2}\gamma T^2 - \ldots + I$$

и, согласно выражению (10.5), $I=0$.

Таким образом, окончательно имеем следующее выражение для химического сродства:

$$W = Q_0 - T\int_0^T \frac{Q-Q_0}{T^2}\,\mathrm{d}T$$

и при Q, определяемом выражением (10.7),

$$W = Q_0 - \beta T^2 - {}^1/_2\,\gamma T^3 + \ldots$$

Графики функций $Q(T)$ и $W(T)$ приведены на рис. 30. В соответствии с уравнениями (10.5) и (10.6) кривые $Q(T)$ и $W(T)$ соприкасаются возле точки 0 К и их общая касательная горизонтальна.

§ 50. ОХЛАЖДЕНИЕ ГАЗА ПРИ НЕОБРАТИМОМ И ОБРАТИМОМ АДИАБАТНЫХ РАСШИРЕНИЯХ

Практически весьма важной задачей является сжижение газов. Для решения этой задачи необходимо уменьшить скорость движения молекул газа и сблизить их. Последнее достигается сжатием газа с помощью компрессоров, а для понижения температуры газ заставляют совершать работу при адиабатном расширении. Сам процесс расширения может происходить как необратимо, так и обратимо. Рассмотрим охлаждение газа как в том, так и в другом случаях.

Эффект Джоуля — Томсона. Изменение температуры при необратимом адиабатном расширении происходит, как мы увидим, из-за отклонения реальных газов от идеальности и называется *эффектом Джоуля — Томсона*.

Рассмотрим теорию этого эффекта. В адиабатно изолированном цилиндре (рис. 31) газ из области с большим давлением p_1 пропускается через пористую перегородку*) в область с меньшим давлением p_2. При таком расширении газа с перепадом давления ($\Delta p = p_2 - p_1 < 0$) происходит изменение температуры. Это явление при небольшом перепаде давления [$|\Delta p|/p_1 \ll 1$] называется *дифференциальным эффектом Джоуля — Томсона*, а при большом перепаде давления — *интегральным эффектом*.

Вычислим дифференциальный эффект, определяемый коэффициентом Джоуля — Томсона: $\mu = \Delta T/\Delta p$.

Так как процесс адиабатный, а кинетическая энергия газа и потери на трение в пористой перегородке при малой скорости потока пренебрежимо малы (так как про-

*) Благодаря трению в этой перегородке поток не является турбулентным и газ по обе стороны от нее однороден.

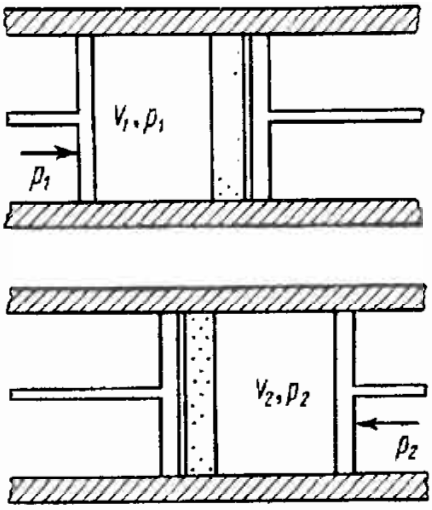

Рис. 31.

порциональны квадрату этой скорости), то, учитывая, что справа от перегородки газ совершает работу, а слева от нее работа производится над газом, по первому началу имеем $Q = U_2 - U_1 + p_2V_2 - p_1V_1 = 0$, откуда

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2$$

или $H_1 = H_2$, т. е. процесс Джоуля—Томсона является изоэнтальпическим:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 0.$$

Это позволяет легко найти μ.

Действительно, так как $\Delta H = 0$, а Δp и ΔT малы при дифференциальном эффекте Джоуля—Томсона, то с точностью до линейных членов имеем $\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Delta p$, откуда

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p}.$$

Из выражения $dH = T\,dS + V\,dp$ находим

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

Так как $dG = -S\,dT + V\,dp$, то $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, поэтому

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p}, \tag{10.8}$$

где $(\partial V/\partial T)_p$ можно найти из термического уравнения состояния.

Для идеального газа $V = RT/p$, $(\partial V/\partial T)_p = R/p$, тогда из формулы (10.8) получаем $\Delta T = 0$ К.

В случае газа Ван-дер-Ваальса, дифференцируя уравнение

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT$$

по T при постоянном p, находим

$$-\frac{2a}{V^3}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (V - b) + \left(p + \frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p + a/V^2 - 2a(V-b)/V^3} = \frac{R(V-b)}{RT - 2a(V-b)^2/V^3}. \tag{10.9}$$

Считая газ не очень плотным и отбрасывая в соотношениях (10.9) величины второго порядка малости относительно a и b, получаем

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \approx \frac{V-b}{1-2a/(RTV)} = (V-b)\left(1+\frac{2a}{RTV}\right) \approx V+\frac{2a}{RT}-b. \quad \textbf{(10.10)}$$

Подставляя формулу (10.10) в формулу (10.8), находим

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{2a/(RT)-b}{C_p}.$$

Из этого выражения видно, что:

а) изменение температуры газа Ван-дер-Ваальса при необратимом адиабатном расширении обусловлено его отклонением от идеального газа ($a \neq 0$, $b \neq 0$);

б) эффект Джоуля — Томсона для не очень плотного газа зависит от соотношения величин a и b, которые оказывают противоположное влияние на знак эффекта;

в) если силы взаимодействия между молекулами велики, так что преобладает поправка на давление, и b можно принять равным нулю, то

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{2a}{RTC_p} > 0,$$

т. е. газ будет охлаждаться ($\Delta T < 0$ К, так как $\Delta p < 0$);

г) если силы взаимодействия между молекулами малы ($a \to 0$) и преобладает поправка на объем, то

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = -\frac{b}{C_p} < 0,$$

т. е. газ нагревается ($\Delta T > 0$ К).

В первом случае ($b \to 0$) расширяющийся газ за весь процесс перехода из одной области в другую совершает работу $p_2V_2 - p_1V_1 > 0$ за счет убыли его внутренней энергии — газ охлаждается. Во втором случае ($a \to 0$) полная работа над газом $p_1V_1 - p_2V_2 > 0$ идет на увеличение его внутренней энергии — газ нагревается;

д) при некоторой температуре реального газа коэффициент $\mu = 0$ и газ ведет себя в процессе Джоуля — Томсона как идеальный. Это будет выполняться [см. (10.8)] в общем случае при

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = 0, \quad \textbf{(10.11)}$$

а в случае не очень плотного газа Ван-дер-Ваальса, когда $2a/(RT) - b = 0$, при температуре

$$T_i = 2a/(Rb),$$

которая называется *температурой инверсии*. При этой температуре эффект Джоуля — Томсона изменяет знак: ниже температуры

инверсии эффект положителен ($\mu > 0$, газ охлаждается), выше T_i — эффект отрицателен ($\mu < 0$, газ нагревается). Температура инверсии у всех газов лежит значительно выше критической. Определяемое уравнением (10.11) геометрическое место точек инверсии для данного вещества называется *инверсионной кривой*.

У водорода и инертных газов силы сцепления между частицами малы, поэтому при обычных температурах эти газы нагреваются. Температура инверсии у водорода $-57°$ С; самая низкая температура инверсии $-249{,}4°$ С у гелия (при нормальном атмосферном давлении). Для того чтобы гелий охладить по методу Джоуля — Томсона, необходимо предварительно довести его температуру до величины, меньшей $-249{,}4°$ С, что делается с помощью кипящего водорода.

Точная теория, в которой не предполагается малость поправок a/V^2 и b, приводит к выводу о существовании при заданном давлении двух точек инверсии — верхней $T_i^в$ и нижней $T_i^н$, которая для большинства газов находится в области жидкого состояния (см. задачу 10.3). При больших перепадах давления интегральный эффект Джоуля — Томсона определяется формулой

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_н \mathrm{d}p,$$

где конечное давление p_2 в технике обычно близко к атмосферному. Дифференцированием этой формулы по p_1 находим, что интегральный эффект охлаждения максимален при начальном давлении, определяемом из уравнения

$$(\Delta T/\Delta p)_н = 0,$$

т. е. когда начальное состояние p_1, T_1 лежит на кривой инверсии при дифференциальном эффекте Джоуля — Томсона.

Охлаждение газа при обратимом адиабатном расширении. Рассмотрим охлаждение газа при обратимом адиабатном расширении с отдачей внешней работы. Устройство в холодильных машинах, где производится эта работа, называется *детандером*: его главная часть (поршень) приводится в движение охлаждаемым газом.

Еще в самом начале XX в. делались попытки усовершенствовать машины глубокого охлаждения и, в частности, заменить поршневые двигатели в детандере более экономичными и высокопроизводительными — турбинами. Это долго не удавалось сделать, так как все расчеты турбин велись применительно к пару. Однако если воздух уже охлажден до низких температур, то он становится настолько плотным, что по своим свойствам стоит ближе к жидкости, чем к пару. Исходя из этого в 1935 г.

был разработан турбодетандер по типу водяной, а не паровой, турбины с к.п.д. более 0,85*).

С введением в детандере вместо поршневого двигателя турбин, а вместо многоступенчатого компрессора, сжимающего газ в прежних установках до нескольких десятков мегапаскаль, – турбокомпрессора удается сжижать газы при относительно низком давлении (0,6—0,8 МПа).

Легко найти изменение температуры газа при обратимом адиабатном расширении. Из выражения

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\mathrm{d}p = 0$$

находим $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{V - (\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p}$ или

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T(\partial V/\partial T)_p}{C_p}. \qquad \textbf{(10.12)}$$

Так как для всякого газа $(\partial V/\partial T)_p > 0$, то, следовательно, при адиабатном обратимом расширении $(\partial T/\partial\ )_s > 0$, т. е. газ всегда охлаждается ($\mathrm{d}T < 0$, так как $\mathrm{d}p < 0$) независимо от вида его уравнения состояния. В этом состоит принципиальное преимущество использования обратимого адиабатного расширения газов для их охлаждения и сжижения по сравнению с процессом Джоуля — Томсона.

Однако из-за технической сложности осуществления обратимого адиабатного расширения при низкой температуре основным методом охлаждения газов и их сжижения в настоящее время пока еще является метод необратимого расширения газа.

§ 51. ТЕРМОДИНАМИКА ДИЭЛЕКТРИКОВ И МАГНЕТИКОВ

Рассмотрим поведение физических систем, на которые кроме давления действуют и немеханические силы, например электрические или магнитные. Как мы увидим, имеются различные выражения для внутренней энергии и работы поляризации диэлектрика. Вопрос о том, какое из этих выражений следует использовать, не является существенным — все они приводят к одним и тем же результатам для свойств диэлектриков.

Основные уравнения термодинамики для диэлектриков и магнетиков. Известно, что элементарная работа, отнесенная к объему диэлектрика и совершаемая при движении зарядов, создающих в нем поле, равна

---

*) См.: **Капица П. Л.** Турбодетандер для получения низких температур и его применение для сжижения воздуха // Журн. техн. физики. 1939. **9**. Вып. 2. С. 99.

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}(\mathbf{E}, \mathrm{d}\mathbf{D}), \qquad \textbf{(10.13)}$$

а для изотропного диэлектрика $\delta W = -\frac{1}{4\pi} E\,\mathrm{d}D$.

Величина D, выступающая в данном случае в качестве внешнего параметра, не является таковым для самого диэлектрика. Поэтому δW не есть работа поляризации диэлектрика в собственном смысле, т. е. в смысле работы на создание поляризации при раздвигании зарядов в молекулах диэлектрика и образовании преимущественной ориентации этих молекул*). Для того чтобы найти работу поляризации диэлектрика в собственном смысле. преобразуем выражение (10.13) к виду, в котором независимой переменной является внешний параметр диэлектрика — напряженность **E** электрического поля. Так как этому внешнему параметру соответствуют два внутренних (электрических) параметра диэлектрика — поляризованность **P** и вектор электрического смещения (индукция) **D**, то искомое преобразование выражения (10.13) может быть осуществлено двумя способами:

$$^{P}\delta W = -\mathrm{d}\left(\frac{E^2}{8\pi}\right) - \mathrm{d}(PE) + P\,\mathrm{d}E, \qquad \textbf{(10.13')}$$

$$\delta W = -\mathrm{d}\left(\frac{E^2}{4\pi}\right) - \mathrm{d}(PE) + \frac{1}{4\pi} D\,\mathrm{d}E. \qquad \textbf{(10.13'')}$$

Первое слагаемое в правой части (10.13′) можно истолковать как работу возбуждения электрического поля в вакууме, второе — как работу против внешнего электрического поля, а третье — как работу поляризации в собственном смысле, когда внутренним параметром диэлектрика, сопряженным его внешнему параметру E, является *поляризованность* P. Аналогично, третье слагаемое в правой части (10.13″) можно истолковать как работу поляризации в собственном смысле, когда D — внутренний параметр диэлектрика, сопряженный E.

Так как, однако, поляризация диэлектрика в поле неразрывно связана с возникновением потенциальной энергии — PE диэлектрика в этом поле, то за *работу поляризации* диэлектрика в собственном смысле обычно принимается величина

$$\delta W_c = P\,\mathrm{d}E + \mathrm{d}(-PE) = \delta W + \mathrm{d}\left(\frac{E^2}{8\pi}\right) = -E\,\mathrm{d}P. \qquad \textbf{(10.14)}$$

Тогда работа поляризации $P\mathrm{d}E$ равна сумме собственной работы поляризации δW_c и работы $\mathrm{d}(PE)$ против внешнего поля:

$$\delta W_{\text{п}} = P\,\mathrm{d}E \;(a = E,\ A = P). \qquad \textbf{(10.15)}$$

---

*) Выражение (10.13) представляет собой работу некоторой расширенной системы, подобно работе (5.22) для системы, состоящей из газа и поршня с грузом

Работа поляризации $D\mathrm{d}E/(4\pi)$ равна разности работы $\delta W_{\text{п}}$ и работы $-\mathrm{d}\,[E^2/(8\pi)]$ возбуждения поля в вакууме:

$$\delta W' = \frac{1}{4\pi} D\,\mathrm{d}E \left(a = E,\ A = \frac{1}{4\pi} D \right). \qquad \textbf{(10.16)}$$

Аналогично, для магнетика

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi} H\,\mathrm{d}B, \quad \delta W_{\text{c}} = -H\,\mathrm{d}J, \qquad \textbf{(10.17)}$$

$$\delta W_{\text{п}} = J\,\mathrm{d}H,\ \delta W' = \frac{1}{4\pi} B\,\mathrm{d}H.$$

Поэтому *основное уравнение термодинамики* для диэлектрика в электрическом поле будет:

а) при независимой (электрической) переменной D

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V - \frac{1}{4\pi} E\,\mathrm{d}D; \qquad \textbf{(10.18)}$$

б) при независимой переменной P

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U_{\text{c}} + p\,\mathrm{d}V - E\,\mathrm{d}P, \qquad \textbf{(10.19)}$$

где $U_{\text{c}} = U - E^2/(8\pi)$ — «собственная»*) внутренняя энергия единицы объема диэлектрика (U без энергии поля в вакууме);

в) при независимой переменной E, когда сопряженной ей величиной является поляризованность P,

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U_{\text{п}} + p\,\mathrm{d}V + P\,\mathrm{d}E, \qquad \textbf{(10.20)}$$

где $U_{\text{п}} = U_{\text{c}} + (-PE)$ — сумма собственной внутренней энергии поляризации диэлектрика и его потенциальной энергии в электрическом поле;

г) при независимой переменной E, когда сопряженной ей величиной является электрическое смещение D,

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U' + p\,\mathrm{d}V + \frac{1}{4\pi} D\,\mathrm{d}E, \qquad \textbf{(10.21)}$$

где $U' = U - ED/(4\pi) = U_{\text{п}} - E^2/(4\pi)$ — внутренняя энергия диэлектрика с учетом его потенциальной энергии в поле без энергии поля в вакууме.

Выбор той или иной электрической независимой переменной зависит от характера задачи и соответствует исследованию системы с определенной внутренней энергией U, U_{c}, $U_{\text{п}}$, U'

Аналогичные уравнения для магнетиков могут быть получены простой заменой электрических величин магнитными.

---

*) Название «собственная» для внутренней энергии $U_{\text{c}} = U - E^2/(8\pi)$ является условным, так как E — напряженность поля, уже измененная присутствием диэлектрика.

Пользуясь каким-либо из основных уравнений термодинамики для диэлектриков (10.18)—(10.21), легко получить выражения для дифференциалов термодинамических потенциалов. Так, из уравнения (10.18) имеем:

$$\begin{aligned}
&dU = T\,dS - p\,dV + \frac{1}{4\pi}E\,dD,\\
&dF = -S\,dT - p\,dV + \frac{1}{4\pi}E\,dD,\\
&dG = -S\,dT + V\,dp - \frac{1}{4\pi}D\,dE,\\
&dH = T\,dS + V\,dp - \frac{1}{4\pi}D\,dE.
\end{aligned} \tag{10.22}$$

Аналогично, из уравнения (10.19) получаем:

$$\begin{aligned}
&dU = T\,dS - p\,dV + E\,dP,\quad dG = -S\,dT + V\,dp - P\,dE,\\
&dF = -S\,dT - p\,dV + E\,dP,\quad dH = T\,dS + V\,dp - P\,dE,
\end{aligned} \tag{10.23}$$

где U, F, G и H означают соответственно U_c, F_c, G_c, H_c.

Эти выражения представляют собой основу термодинамики диэлектриков (и при соответствующей замене электрических величин магнитными — магнетиков).

Свободная энергия единицы объема диэлектрика, находящегося в электрическом поле. В условиях, когда независимой переменной является электрическое смещение D (например, при перемещении зарядов, создающих поле), выражение для дифференциала свободной энергии надо взять из (10.22). Интегрируя это выражение при постоянных температуре и объеме для диэлектриков с линейным термическим уравнением состояния (относящимся к электрическим величинам **D** и **E**) $\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}$, получаем

$$F(T, D) = F_0 + D^2/(8\pi\varepsilon), \tag{10.24}$$

где F_0 — свободная энергия диэлектрика при отсутствии поля.

Из формулы (10.24) видно, что при поляризации диэлектрика в электрическом поле при постоянных температуре и объеме изменение его свободной энергии равно энергии электрического поля в диэлектрике:

$$\frac{D^2}{8\pi\varepsilon} = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} = \frac{ED}{8\pi}$$

Пренебрегая в выражении (10.24) F_0, не зависящим от напряженности поля, получаем

$$F(T, D) = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}. \tag{10.25}$$

Собственная свободная энергия единицы объема диэлектрика, связанная с наличием поля, очевидно, равна

$$F_c(T, D) = F(T, D) - \frac{E^2}{8\pi} = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi} E^2. \qquad \textbf{(10.26)}$$

Это выражение можно также получить, интегрируя уравнение для dF_c из формулы (10.23) при постоянных T и V:

$$F_c(T, P) = \int_0^P E\, dP = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi} E^2,$$

поскольку $P = (\varepsilon - 1) E/(4\pi)$.

Изменение внутренней энергии диэлектрика во время его поляризации при постоянных температуре и объеме можно найти из уравнения Гиббса — Гельмгольца (5.31), в котором внешний параметр $a = D$:

$$U(T, D) = F(T, D) - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_D.$$

Пользуясь соотношениями (10.25), получаем

$$U(T, D) = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} + \frac{TD^2}{8\pi\varepsilon^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T} = \frac{E^2}{8\pi}\left(\varepsilon + T\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right). \qquad \textbf{(10.27)}$$

Собственная внутренняя энергия единицы объема диэлектрика

$$U_c(T, D) = U(T, D) - \frac{E^2}{8\pi} = \frac{E^2}{8\pi}\left(\varepsilon - 1 + T\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right), \qquad \textbf{(10.27')}$$

что также непосредственно следует из уравнения (5.31):

$$U_c(T, P) = F_c(T, P) - \left(\frac{\partial F_c}{\partial T}\right)_P$$

Из формулы (10.27) видно, что связанная с наличием поля внутренняя энергия $U(T, D)$ диэлектрика не равна энергии $\varepsilon E^2/(8\pi)$ электрического поля в диэлектрике. Объясняется это тем, что под энергией $\varepsilon E^3/(8\pi)$ поля в электродинамике понимается вся энергия, которую надо затратить на возбуждение поля в диэлектрике *при постоянной температуре* (*а не энтропии*!). Выражение $U(T, D)$ определяет изменение внутренней энергии диэлектрика при его изотермической поляризации, но с учетом отдачи энергии термостату, если поляризация вызывает изменение температуры диэлектрика. Вследствие этого связанная с поляризацией собственная внутренняя энергия $U_c(T, D)$ диэлектрика может оказаться равной нулю. Например, в частном случае идеального дипольного газа, для которого по закону Кюри $\varepsilon = 1 + C/T$ (C — постоянная Кюри), внутренняя энергия $U(T, D)$, согласно

формуле (10.27), равна $E^2/(8\pi)$, т. е. энергии поля в вакууме. Поэтому собственная внутренняя энергия $U_c(T, D)$ такого газа, очевидно, равна нулю: $U_c(T, D)=U(T, D)-E^2/(8\pi)=0$.

Этот результат не является неожиданным. Из электродинамического определения энергии поля видно, что величина $\varepsilon E^2/(8\pi)$ является не энергией, а свободной энергией поля в диэлектрике. Как показывают соотношения (10.25), она как раз совпадает со свободной энергией поляризованного диэлектрика. Внутренняя же энергия поля в термодинамическом смысле совпадает с внутренней энергией диэлектрика в поле (10.27). Легко видеть, что интегрирование уравнения (10.22) для $\mathrm{d}U$ при заданных энтропии и объеме не дает для изменения энергии диэлектрика с линейной связью $D=\varepsilon E$ величины $D^2/(8\pi\varepsilon)$:

$$U(S, D)-U_0=\frac{1}{4\pi}\int_0^D \frac{1}{\varepsilon} D\,\mathrm{d}D \neq \frac{D^2}{8\pi\varepsilon},$$

поскольку при адиабатном изменении электрического смещения температура диэлектрика в общем случае изменяется и ε уже нельзя рассматривать как постоянную. Только в частном случае, когда ε не зависит от температуры,

$$F(T, D)-F_0=U(S, D)-U_0=\varepsilon E^2/(8\pi)$$

и энергия поля совпадает с ее свободной энергией.

Из основного уравнения термодинамики для диэлектриков [см. (10.21)] при независимой (электрической) переменной E получаем

$$\mathrm{d}F'=-S\,\mathrm{d}T-p\,\mathrm{d}V-D\,\mathrm{d}E/(4\pi). \qquad \textbf{(10.28)}$$

Интегрируя уравнение (10.28) при постоянных температуре и объеме для диэлектриков с линейной связью $D=\varepsilon E$, находим (опуская величины, не зависящие от поля):

$$F'(T, E)=-\varepsilon E^2/(8\pi), \qquad \textbf{(10.28')}$$

$$F'_c(T, E)=F'(T, E)-\left(-\frac{E^2}{8\pi}\right)=-\frac{\varepsilon-1}{8\pi}E^2. \qquad \textbf{(10.28'')}$$

Сравнивая (10.25) с (10.28′) и (10.26) с (10.28″), замечаем, что потенциалы $F(T, D)$ и $F'(T, E)$, а также $F_c(T, D)$ и $F'_c(T, E)$ отличаются одно от другого только знаком:

$$F(T, D)=-F'(T, E)=\frac{\varepsilon E^2}{8\pi}.$$

$$F_c(T, D)=-F'_c(T, E)=\frac{\varepsilon-1}{8\pi}E^2, \qquad \textbf{(10.28''')}$$

что аналогично известному из электродинамики соотношению между изменением энергии $\delta_\varphi U$ поля (т. е. свободной энергии поля, как было установлено выше) проводников в пустоте, происшедшим при постоянных потенциалах φ проводников, и ее изменением $\delta_e U$, вызванным при постоянных зарядах e проводников ($\delta_\varphi U = -\delta_e U > 0$). Такая связь между $\delta_\varphi U$ и $\delta_e U$ (а не их равенство), как известно, обусловлена тем, что если при постоянстве потенциалов проводников и изменении их зарядов работа сил поля производится за счет энергии сторонних э. д. с. (поддерживающих эти потенциалы постоянными), то при постоянстве зарядов и изменении потенциалов проводников работа сил поля производится за счет энергии поля.

Подобно этому, соотношения (10.28‴) возникают потому, что, в то время как $F(T, D)$ определяет изменение свободной энергии диэлектрика (или изменение свободной энергии поля в диэлектрике) за счет положительной работы внешних источников, перемещающих заряды в поле, выражение $F'(T, E)$ определяет изменение свободной энергии диэлектрика (или изменение свободной энергии поля в диэлектрике) при создании поля в диэлектрике с учетом работы против внешних источников.

Приведенная аналогия между $\delta_e U$ и $\delta_\varphi U$, с одной стороны, и $F(T, D)$ и $F'(T, E)$ — с другой, позволяет уяснить, какой постановке задачи соответствует выбор независимой переменной D и какой — выбор независимой переменной E.

Магнитострикция, электрострикция и пьезоэффект. Выражения (10.22) и (10.23) для дифференциалов термодинамических потенциалов диэлектриков (и аналогичные для магнетиков) позволяют установить ряд соотношений между различными их свойствами.

Так, из выражения для энергии Гиббса единицы объема магнетика

$$dG = -S\,dT + V\,dp - J\,dH$$

находим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,T} = -\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_{T,H} \qquad \textbf{(10.29)}$$

Здесь $(\partial V/\partial H)_{p,T}$ — изменение объема магнетика, вызванное магнитным полем и называемое *объемной магнитострикцией*; $(\partial J/\partial p)_{T,H}$ — изменение намагничивания с изменением давления, при наличии внешнего магнитного поля ($H \neq 0$) называемое *магнитоупругим эффектом*, а при отсутствии внешнего магнитного поля ($H = 0$) — *пьезомагнитным эффектом*. Соотношение (10.29) связывает объемную магнитострикцию с этими эффектами.

Аналогично, для диэлектриков из выражения

$$dG = -S\,dT + V\,dp - P\,dE$$

находим связь электрострикции $(\partial V/\partial E)_{T,p}$ с пьезоэлектрическим эффектом $(\partial P/\partial p)_{T,E=0}$, т. е.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial P}{\partial p}\right)_{T,E}. \qquad (10.30)$$

Формула (10.30), как и (10.29), также относится к объемному пьезоэффекту, хотя обычно пьезоэлектрические явления наблюдаются в кристаллах в определенных кристаллографических направлениях*). Пластинка, вырезанная из пьезоэлектрического кристалла и снабженная двумя электродами, под действием внешнего электрического поля испытывает деформацию, что вызывает в ней упругие колебания. И наоборот, механически возбужденная деформация вызывает на электродах пластинки электрические заряды.

Пьезоэлектрические кристаллы находят широкое применение в радиотехнике, электро- и ультраакустике и во многих других областях науки и техники, связанных с преобразованием периодических электрических процессов в механические и наоборот.

Магнитное и ядерное охлаждения. Охлаждение тела может быть получено не только при адиабатном расширении, но и при всякой другой адиабатной работе системы.

Так в настоящее время в одном из основных методов получения сверхнизких температур ($T<1$ К) используется адиабатное размагничивание большой группы парамагнитных солей (железоалюминиевые квасцы).

Явление изменения температуры при адиабатном размагничивании называется *магнитокалорическим эффектом*. Количественную величину $(\partial T/\partial H)_S$ этого эффекта можно найти из выражения дифференциала энтальпии I магнетика, помещенного в магнитное поле H:

$$\mathrm{d}I = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p - J\,\mathrm{d}H.$$

Эту величину непосредственно получают и из выражения для изменения температуры при обратимом адиабатном расширении (10.12):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T(\partial V/\partial T)_p}{C_p},$$

заменив в нем $p \to -H$ и $V \to J$ (в соответствии с тем, что работа расширения $\delta W = p\,\mathrm{d}V$, а работа намагничивания $\delta W = -H\,\mathrm{d}J$). Таким образом,

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

где C_H — теплоемкость при постоянной напряженности магнитного поля.

---

*) В отличие от распространенности пьезоэлектрического эффекта (электрическая поляризация тел при их деформировании без внешнего электрического поля) пьезомагнитный эффект существует лишь как весьма редкое явление у некоторых антиферромагнетиков и отсутствует у всех других магнетиков (хотя магнитоупругим эффектом обладают все магнетики).

Для парамагнетиков $J=\varkappa H$. *Магнитная восприимчивость* идеальных парамагнитных веществ, по закону Кюри, обратно пропорциональна температуре:

$$\varkappa = C/T,$$

где C — постоянная Кюри ($C>0$). Поэтому $J=\frac{CH}{T}$, $\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H = -\frac{CH}{T^2}$ и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{CH}{TC_H} > 0.$$

Отсюда видно, что при размагничивании ($\mathrm{d}H<0$) температура понижается ($\mathrm{d}T<0$). При низкой температуре, по закону Дебая, теплоемкость пропорциональна кубу температуры:

$$C_{p,H} = \alpha T^3,$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S} \sim \frac{1}{T^4}.$$

Следовательно, при низкой температуре изменение температуры может быть велико: обратно пропорционально четвертой степени температуры. Однако в соответствии с третьим началом термодинамики при температуре, близкой с 0 К, $\varkappa$ перестает зависеть от температуры и магнитокалорический эффект исчезает. Предельно низкие температуры, которые можно получить методом адиабатного размагничивания парамагнитных солей, определяются силами взаимодействия между электронными спинами (диполь-дипольного, обменного и т. д.). Как только температура тела будет настолько понижена, что под действием сил взаимодействия возникнет упорядочение в расположении элементарных магнетиков, метод адиабатного размагничивания перестанет действовать. В настоящее время получена предельно низкая для этого метода температура 0,001 К. Вообще, чем более низкую температуру надо получить, тем более слабые взаимодействия необходимо использовать в рабочем веществе. Поэтому другой путь в приближении к 0 К лежит через использование ядерного магнетизма. В этом случае силы взаимодействия будут проявляться лишь при 10^{-5} К. Этим методом удается получить спиновые температуры порядка 10^{-6} К*).

§ 52. РАВНОВЕСИЕ ГОМОГЕННОЙ СИСТЕМЫ

В гомогенной системе могут происходить химические реакции между составными ее частями и родственные им процессы диссоциации, ионизации, полимеризации и т. д., которые также

*) См.: **Курти Н.** Охлаждение адиабатическим размагничиванием ядерных спинов // УФН. 1961. **75**. Вып. 1. С. 151; **Лоунасмаа О. В.** Принципы и методы получения температур ниже 1 К. М., 1977.

связаны с изменением числа частиц в закрытой системе. Все такие процессы обычно называют одним термином — *химическая реакция*.

Условие химического равновесия. Всякая химическая реакция протекает, вообще говоря, как в прямом, так и в обратном направлениях. До наступления равновесия реакция в прямом направлении преобладает над обратной. При равновесии обе противоположные реакции идут с одинаковыми скоростями, так что масса вещества каждого сорта с течением времени не изменяется. Найдем условие химического равновесия.

Химическая реакция записывается в виде

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \tag{10.31}$$

где A_i — химические символы реагирующих веществ, ν_i — числа молекул этих веществ в реакции (*стехиометрические коэффициенты*). Например, для реакции

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 \quad \text{или} \quad 2SO_2 + O_2 - 2SO_3 = 0$$

символы A_i и ν_i имеют значения: $A_1 = SO_2$, $\nu_1 = 2$, $A_2 = O_2$, $\nu_2 = 1$, $A_3 = SO_3$, $\nu_3 = -2$.

Если система находится при постоянных температуре и давлении, то при химическом равновесии термодинамический потенциал Гиббса G системы имеет минимум, определяемый условием $\delta G = 0$ или

$$\sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,p} \delta N_i = \sum_i \mu_i \delta N_i = 0, \tag{10.32}$$

где δN_i — возможные изменения чисел молекул реагирующих веществ при реакции. Эти числа пропорциональны числам ν_i: $\delta N_1/\delta N_2 = \nu_1/\nu_2$. Поэтому, заменив в формуле (10.32) δN_i на ν_i, получаем *условие химического равновесия*:

$$\sum \nu_i \mu_i = 0. \tag{10.33}$$

Сравнивая формулы (10.31) и (10.33), видим, что для получения условия химического равновесия нужно в уравнении химической реакции заменить символы A_i соответствующими химическими потенциалами μ_i. Если в системе происходит несколько химических реакций, то равновесие определяется совокупностью уравнений вида (10.33), для применения которых к конкретным химическим реакциям необходимо знать выражения для химических потенциалов.

Закон действующих масс. Для идеальных газов химический потенциал с точностью до энтропийной константы известен. Поэтому с помощью (10.33) можно установить ряд закономерностей при химических реакциях в смеси идеальных газов, когда

каждый газ ведет себя независимо от других, имея парциальное давление p_i.

Химический потенциал идеального газа (см. задачу 5.3)

$$\mu = kT \ln p + \mu_0(T),$$

где

$$\mu_0(T) = c_p T(1 - \ln T) - Ts_0 + u_0. \qquad \textbf{(10.34)}$$

В случае смеси газов для i-й компоненты

$$\mu_i = kT \ln p_i + \mu_{0i}(T),$$

где p_i — парциальное давление этой компоненты.

Общее давление смеси $p = \sum p_i$. Для идеального газа

$$p_i = p \frac{N_i}{\sum N_i} = c_i p,$$

где c_i — концентрация i-го газа. Таким образом,

$$\mu_i = kT \ln c_i p + \mu_{0i}(T) \qquad \textbf{(10.35)}$$

и условие химического равновесия (10.33) для реакций в газовой смеси принимает вид

$$\sum_i \nu_i \left[kT \ln c_i p + \mu_{0i}(T) \right] = 0,$$

откуда

$$kT \sum_i \nu_i \ln c_i + kT \sum_i \nu_i \ln p + \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T) = 0,$$

$$\sum_i \ln c_i^{\nu_i} = -\sum_i \nu_i \ln p - \frac{1}{kT} \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T),$$

$$\prod c_i^{\nu_i} = p^{-\sum_i \nu_i} \exp\left[-\frac{1}{kT} \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T) \right] = K_c(T, p). \qquad \textbf{(10.36)}$$

Считая ν_i положительными для веществ, вступающих в реакцию, и отрицательными для веществ, получающихся в результате реакции, перепишем (10.36):

$$\prod_j c_j^{\nu_j} \Big/ \prod_s c_s^{\nu_s} = K_c(T, p). \qquad \textbf{(10.37)}$$

Уравнения (10.36) или (10.37) представляют собой *закон действующих масс*: *отношение произведения степеней концентраций веществ, вступающих в реакцию, к произведению степеней концентраций веществ, появляющихся в результате реакции, с показателями, равными соответствующим стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при постоянных температуре и давлении.*

Величина

$$K_c(p, T)=p^{-\sum_i \nu_i}\exp\left[-\frac{1}{kT}\sum_i \nu_i\mu_{0i}(T)\right]$$

называется *константой химического равновесия*. Зависимость $K_c(p, T)$ от давления полностью определяется множителем $p^{\sum_i \nu_i}$, нахождение же температурной зависимости требует дальнейших предположений о свойствах газов (зависимость теплоемкостей от температуры и др.).

Закон действующих масс справедлив также и для реакций между растворенными веществами, которые в слабых растворах ведут себя подобно идеальным газам.

Если в реакции сумма $\sum \nu_i$ равна нулю, то $K_c(p, T)$ совсем не зависит от давления, как это, например, происходит при диссоциации иодистого водорода:

$$2HI \rightleftarrows H_2 + I_2.$$

Закон действующих масс можно выразить не только через концентрации, но и через парциальные давления, если в уравнение химического равновесия (10.33) подставить $\mu_i = kT\ln p_i + \mu_{0i}(T)$:

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T).$$

Постоянная равновесия $K_p(T)$ в этом случае совсем не зависит от давления, а зависит только от температуры. В некоторых случаях эта форма закона действующих масс является более удобной.

Закон разведения Оствальда. При растворении какого-либо вещества (например, поваренной соли NaCl) в растворителе (воде) происходит диссоциация этого вещества, т. е. распад молекул растворенного вещества на положительные и отрицательные ионы (Na^+, Cl^-). Одновременно с этим происходит и процесс молизации, т. е. воссоединения ионов в нейтральные молекулы. При равновесии оба эти процесса идут в одинаковой степени: сколько молекул диссоциируется, столько и молизуется. Явление диссоциации можно рассматривать как частный случай химической реакции, а равновесие при диссоциации — как частный случай химического равновесия.

Применим к этому равновесию закон действующих масс. Количественно диссоциация характеризуется величиной $\alpha = n/N$, называемой *степенью диссоциации* (n — количество диссоциированных молекул растворенного вещества, N — общее число молекул растворенного вещества).

Пусть число молекул растворителя равно N_0. Тогда концентрация растворенного вещества $c = N/N_0$, концентрация положи-

тельных ионов этого вещества $c_1 = n/N_0$, концентрация отрицательных ионов этого вещества $c_2 = n/N_0$, концентрация нерастворенных молекул вещества $c_3 = (N-n)/N_0$.

По закону действующих масс, при равновесии

$$c_1 c_2 / c_3 = K,$$

где K — постоянная диссоциации, или

$$\frac{n/N_0 \cdot n/N_0}{(N-n)/N_0} = \frac{(N/N_0)^2 \cdot (n/N)^2}{N/N_0 \cdot (N-n)/N} = K,$$

откуда

$$\alpha^2 c/(1-\alpha) = K.$$

Это уравнение представляет собой *закон разведения Оствальда.* Оно связывает коэффициент диссоциации α с концентрацией c растворенного вещества, показывая, что с уменьшением концентрации (т. е. увеличением разведения) степень диссоциации возрастает. В очень слабых растворах, когда $c \to 0$, степень диссоциации $\alpha \to 1$, т. е. почти все молекулы диссоциированы.

Коэффициент диссоциации α может быть определен из формулы для электропроводимости σ раствора, получаемой в теории электролитической диссоциации:

$$\sigma = F\alpha\eta(u^+ + u^-),$$

где F — постоянная Фарадея; η — концентрация, равная числу молей растворенного вещества в единице объема раствора; u^+ и u^- — подвижности положительных и отрицательных ионов.

Экспериментальное подтверждение закона разведения Оствальда служит хорошим доказательством правильности теории электролитической диссоциации.

Тепловое ионизационное равновесие. Формула Саха. При достаточно высокой температуре (когда химическое соединение уже полностью диссоциировано) столкновения атомов газа приводят к их ионизации. При этом часть атомов распадается на положительный ион A^+ и электрон e. Одновременно с этим происходит и обратный процесс рекомбинации, в ходе которого ион и электрон соединяются в нейтральный атом. При равновесии оба эти процесса идут с одинаковой скоростью. Уравнение реакции имеет вид

$$A = A^+ + e.$$

Применим к этому тепловому ионизационному равновесию одноатомного газа закон действующих масс и найдем степень ионизации α газа (определяющую отношение числа ионизованных атомов к общему числу всех атомов) в зависимости от давления, температуры и индивидуальных параметров его.

Концентрации нейтральных атомов, ионов и электронов при равновесии соответственно равны

$$c=\frac{N-\alpha N}{N+\alpha N}=\frac{1-\alpha}{1+\alpha},\quad c^{+}=c_e=\frac{\alpha}{1+\alpha},$$

$$\sum \nu_i=\nu+\nu^{+}+\nu_e=1-1-1=-1. \qquad \textbf{(10.38)}$$

Из закона действующих масс находим $(1-\alpha^2)/\alpha^2=pK(T)$, откуда

$$\alpha=\frac{1}{\sqrt{1+pK(T)}}.$$

Постоянная химического равновесия

$$K(T)=\exp\left[-\frac{1}{kT}\sum_i \nu_i\mu_{0i}(T)\right].$$

Из формул (10.34) и (10.38) видно, что

$$\sum_i \nu_i\mu_{0i}(T)=u_0+u_0^{+}-\mu_{0e}(T).$$

Для $\mu_{0e}(T)$ электронного газа (для которого $C_p={}^5/_2k$ и $u_{0e}=0$) имеем

$$\mu_{0e}(T)=kT\ln\frac{b}{(kT)^{5/2}},$$

где постоянная b связана с энтропийной постоянной s_0 и равна

$$b=\frac{1}{2}\left(\frac{h^2}{2\pi m}\right)^{3/2}$$

В случае одноатомных газов обычно полагают $u_0=0$, т. е. отсчитывают энергию от нормального уровня атома. Тогда энергия ионизованного атома

$$u_0^{+}=I=eV,$$

где V — ионизационный потенциал атома; e — заряд электрона. Таким образом,

$$\sum_i \nu_i\mu_{0i}(T)=-kT\ln\frac{b}{(kT)^{5/2}}-I,\quad K(T)=\frac{b\exp[I/(kT)]}{(kT)^{5/2}},$$

$$\alpha=\frac{1}{\sqrt{1+\frac{bp\exp[I/(kT)]}{(kT)^{5/2}}}}. \qquad \textbf{(10.38')}$$

Это выражение для зависимости степени ионизации α от давления и температуры было получено индийским физиком М. Н. Саха и называется *формулой Саха*. Из нее видно, что α быстро растет с температурой. Знание α может быть исполь-

зовано для определения температуры. Множитель при экспоненте очень мал, поэтому при температуре, когда $kT \sim I$, $\alpha \approx 1$, газ оказывается практически полностью ионизованным.

Формула Саха нашла важные применения в физике звездной атмосферы. Так, исследования спектров, исходящих из различных слоев солнечной атмосферы, показали, что в более глубоких слоях атмосферы, где температура выше, степень ионизации α паров кальция ниже, чем в более холодных, внешних слоях. Эта особенность спектра солнечной атмосферы связана, по Саха, с ролью давления p: увеличение степени ионизации с уменьшением давления идет быстрее, чем ее уменьшение с понижением температуры при переходе от глубоких к верхним слоям хромосферы.

Равновесие в неидеальных системах. Летучесть и активность. Влияние межмолекулярных взаимодействий на термодинамические свойства газа можно выразить, вводя или летучесть, или активность газа. С помощью этих величин реальные газы описываются уравнениями того же типа, что и идеальные.

Согласно формуле (10.35), химический потенциал идеального газа

$$\mu = \mu_0(T) + kT \ln p.$$

Запишем для химического потенциала любого реального газа аналогичное выражение:

$$\mu = \mu_0(T) + kT \ln f(T, p), \qquad \textbf{(10.39)}$$

где $\mu_0(T)$ — та же функция, что и в (10.35) для химического потенциала идеального газа, а функция $f(T, p)$ учитывает неидеальность газа и называется *летучестью*.

Записывая химический потенциал неидеальной системы в виде (10.39), можно распространить на неидеальные системы свойства, установленные для идеальных систем. Так, с помощью летучестей получаем для закона действующих масс реальных газов ту же формулу, что и для идеальных газов:

$$\prod_i f_i^{\nu_i} = K_p(T), \qquad \textbf{(10.40)}$$

где $K_p(T)$ имеет то же значение, что и для смеси идеальных газов.

Для газа Ван-дер-Ваальса летучесть определяется из формулы

$$f(T, p) = \left(p + \frac{a}{V^2}\right) \exp\left(-\frac{2a}{V} - \frac{RTb}{V-b}\right).$$

В случае более сложных уравнений состояния выражения для $f(T, p)$ становятся очень громоздкими. Однако с помощью летучести исследование свойств реального газа существенно упрощается при изотермических процессах, когда f можно найти,

не обращаясь к полному уравнению состояния. Выражение (10.35) для химического потенциала идеального газа можно также записать в виде

$$\mu_i^{\text{ид}} = \mu_i^0(T, p) + kT \ln c_i, \tag{10.41}$$

где $\mu_i^0(T, p) = \mu_{0i}(T) + kT \ln p$.

Распространяя это уравнение на реальные газы, запишем

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + kT \ln a_i, \tag{10.42}$$

где $\mu_i^0(T, p)$ — та же функция, что и в выражении (10.41), а все эффекты, связанные с межмолекулярным взаимодействием, включаются в функцию $a_i(T;\ p;\ c_1;\ ...;\ c_k)$, называемую *активностью компонента* i. Величина

$$\gamma_i = a_i / c_i \tag{10.43}$$

называется *коэффициентом активности* i-го компонента. Из формулы (10.42) получаем

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ид}} + kT \ln \gamma_i. \tag{10.44}$$

В смеси идеальных газов все коэффициенты активности равны единице. Поэтому значения $1 - \gamma_i$ или $\ln \gamma_i$ можно использовать как меру отклонений от закона идеальных газов.

Нетрудно установить связь между летучестью и коэффициентом активности:

$$f_i = p_i \gamma_i. \tag{10.45}$$

§ 53. РАВНОВЕСИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ

Рассмотрим теперь фазовое или гетерогенное равновесие системы, состоящей из n фаз с k компонентами. Будем у величин, относящихся к разным фазам и компонентам, писать два индекса: верхний означает фазу, а нижний — компонент; так, например, μ_1'' — химический потенциал первого компонента во второй фазе.

Условия равновесия гетерогенной системы. Равновесие в двухфазной системе какого-либо вещества (см. § 28) наступает при

$$T' = T'',\ \ p' = p'',\ \ \mu' = \mu'', \tag{10.46}$$

т. е. при равенстве температур, давлений и химических потенциалов вещества в обеих фазах, или

$$\mu'(T, p) = \mu''(T, p).$$

При равновесии же двух фаз разных веществ должны выполняться условия

$$T_1' = T_2'',\ \ p_1' = p_2'', \tag{10.47}$$

т. е. равенство температур и давлений в фазах. На химические потенциалы в этом случае никакие условия не накладываются,

что физически совершенно ясно и без вычислений, поскольку обмена частицами между такими фазами быть не может.

Из формул (10.46) и (10.47) можно сделать общий вывод, что при равновесии гетерогенной системы из n фаз с k компонентами температура, давление и химические потенциалы каждого компонента во всех фазах одинаковы:

$$T' = T'' = T''' = \ldots = T^{(n)}, \tag{10.48}$$

$$p' = p'' = p''' = \ldots = p^{(n)}, \tag{10.49}$$

$$\begin{aligned} &\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \ldots = \mu_1^{(n)}, \\ &\mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = \ldots = \mu_2^{(n)}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\mu_k' = \mu_k'' = \mu_k''' = \ldots = \mu_k^{(n)}. \end{aligned} \tag{10.50}$$

Уравнения (10.48)—(10.50) представляют собой условия равновесия гетерогенной системы (см. задачу 10.7).

Правило фаз Гиббса. Полученные условия равновесия гетерогенной системы позволяют определить количество фаз (состоящих из нескольких компонентов), способных одновременно находиться в равновесии, или число независимых переменных гетерогенной системы, которые можно изменять, не нарушая ее равновесия. Эта задача была решена Гиббсом, поэтому полученный им результат называется правилом фаз Гиббса.

Установим это правило.

Пусть общие температура и давление во всех фазах равновесной гетерогенной системы будут T и p. Согласно (10.50), при равновесии химические потенциалы каждого компонента во всех фазах должны быть одинаковы:

$$\mu_j^i = \mu_j^s \quad (j = 1, 2, \ldots, k; \quad i, s = 1, 2, \ldots, n).$$

Всего этих уравнений, выражающих условия равновесия гетерогенной системы, $k(n-1)$. Состояние гетерогенной системы определяется величинами p, T и $k-1$ независимыми концентрациями различных компонентов в каждой фазе*), т. е. $2+n(k-1)$ переменными. При этом система из $k(n-1)$ уравнений (10.50) будет иметь решение, если число уравнений будет во всяком случае не больше числа переменных, т. е. $k(n-1) \leqslant 2+n(k-1)$, откуда

---

*) Независимых концентраций в каждой фазе $k-1$, потому что между концентрациями всех k компонентов в каждой фазе существует связь:

$$\sum_{r=1}^{k} c_r^i = \sum_{r=1}^{k} \frac{N_r^i}{\sum\limits_{r=1}^{k} N_r^i} = 1,$$

т. е. сумма концентраций всех компонентов во всякой i-й фазе равна единице.

$$n \leqslant k+2. \qquad (10.51)$$

Это соотношение устанавливает, что в системе из k компонентов одновременно может находиться в равновесии не больше чем $k+2$ фазы, и называется *правилом фаз Гиббса*.

Если число n фаз в термодинамической системе меньше чем $k+2$, то в уравнениях (10.50) $k+2-n$ переменных могут, очевидно, иметь произвольные значения. Это означает, что $k+2-n$ переменных можно менять, не изменяя этим числа и вида фаз системы. Число независимых переменных, которые могут быть произвольно (в конечных пределах) изменены без нарушения равновесия гетерогенной системы, называется *числом термодинамических степеней свободы* f системы. Очевидно, что

$$f=k+2-n. \qquad (10.52)$$

Так как соотношение (10.52) эквивалентно (10.51), то оно также называется *правилом фаз Гиббса*.

Правило фаз в виде (10.51) получено для гетерогенной системы, на которую действует только одна сила давления. Если на систему действует q обобщенных сил, то вместо числа 2 (соответствующего переменным p и T) в правило фаз будет входить число $q+1$ и для такой системы это правило будет записываться или в виде

$$n \leqslant k+q+1, \qquad (10.53)$$

или в виде

$$f=k+q+1-n. \qquad (10.54)$$

Кривые равновесия фаз. Тройная точка. Согласно правилу фаз Гиббса, в системе из k компонентов в равновесии одновременно может находиться не больше $k+2$ фаз [см. (10.51)]. В случае однокомпонентной системы ($k=1$) максимальное число фаз, находящихся в равновесии, очевидно, равно $n_{\text{макс}}=k+2=3$, а в случае бинарной системы $n_{\text{макс}}=4$.

При равновесии двух фаз ($n=2$) однокомпонентного вещества ($k=1$) число степеней свободы $f=k+2-n=1$. Это видно также из условия равенства химических потенциалов $\mu'(p, T)=\mu''(p, T)$, которое связывает температуру и давление в фазах. Одну из этих переменных можно взять за независимую, тогда

$$p=p(T) \qquad (10.55)$$

— уравнение для зависимости давления от температуры при равновесии. Если откладывать на осях координат температуру и давление, то точки, соответствующие равновесию фаз, будут лежать на некоторой кривой (10.55), называемой *кривой равновесия фаз*. При этом точки, лежащие по сторонам этой кривой, представляют собой различные однородные состояния тела. При изменении состояния вдоль линии, пересекающей кривую рав-

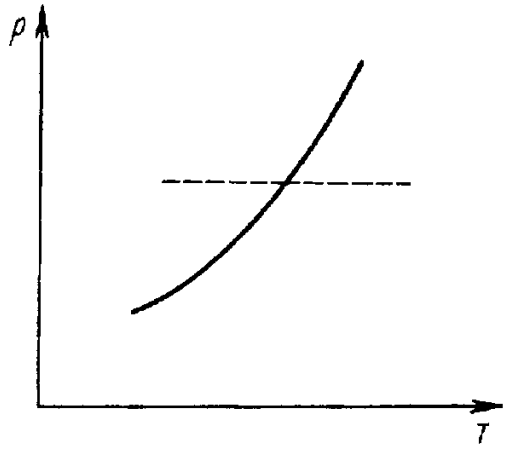

Рис. 32.

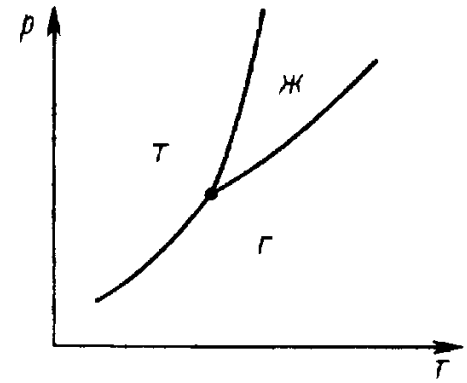

Рис. 33.

новесия (рис. 32; пунктир), в точке пересечения наступает расслоение фаз и дальше система переходит в другую фазу. Кривая равновесия фаз является, следовательно, границей устойчивости какой-либо фазы относительно ее прерывных изменений.

При равновесии трех фаз одного и того же вещества имеем два уравнения

$$\mu'(T, p) = \mu''(T, p),$$
$$\mu'(T, p) = \mu'''(T, p) \qquad \textbf{(10.56)}$$

с двумя переменными. Эти уравнения дают вполне определенные значения T и p при равновесии трех фаз одного и того же вещества (число степеней свободы $f = 0$). Состояние, определяемое этими значениями переменных T и p, называется *тройной точкой*. На диаграмме T, p тройная точка получается в результате пересечения кривых равновесия каждых двух фаз из трех*) (рис. 33). Тройная точка для воды имеет следующие значения: $t = 0{,}0100^\circ$ С, $p = 509$ Па $= 4{,}58$ мм рт. ст.

Аналогичные кривые равновесия двух фаз можно получить и для бинарных систем, изображая, например, давление двухфазной бинарной системы в зависимости от концентрации какой-либо компоненты в одной из фаз.

Равновесие бинарных систем. Основное уравнение теории равновесия бинарных систем. Рассмотрим теперь равновесие между различными фазами с двумя независимыми компонентами, т. е. равновесие бинарных систем. Такие системы играют важную роль в химии и металлургии.

Согласно правилу фаз Гиббса, наибольшее число фаз, находящихся в равновесии, в случае бинарных систем равно

*) В настоящее время известно одно вещество — гелий, у которого кривые плавления и испарения не пересекаются, т. е. отсутствуют кривая сублимации и тройная точка: жидкая фаза существует вплоть до 0 К.

4. Эти четыре фазы сосуществуют только в четверной точке, для которой все параметры системы (T, p и состав фаз) полностью определены. В случае сосуществования трех фаз система имеет одну степень свободы, т. е. один из параметров может быть выбран произвольно; обычно таким параметром является давление.

Наиболее интересным служит сосуществование двух фаз бинарной системы, так как другие случаи могут быть к нему сведены. В бинарной системе произвольно могут выбираться уже два параметра: можно задать, например, температуру и состав одной из фаз (концентрацию какой-нибудь компоненты), и равновесие будет возможно только при определенном давлении, или можно произвольно выбрать давление и состав одной из фаз. Тогда равновесие будет только при определенной температуре. Установим основное уравнение равновесия двух фаз бинарной системы.

Для этого напишем для каждой фазы бинарной системы уравнение Гиббса — Дюгема (5.54):

$$\begin{aligned} S'\,\mathrm{d}T - V'\,\mathrm{d}p + N'_1\,\mathrm{d}\mu_1 + N'_2\,\mathrm{d}\mu_2 = 0, \\ S''\,\mathrm{d}T - V''\,\mathrm{d}p + N''_1\,\mathrm{d}\mu_1 + N''_2\,\mathrm{d}\mu_2 = 0 \end{aligned} \qquad \textbf{(10.57)}$$

(фазовые индексы у $\mathrm{d}T$, $\mathrm{d}p$, $\mathrm{d}\mu$ не ставятся, так как при равновесии $T' = T''$, $p' = p''$, $\mu' = \mu''$).

Исключим $\mathrm{d}\mu_2$ из уравнений (10.57). Умножив первое из уравнений (10.57) на N''_2, второе — на N'_2, вычтем из второго уравнения первое, тогда

$$\begin{aligned} (S''N'_2 - S'N''_2)\,\mathrm{d}T - (V''N'_2 - V'N''_2)\,\mathrm{d}p + \\ + (N''_1N'_2 - N'_1N''_2)\,\mathrm{d}\mu_1 = 0. \end{aligned} \qquad \textbf{(10.58)}$$

Это уравнение является *основным уравнением теории бинарных систем*. Пользуясь им, можно установить все закономерности таких систем. Наибольший интерес представляет равновесие жидких бинарных растворов и их паров.

Основные закономерности таких бинарных систем были установлены *Д. П. Коноваловым*.

§ 54. ТЕРМОДИНАМИКА ИЗЛУЧЕНИЯ

Законы термодинамики универсальны в том отношении, что применимы к системам из большого числа частиц любой природы, т. е. как к классическим, так и к квантовым системам, как к веществу, так и к полю, прежде всего к электромагнитному полю — излучению, представляющему собой также корпускулярную систему.

Излучение, находящееся в некоторой области пространства в равновесии с окружающими телами, называется *тепловым* или *равновесным*. При тепловом равновесии тел их температуры, как

известно, одинаковы. Поэтому и излучение, находясь в равновесии с другими телами, имеет температуру этих тел*).

В термодинамике равновесное излучение представляет собой систему, характеризуемую объемом V, температурой T и давлением p.

В электродинамике равновесное излучение есть непрерывная совокупность электромагнитных волн (с частотами от 0 до ∞), излучаемых беспорядочно движущимися частицами окружающих тел. Амплитуды и фазы этих волн в случае такого «естественного» излучения распределены по всему спектру совершенно беспорядочно.

Пусть $u_\nu\, d\nu$ — удельная энергия волн в интервале частот ν, $\nu+d\nu$ (u_ν — спектральная плотность излучения). Тогда полная удельная энергия излучения

$$u=\int_0^\infty u_\nu d\nu, \tag{10.59}$$

а полная энергия излучения в объеме V вследствие его изотропности

$$U=uV. \tag{10.60}$$

Аналогично, если $s_\nu d\nu$ — энтропия единицы объема излучения с частотами в интервале ν, $\nu+d\nu$, то полная удельная энтропия равновесного излучения

$$s=\int_0^\infty s_\nu d\nu, \tag{10.61}$$

а энтропия излучения в объеме V

$$S=sV.$$

Если энергия волн $\varepsilon_\nu d\nu$ с частотами в интервале ν, $\nu+d\nu$, излучаемых единицей поверхности тела в единицу времени, то ε_ν — *спектральная энергетическая светимость* этого тела в данном интервале частот при определенной температуре.

Если на тело падает лучистая энергия $\Phi_\nu d\nu$ в интервале частот ν, $\nu+d\nu$, то в общем случае часть этой энергии $\Phi_{\nu\alpha} d\nu$ поглощается, часть $\Phi_{\nu\rho} d\nu$ отражается, часть $\Phi_{\nu\tau} d\nu$ переходит через тело, причем, очевидно,

$$\Phi_{\nu\alpha} d\nu+\Phi_{\nu\rho} d\nu+\Phi_{\nu\tau} d\nu=\Phi_\nu d\nu,$$

$$\frac{\Phi_{\nu\alpha}}{\Phi_\nu}+\frac{\Phi_{\nu\rho}}{\Phi_\nu}+\frac{\Phi_{\nu\tau}}{\Phi_\nu}=1. \tag{10.62}$$

---

*) Мысль о температуре равновесного излучения была высказана впервые в 1893 г. русским физиком *Б. Б. Голицыным*, и это позволило в полной мере применить термодинамику к излучению.

Здесь $\Phi_{\nu\alpha}/\Phi_\nu=\alpha$ — коэффициент поглощения тела, $\Phi_{\nu\rho}/\Phi_\nu=\rho$ — коэффициент отражения, $\Phi_{\nu\tau}/\Phi_\nu=\tau$ — коэффициент пропускания. Все эти величины относятся к единице интервала частот от ν до $\nu+d\nu$, являются безразмерными и изменяются в пределах от нуля до единицы, так как, согласно (10.62),

$$\alpha+\rho+\tau=1.$$

Тела, поглощающие все падающее на них излучение какой угодно частоты ($\alpha=1$, $\rho=\tau=0$), называются *абсолютно черными* (или просто *черными*); тела, отражающие все падающее на них излучение ($\rho=1$, $\alpha=\tau=0$), называются *зеркальными* или *белыми*; тела, пропускающие все падающее излучение ($\tau=1$, $\alpha=\rho=0$), называются *абсолютно прозрачными*.

В природе нет тел с такими абсолютными свойствами, однако многие тела можно отнести приближенно к тому или иному классу. Например, приблизительно черная сажа ($\alpha=0{,}95$), еще более черной является платиновая чернь. Наилучшим приближением к абсолютно черному телу является малое отверстие в стенке протяженной полости. Излучение, попавшее через это отверстие внутрь полости, в результате многократного отражения от стенок практически полностью поглотится, так что коэффициент поглощения отверстия можно считать равным единице. Согласно второму началу, излучение в полости по своему спектральному составу u_ν такое же, как в полости с «черными» стенками, т. е. определяется только температурой стенок и совершенно не зависит от природы вещества стенок [в противном случае можно было бы построить вечный двигатель второго рода (см. задачу 10.15]. Поэтому излучение, испускаемое отверстием, по интенсивности и спектральному составу идентично излучению абсолютно черного тела с температурой T, причем

$$\varepsilon={}^1/_4\,cu_\nu, \qquad \textbf{(10.63)}$$

где c — скорость света в вакууме (см. задачу 10.16).

Внутри полости с зеркальными стенками при отсутствии в ней каких-либо тел излучение отсутствует, как бы ни была высока температура оболочки, так как такие стенки ничего не излучают. Однако если мы откроем заслонку в стенке, впустим извне излучение различных частот от тел с разной температурой*), то это произвольное излучение, введенное в полость, останется в ней без всякого изменения, так как оно не может быть ни увеличено за счет испускания, ни уменьшено путем поглощения, ни изменено из-за взаимодействия между спектральными излучениями, поскольку, по принципу суперпозиции, отдельные излучения между собой не взаимодействуют. В полости с белыми

*) Температура черного тела, испустившего излучение определенной частоты, и называется температурой его излучения

стенками создается термодинамическое равновесие излучений с различной температурой, так что в каждой точке будет существовать одновременно несколько различных температур. Это равновесие, однако, не будет устойчивым (см. задачу 10.22). Если позволить одним излучениям переходить в другие, что достигается введением в полость черной пылинки, излучающей и поглощающей свет и играющей роль посредника при обмене энергий между частотами, то излучение переходит в состояние устойчивого равновесия, становится черным и все спектральные излучения имеют одну и ту же температуру.

В применении к излучению термодинамика позволяет установить ряд закономерностей:

1) существование давления излучения (световое давление);

2) закон Кирхгофа о независимости отношения спектральной энергетической светимости ε_ν к коэффициенту поглощения ρ от природы вещества;

3) закон Стефана — Больцмана о зависимости полной плотности энергии и равновесного излучения от температуры T;

4) закон Вина о структуре функции спектральной плотности энергии излучения u_ν и закон смещения Вина.

Получим эти результаты для равновесного излучения.

Существование светового давления. Наличие давления излучения впервые было доказано на основе второго начала в 1876 г. итальянским физиком А. Бартоли, исходя из следующего мысленного эксперимента.

Пусть имеются два черных тела A и B с постоянными температурами T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$), соединенные между собой пустым цилиндром с белыми стенками (рис. 34). У начала и в конце цилиндра имеются щели для подвижных поршней с зеркальными стенками. Удалим из цилиндра поршень P_2, оставив P_1 у самой поверхности тела A. При этом весь объем цилиндра наполнится равновесным излучением от тела B. Введя поршень P_2 и удалив P_1, будем двигать P_2 до соприкосновения с телом A. Тогда все излучение в цилиндре поглотится телом A, а цилиндр вновь заполнится излучением от тела B.

Введем теперь поршень P_1 у поверхности тела B и, удалив P_2, будем двигать P_1 до тела A. При этом вся энергия, излученная B, снова поглотится телом A.

Повторяя периодически эту операцию, можно перевести любое количество энергии излучения от тела B к телу A, вследствие чего тело A нагревается, а B охлаждается, т. е. теплота переносится от холодного тела к горячему. Так как, по второму началу термодинамики, это может быть только при затрате работы,

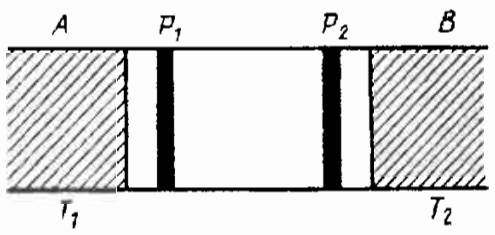

Рис. 34.

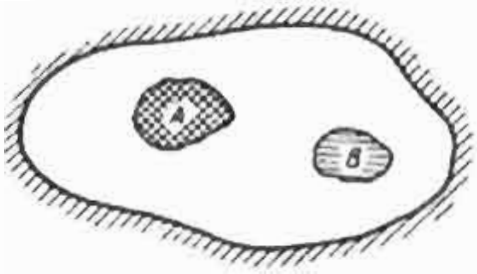

Рис. 35.

то, следовательно, и в данном случае передвижение поршня должно сопровождаться затратой работы. Отсюда следует, что излучение производит давление на поршень, причем чем больше температура излучения, тем больше это давление.

Саму же функциональную зависимость давления излучения от температуры (как и вообще термическое и калорическое уравнения состояния любой системы) с помощью только термодинамики определить невозможно (см. § 5). Однако, используя электромагнитный характер излучения (т. е. привлекая законы электродинамики), можно выразить световое давление p через плотность энергии равновесного излучения u и из общих законов термодинамики получить для него как термическое, так и калорическое уравнения состояния. Согласно электродинамике, имеем

$$p = {}^1/_3 u, \tag{10.64}$$

что совпадает с формулой для давления релятивистского идеального квантового газа (3.31). Выражение (10.64) легко получить из рассмотрения равновесного излучения как совокупности фотонов, удары которых о стенку и обусловливают давление (см. задачу 10.16). Экспериментально наличие светового давления было впервые установлено в 1901 г. П. Н. Лебедевым на физическом факультете МГУ.

Закон Кирхгофа. Пусть в замкнутой полости (рис. 35) находятся два тела: одно черное — A, а второе нечерное — B. При равновесии температуры тел и излучения одинаковы, а количество энергии, излучаемое за любое время единицей площади поверхности каждого тела, равно количеству энергии, поглощаемому им за то же время.

Поскольку плотность энергии излучения в полости всюду одинакова, то на единицу площади поверхности каждого тела падает в 1 с одно и то же количество энергии $\Phi_\nu d\nu$. Если $\varepsilon_\nu^{\text{ч}}$ — испускательная способность абсолютно черного тела, то при равновесии $\Phi_\nu d\nu = \varepsilon_\nu^{\text{ч}} d\nu$ и

$$\varepsilon_\nu^{\text{ч}} = \Phi_\nu. \tag{10.65}$$

Нечерное тело поглощает не всю падающую энергию $\Phi_\nu d\nu$, а только часть ее $\Phi_\nu d\nu \alpha_\nu$. При равновесии $\Phi_\nu d\nu \alpha = \varepsilon_\nu d\nu$, откуда, учитывая формулу (10.65), получаем

$$\varepsilon_\nu / \alpha_\nu = \varepsilon_\nu^{\text{ч}} = \text{const}(T, \nu). \tag{10.66}$$

Это соотношение выражает *закон Кирхгофа*: *отношение спектральной энергетической светимости тела к его коэффициенту поглощения при данной температуре не зависит от физических*

свойств тела и равно спектральной энергетической светимости абсолютно черного тела.

Отношение $\varepsilon_\nu/\alpha_\nu$ — *универсальная функция температуры и частоты.* С точностью до числового коэффициента она равна спектральной плотности равновесного излучения $u_\nu = u_\nu(\nu, T)$ в полости любого тела при данной температуре [см. (10.63)].

Кирхгоф поставил перед физикой задачу нахождения этой универсальной функции. Постепенное решение этой задачи связано с именами *Больцмана*, *Вина*, *Джинса*, *Михельсона*, а ее окончательное решение удалось только *Планку*, впервые введшему для этого квантовые представления в физику.

Закон Стефана — Больцмана. Применим к равновесному излучению уравнение (3.27), связывающее термическое и калорическое уравнения состояния:

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

Для равновесного излучения $p = u/3$ и $U = uV$, поэтому

$$T\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} = 4u. \qquad \textbf{(10.67)}$$

Отсюда после интегрирования получаем зависимость полной плотности энергии равновесного излучения от температуры

$$u = \sigma T^4, \qquad \textbf{(10.68)}$$

называемую *законом Стефана — Больцмана*: *плотность энергии равновесного излучения пропорциональна четвертой степени термодинамической температуры.*

Стефан установил этот закон в 1879 г. на основании опытных данных, а в 1884 г. Больцман получил его приведенным здесь способом на основании второго начала термодинамики.

Постоянная интегрирования σ (*постоянная закона Стефана — Больцмана*) термодинамически не определяется. Опыт, а также статистическая физика дают значение $\sigma = 7{,}64 \cdot 10^{-16}$ Дж/(К$^4 \cdot$ м^3).

Законы Вина. Закон Стефана — Больцмана дает выражение для полной плотности энергии u равновесного излучения, оставляя открытым вопрос о функции u_ν для спектральной плотности энергии излучения. Однако закон Стефана — Больцмана совместно с интегральным выражением (10.59) для u позволяет установить структуру функции u_ν. Действительно, если в формуле

$$u = \int_0^\infty u_\nu(\nu, T)\,\mathrm{d}\nu$$

перейти к новой переменной x, полагая $\nu = xT$, то множитель T^4 в этой формуле перед интегралом по x будет только при структурной формуле для спектральной плотности энергии в виде

$$u_\nu(\nu, T) = \nu^3 f(x) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right), \qquad \textbf{(10.69)}$$

так как

$$u = \int_0^\infty u_\nu \mathrm{d}\nu = T^4 \int_0^\infty x^3 f(x)\,\mathrm{d}x = \sigma T^4,$$

где $f(x)$ — некоторая функция переменной $x = \frac{\nu}{T}$. Вид этой функции на основании законов термодинамики установить не удается. Это возможно только с помощью статистической физики.

Формула (10.69) была установлена в 1893 г. В. Вином и названа *законом Вина для структурной функции спектральной плотности энергии равновесного излучения.*

Так как $\nu = c/\lambda$ и $u_\nu|\mathrm{d}\nu| = u_\lambda|\mathrm{d}\lambda|$, то из (10.69) получаем структурную формулу закона Вина для u_λ:

$$u_\lambda = \lambda^{-5}\varphi(\lambda T). \qquad \textbf{(10.70)}$$

Структурные формулы закона Вина (10.69) и (10.70) определяют плотности энергии излучения, приходящиеся соответственно на единицу интервала частот или на единицу интервала длин волн при температуре T. Применение термодинамики, следовательно, не решает полностью задачи по определению спектральной плотности равновесного излучения $u_\nu(\nu, T)$. Однако, сведя решение задачи по отысканию этой функции от двух переменных ν и T к задаче определения функции $f(\nu/T)$ одной переменной, термодинамика позволила получить достаточно большую информацию о свойствах излучения.

Структурная формула закона Вина (10.70) приводит к смещению максимума спектральной плотности энергии равновесного излучения с изменением его температуры. Действительно, определим длину волны λ_m, которой соответствует максимальная плотность энергии u_{λ_m} равновесного излучения. Продифференцируем для этого выражение (10.70) по λ и производную приравняем нулю: $-5\varphi(\lambda_m T) + \lambda_m T\varphi'(\lambda_m T) = 0$, откуда

$$\lambda_m T = b, \qquad \textbf{(10.71)}$$

где b — *постоянная Вина*, равная, как показал опыт, $2{,}9 \cdot 10^{-3}$ м·К.

Формула (10.71) выражает *закон смещения Вина: длина волны, на которую приходится максимум спектральной плотности энергии u_λ равновесного (черного) излучения, обратно пропорциональна термодинамической температуре**)

---

*) Заметим, что положения максимумов функций u_λ и u_ν не совпадают, поскольку равным интервалам частот не соответствуют равные интервалы длин волны (см. задачу 10.17)

Термическое и калорическое уравнения состояния и энтропия равновесного излучения. Теперь можно написать как термическое, так и калорическое уравнения состояния равновесного излучения:

$$p = {}^1/_3 \sigma T^4, \tag{10.72}$$

$$U = \sigma T^4 V. \tag{10.73}$$

Зная эти уравнения состояния, нетрудно вычислить энтропию излучения. Действительно, из уравнения

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V}{T} = \frac{V\,\mathrm{d}u + (p+u)\,\mathrm{d}V}{T}$$

получаем $\mathrm{d}S = 4\sigma V T^2 \mathrm{d}T + {}^4/_3 \sigma T^3 \mathrm{d}V = {}^4/_3 \sigma (3VT^2 \mathrm{d}T + T^3 \mathrm{d}V) = {}^4/_3 \sigma T^3 V)$, откуда

$$S = {}^4/_3 \sigma T^3 V \tag{10.74}$$

[аддитивная постоянная в выражении для энтропии (10.74) в соответствии с третьим началом термодинамики ($S=0$ при $T=0$ К) принята равной нулю].

Так как при адиабатном процессе $S=\mathrm{const}$, то с помощью формулы (10.74) находим уравнение адиабаты равновесного излучения $VT^3=\mathrm{const}$ или

$$pV^{4/3} = \mathrm{const}. \tag{10.75}$$

Сравнивая уравнение (10.75) с уравнением адиабаты идеального газа (2.13′), замечаем, что при адиабатных процессах равновесное излучение ведет себя как идеальный газ с отношением теплоемкостей $\gamma = {}^4/_3$. Это, однако, не означает, что у равновесного излучения $\gamma = {}^4/_3$, оно равно бесконечности (см. задачу 10.24).

Термодинамические потенциалы и условие устойчивости равновесного излучения. Для равновесного излучения, как и для идеального газа (для которого из опыта также известны термическое и калорическое уравнения состояния), термодинамика позволяет найти явные выражения для термодинамических потенциалов $U(V, S)$, $F(T, V)$, $G(p, T)$ и $H(p, S)$. Определим эти функции.

Так как $U = \sigma T^4 V$ и $S = {}^4/_3 \sigma T^3 V$, то внутренняя энергия излучения как термодинамический потенциал равна

$$U(V, S) = \sigma V \left(\frac{3}{4}\frac{S}{\sigma V}\right)^{4/3}, \tag{10.76}$$

энергия Гельмгольца

$$F = U - TS = \sigma T^4 V - T\,{}^4/_3 \sigma T^3 V = -{}^1/_3 \sigma T^4 V, \tag{10.77}$$

энергия Гиббса

$$G = F + pV = -{}^1/_3 \sigma T^4 V + {}^1/_3 \sigma T^4 V = 0, \tag{10.78}$$

энтальпия

$$H = U + pV = G + TS = TS = S(3p/\sigma)^{1/4}. \tag{10.79}$$

Из выражения (10.77) видно, что термодинамический потенциал $G(T, p)$ не может быть характеристической функцией для излучения. Это обусловлено тем, что характеристические переменные T и p, согласно уравнению (10.72), не являются для излучения независимыми.

Рассмотрим теперь вопрос об условиях устойчивости равновесного излучения.

Так как для излучения $p = {}^1/_3 \sigma T^4$, то для него $(\partial p/\partial V)_T = 0$, $C_p = \infty$, $T/C_p = 0$. Такое значение этих величин не означает, что для излучения условия устойчивости (6.16)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \quad \text{и} \quad \frac{T}{C_p} > 0$$

нарушаются, поскольку $(\partial p/\partial V)_T$, T/C_p не характеризуют устойчивость излучения. Дело в том, что условия устойчивости (6.16) получены для однородной закрытой системы, которая не обменивается частицами с окружающей средой, равновесное излучение же представляет собой систему с переменным числом частиц, подобно жидкости, находящейся в равновесии с паром. Именно по этой причине у излучения, как и у двухфазной системы жидкость — пар, параметры T и p не являются независимыми, теплоемкость $C_p = \infty$ и $(\partial p/\partial V)_T = 0$. Следовательно, условия устойчивости (6.16) к равновесному излучению неприменимы. Нельзя непосредственно использовать для него и условие устойчивости $T/C_V > 0$, так как сообщение теплоты излучению при постоянном объеме связано с испусканием фотонов стенками.

Однако устойчивость равновесного излучения можно характеризовать адиабатным коэффициентом $(\partial p/\partial V)_S$, так как при адиабатном расширении излучения отсутствует обмен частицами между ним и окружающими его белыми стенками. Таким образом, устойчивость излучения определяется одним из условий (6.17), а именно:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0.$$

Зная уравнение адиабаты излучения (10.75), нетрудно убедиться, что это условие его устойчивости выполняется. Действительно, используя уравнение (10.75), находим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{4}{3}\frac{p}{V} = -\frac{4\sigma T^4}{9V} < 0.$$

§ 55. ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАЗМЫ

Высокоионизованный газ, большинство частиц которого электрически заряжено противоположными зарядами, так что полный заряд равен нулю, называется *плазмой*.

Такое состояние вещества встречается в звездах, в ионосфере Земли, при газовом разряде, в газах, нагретых до очень высокой температуры, в пламени, при взрывах и т. д.

Плазма во многих отношениях резко отличается от обычного газа, обнаруживая в некоторых явлениях сходство с электролитами и твердыми проводниками (металлами, полупроводниками), и обладает рядом специфических свойств, вследствие чего ее называют *четвертым состоянием вещества*.

Эти особенности плазмы определяются в основном дальнодействующим характером электрических сил взаимодействия между составляющими ее частицами. Действительно, в то время как в обычном газе потенциал $\Phi_м$ межмолекулярных сил быстро спадает с расстоянием r (в случае ван-дер-ваальсовых сил притяжения $\Phi_м \sim 1/r^6$) и движущиеся частицы заметно взаимодействуют только во время ударов, потенциал Φ_e взаимодействия между частицами плазмы изменяется по закону Кулона обратно пропорционально первой степени расстояния $\Phi_e \sim 1/r$, что приводит к взаимодействию частиц и на больших расстояниях (и поэтому к длительному взаимодействию).

Таким образом, каждая частица одновременно взаимодействует с целым коллективом соседних частиц и, следовательно, плазма представляет собой, по существу, не газ, а своеобразную систему, стянутую дальнодействующими силами. Благодаря дальнодействию кулоновских сил и большой подвижности легких электронов в плазме определяющую роль играют коллективные процессы, т. е. колебания и волны различных типов.

Большая часть наших знаний о плазме получена из исследований газового разряда. В настоящее время интерес к изучению плазмы резко возрос в связи с проблемой энергетического использования термоядерных реакций синтеза легких ядер, а также в связи с использованием плазмы в качестве «пара» (рабочего вещества) в МГД-генераторах. При большой температуре газа, когда он находится в состоянии плазмы и частицы движутся с большими скоростями, становятся возможными преодоление кулоновского потенциального барьера при столкновениях атомных ядер и их синтез. Практически особо важное значение представляет возбуждение термоядерных реакций в дейтерии, так как в этом случае такие реакции должны идти при относительно меньших температурах ($T \approx 10^6$ К). «Горение» ядер дейтерия в результате их синтеза в α-частицы приводит к выделению большой энергии.

Рассмотрим термодинамически равновесную плазму, состоящую из двух сортов противоположно заряженных частиц (e и $-e$). Вследствие дальнодействия кулоновских сил даже при умеренной степени ионизации α газа взаимодействие между его заряженными компонентами преобладает над взаимодействием с нейтральными частицами, поэтому во многих случаях плазму

можно рассматривать как полностью ионизованный газ. Как видно из формулы Саха (10.38′)

$$\alpha=\left[1+\frac{pb}{(kT)^{5/2}}e^{I/(kT)}\right]^{-1/2}, \qquad \textbf{(10.80)}$$

для того чтобы получить высокую степень ионизации α, необходимо прежде всего понизить давление p. Разреженность плазмы определяется условием: средняя энергия кулоновского взаимодействия между двумя частицами $e^2/\langle r\rangle$ ($\langle r\rangle$ — среднее расстояние между частицами) мала по сравнению с энергией kT теплового движения частиц:

$$\frac{e^2}{\langle r\rangle}<kT.$$

Для получения полностью ионизованной плазмы необходимо нагреть газ до такой температуры T, чтобы средняя энергия теплового движения атома была равна или больше энергии его ионизации I (*условие полной ионизации*):

$$kT\geqslant I. \qquad \textbf{(10.81)}$$

В случае водорода или дейтерия потенциал ионизации равен 13,595 эВ, поэтому полностью ионизованная водородная плазма будет получаться при температуре

$$T\geqslant\frac{I}{k}=\frac{13{,}595\cdot 1{,}6\cdot 10^{-12}}{1{,}38\cdot 10^{-16}}\ \text{К}\approx 160\ 000\ \text{К}.$$

При такой высокой температуре плазму уже нельзя рассматривать как систему, состоящую только из заряженных частиц. Необходимо учитывать и содержащееся в ней излучение. Исследуя термодинамические свойства систем вплоть до 1000 К, мы не учитываем всегда имеющееся в них излучение, так как его энергия мала по сравнению с внутренней энергией теплового движения частиц системы. При весьма высокой температуре такой подход является неправильным. Нетрудно найти температуру, при которой плотность энергии σT^4 излучения становится равной плотности энергии $^3/_2kTn$ теплового движения частиц (n — концентрация частиц):

$$\sigma T^4={}^3/_2kTn,\quad T=\sqrt{3kn/(2\sigma)}.$$

Для достаточно разреженной плазмы, когда концентрация частиц $n\approx 10^{21}$ м$^{-3}$, эта температура $T\approx 3\cdot 10^4$ К.

Таким образом, при температуре полной ионизации плазмы ($T\approx 10^5$ К) плотность энергии излучения в ней становится преобладающей. Это приводит к весьма важному, практически нежелательному при термоядерных реакциях следствию — трудности адиабатной изоляции такой плазмы.

Чтобы определить термодинамические свойства плазмы, найдем в качестве термодинамического потенциала ее свободную

энергию при не слишком высокой температуре, когда свободной энергией излучения можно пренебречь. Учет последней не представляет затруднений, и его легко сделать, если температура плазмы $T \approx 10^5$ К.

Внутренняя энергия U плазмы складывается из кинетической энергии $U_{ид}$ хаотического движения ее частиц (внутренняя энергия идеального газа) и средней энергии U_e их электростатического взаимодействия:

$$U = U_{ид} + U_e.$$

Как $U_{ид}$, так и U_e не вычисляются в термодинамике, а берутся из опыта или находятся методами статистической физики. Значение $U_{ид}$ нам известно: $U_{ид} = C_V T$. Выражение для U_e имеет вид (см. задачу 10.25)

$$U_e = -e^2 N/d. \qquad \textbf{(10.82)}$$

где e — заряд частиц; N — число частиц одного сорта в объеме V; $d = \sqrt{kTV/(8\pi Ne^2)}$ — дебаевский радиус, определяющий глубину проникновения внешнего электрического поля в плазму. Отрицательное значение U_e обусловлено преобладанием сил притяжения к плазме, поскольку каждый заряд окружен облаком с преобладанием зарядов противоположного знака (дебаевское экранирование).

Таким образом, внутренняя энергия плазмы

$$U = C_V T - Ne^2 \sqrt{8\pi Ne^2/(kTV)}.$$

Это выражение для $U(T, V)$ не является, однако, термодинамическим потенциалом. При независимых переменных T и V термодинамическим потенциалом является энергия Гельмгольца $F(T, V)$, для нахождения которой мы воспользуемся уравнением Гиббса — Гельмгольца (5.29):

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

откуда

$$F = -T \int \frac{U}{T^2}\, dT + I(V)\, T,$$

что в нашем случае дает

$$F = -C_V T \ln T - \frac{2}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kTV}} + I(V)\, T \qquad \textbf{(10.83)}$$

Термодинамически неопределенную постоянную $I(V)$ в данном случае нельзя найти с помощью третьего начала, так как идеальный газ не удовлетворяет этому закону. Однако формула (10.83) позволяет вычислить $I(V)$ исходя из того, что энергия Гельмгольца очень разреженной плазмы ($N/V \to 0$) должна

совпадать с энергией Гельмгольца идеального газа. Таким образом, из (10.83) получаем

$$F = F_{\text{ид}} - \frac{2}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kTV}}, \tag{10.84}$$

где $F_{\text{ид}}$ — свободная энергия идеального газа.

При температуре $T \geqslant 10^5$ К необходимо учитывать излучение, добавляя к выражению (10.84) свободную энергию излучения (10.77). Тогда свободная энергия плазмы в этих условиях

$$F = F_{\text{ид}} - \frac{2}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kTV}} - \frac{1}{3} \sigma T^4 V.$$

Термическое уравнение состояния плазмы, ее энтропия и теплоемкость могут быть определены с помощью формул

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$$

В результате из выражения (10.84) получаем:

$$p = p_{\text{ид}} - \frac{1}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kTV^3}}, \tag{10.85}$$

$$S = S_{\text{ид}} - \frac{1}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kT^3 V}},$$

$$C_V = (C_V)_{\text{ид}} + \frac{1}{2} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kT^3 V}}. \tag{10.86}$$

Давление и энтропия плазмы меньше, чем идеального газа, что объясняется преобладанием в ней сил притяжения. Теплоемкость же плазмы больше теплоемкости идеального газа, что физически также ясно: при повышении температуры плазмы приходится затрачивать энергию не только на увеличение кинетической энергии хаотического движения ее частиц, но и на увеличение средней потенциальной энергии взаимодействия между частицами вследствие изменения около каждой частицы облака противоположно заряженных частиц.

Отметим теперь те специфические свойства плазмы, которые резко отличают ее от обычного реального газа:

1) термическое уравнение состояния плазмы [см. (10.85)] в рассматриваемом приближении имеет вид

$$pV = NkT\left(1 + \frac{A}{\sqrt{V}}\right), \quad A = -\frac{e^2}{6kT}\sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kT}},$$

откуда замечаем, что в отличие от обычного реального газа термическое уравнение состояния плазмы не выражается в вириальной форме (1.6). Это означает, что в плазме взаимодействие

между частицами нельзя разделить на парные, тройные, ... взаимодействия, а саму плазму нельзя рассматривать как систему экранированных частиц с короткодействующим потенциалом взаимодействия;

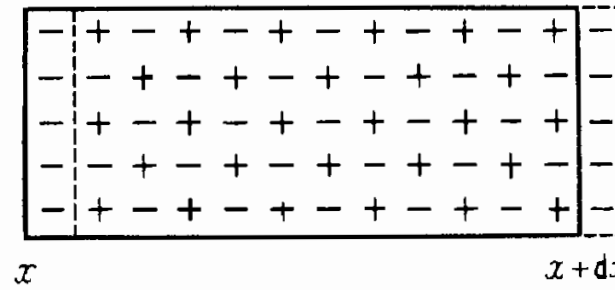

Рис. 36.

2) дальнодействующим характером кулоновских сил взаимодействия определяется также и другая особенность плазмы — существование в ней собственных продольных колебаний: *созданное в некоторый момент изменение плотности электронов в плазме не релаксирует, как плотность в обычном газе, а колеблется с определенной частотой, зависящей только от концентрации электронов.* Эти колебания вызываются тем, что изменение плотности электронов в каком-либо месте плазмы связано с появлением в этом месте объемного заряда, поле которого, действуя на движение смещенных электронов, приводит к появлению восстанавливающей силы, пропорциональной их смещению. Под действием этой силы электроны вибрируют с определенной частотой. Найдем ее. Для этого выделим мысленно в плазме с концентрацией n электронов прямоугольный параллелепипед длиной $\mathrm{d}x$ и площадью сечения S (объем параллелепипеда $\mathrm{d}V = S\,\mathrm{d}x$; рис. 36). Вследствие большой массы ионов скорость их движения много меньше, чем у электронов, поэтому ионы можно рассматривать как неподвижные. Пусть в некоторый момент времени электроны выделенного объема претерпевают по отношению к ионам смещение $\xi(x)$. Тогда возникающий в этом параллелепипеде объемный заряд

$$\mathrm{d}q = enS\xi(x) - enS\xi(x+\mathrm{d}x) \approx -en\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}x}S\,\mathrm{d}x = -en\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}V.$$

Следовательно, плотность заряда

$$\rho = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}V} = -en\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}x}.$$

Уравнение движения электрона

$$m\ddot{\xi} = eE.$$

Напряженность E поля найдем из уравнения

$$\operatorname{div}\mathbf{E} = 4\pi\rho \quad \text{или} \quad \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = -4\pi en\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}x},$$

откуда

$$E = -4\pi ne\xi.$$

Поэтому

$$m\ddot{\xi} = -4\pi ne^2\xi \quad \text{и} \quad \ddot{\xi} + 4\pi ne^2\xi/m = 0,$$

что указывает на возникновение продольных электрических колебаний в плазме с циклической частотой

$$\omega_0 = \sqrt{4\pi n e^2/m}. \qquad \textbf{(10.87)}$$

При концентрации $n = 10^{16}$ м$^{-3}$ электронов в плазме собственная частота колебаний плазмы равна $\omega_0 = 5 \cdot 10^8$ с$^{-1}$, что соответствует дециметровым волнам.

Впервые наличие колебаний в плазме было установлено в 1906 г. Рэлеем и независимо в 1929 г. *И. Ленгмюром*, получившим формулу (10.87) для частоты ω_0 (которая поэтому называется *ленгмюровской частотой* колебаний плазмы).

В заключение рассмотрим вопрос о термодинамической устойчивости плазмы. С помощью формул (10.85) и (10.86) находим следующие условия устойчивости разреженной плазмы:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\nu RT}{V^2} + \frac{1}{2} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kTV^5}} < 0,$$

$$\frac{T}{C_V} = \frac{T}{(C_V)_{\text{ид}} + {}^1/_2 Ne^2 \sqrt{8\pi Ve^2/(kT^3V)}} > 0.$$

Из этих выражений для коэффициентов устойчивости видно, что при одинаковых условиях плазма менее устойчива, чем идеальный газ:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > -\frac{\nu RT}{V^2} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^{\text{ид}}, \quad \frac{T}{C_V} < \frac{T}{(C_V)_{\text{ид}}}.$$

ЗАДАЧИ

10.1. Температурная зависимость э. д. с. некоторого элемента задается формулой

$$\mathscr{E} = 0{,}96446 + 1{,}74(t-25) \cdot 10^{-4} + 3{,}8(t-25)^2 \cdot 10^{-7} \text{ В}.$$

Определить, какая часть э. д. с. элемента доставляется тепловым резервуаром и чему равна теплота реакции при 25° С.

10.2. Найти зависимость электродвижущей силы обратимого гальванического элемента от внешнего давления.

10.3. Если плотность газа Ван-дер-Ваальса мала, то имеем одну точку инверсии. Показать, что в общем случае любых плотностей существуют две точки инверсии и дать график инверсионной кривой газа Ван-дер-Ваальса на диаграмме T, p.

10.4. Показать, что в точке инверсии

$$C_p - C_V = V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

10.5. Найти магнитокалорический эффект $(\partial T/\partial H)_S$ для веществ, подчиняющихся закону Кюри—Вейсса: $\varkappa = C/(T-\theta)$, где θ – парамагнитная точка Кюри.

10.6. Показать, что зависимость константы равновесия от температуры определяется уравнением Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_p = -\frac{Q_p}{RT^2},$$

где Q_p — тепловой эффект реакции при постоянном давлении

10.7. Найти условия равновесия гетерогенной системы из n фаз и k компонентов.

10.8. В реакции образования водяного газа

$$H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

равновесие наступило при $T = 1259$ К. Известен молекулярный равновесный состав: $m_{CO_2} = 0{,}7$ моль; $m_{CO} = 9{,}46$ моль; $m_{H_2O} = 9{,}46$ моль; $m_{H_2} = 80{,}38$ моль. Определить константу равновесия K_p.

10.9. При температуре $T = 717$ К реакция образования иодистого водорода

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

достигла равновесия. Зная начальное число молей иода $m_{I_2} = 2{,}94$ моль и начальное число молей водорода $m_{H_2} = 8{,}1$ моль, определить число молей HI при равновесии Константа равновесия при $T = 717$ К известна: $K_p = K_c - 0{,}01984$.

10.10. Вычислить летучесть реального газа при любом давлении по его экспериментальной изотерме $V(p)$.

10.11. Исходя из условия равновесия газа и твердого тела одного и того же вещества, найти выражение для вычисления энтропийной постоянной идеального газа.

10.12. Найти число термодинамических степеней свободы системы, состоящей из раствора: 1) KCl и NaCl в воде в присутствии кристаллов обеих солей и паров; 2) этих солей в присутствии льда, кристаллов обеих солей и паров, 3) сахара в воде и керосине при наличии льда и пара.

10.13. Правило фаз Гиббса установлено в предположении, что каждый компонент входит во все фазы. Как изменится правило фаз, если не каждый компонент входит во все фазы?

10.14. Показать, что если бы спектральная плотность энергии излучения u_ν зависела от вещества стенок полости, то можно было бы осуществить вечный двигатель второго рода.

10.15. Установить связь между спектральной энергетической светимостью e_ν черного тела и спектральной плотностью энергии u_ν его равновесного излучения.

10.16. Исходя из представления о световых квантах, вычислить давление равновесного излучения на зеркальную стенку.

10.17. Показать, что длина волны λ_m, на которую приходится максимум спектральной плотности энергии u_λ равновесного излучения, и частота ν_m, при которой имеет максимум функция u_ν, не соответствуют друг другу, т. е. $\lambda_m \nu_m \neq c$. Чем обусловлено несовпадение этих максимумов у различных спектральных функций и при каком условии они совпадают?

10.18. Определить температуру T_m, при которой на спектральный участок λ; $\lambda + d\lambda$ приходится наибольшая относительная плотность излучения, так что эта плотность имеет максимум при длине волны λ или соответствующей ей частоте $\nu = c/\lambda$.

10.19. Определить, во сколько раз увеличится энтропия черного излучения в полости объема V с белыми стенками при его расширении в полностью откачанный объем V_1 с такими же стенками.

10.20. В гравитационном поле вертикально расположен высокий цилиндр с зеркальными стенками, заполненный равновесным излучением при температуре T. Давление внизу, равное $^1/_3$ плотности энергии излучения, должно быть больше, чем наверху, на величину отнесенного к единице площади веса всех вышележащих слоев излучения. Но, с другой стороны, по закону Стефана Больцмана, плотность излучения всюду пропорциональна четвертой степени температуры, что приводит к равенству плотностей энергии излучения на всех уровнях гравитационного потенциала. Разъяснить возникшее противоречие.

10.21. Показать, что равновесие излучений от различных тел в полости с зеркальными стенками является неустойчивым, и установить, что равновесное излучение представляет собой систему лучей, находящихся в устойчивом равновесии с одной и той же температурой для всех лучей.

10.22. Показать, что черное излучение при адиабатном процессе остается черным, но изменяет температуру.

10.23. Показать, что формула для спектральной плотности энтропии равновесного излучения имеет следующую структуру: $s_\nu(\nu, T)=\nu^2\varphi(\nu/T)$, где $\varphi(\nu/T)$ — некоторая функция.

10.24. Определить C_V, C_p, C_p-C_V для единицы объема равновесного излучения. Сравнить C_V для единицы объема одноатомного газа с C_V содержащегося в нем равновесного излучения.

10.25. Вычислить внутреннюю энергию разреженной плазмы, занимающей объем V и состоящей из двух сортов противоположно заряженных частиц (N частиц каждого сорта с зарядами e и $-e$).

10.26. Вследствие эквивалентности массы и энергии наряду с превращением вещества в излучение возможен и обратный процесс превращения излучения в вещество. Определить температуру, при которой возникает пара электрон — позитрон в равновесной системе электронный газ — излучение.

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Рассматривая равновесие соприкасающихся фаз гетерогенной системы, мы не учитывали до сих пор особых свойств поверхности раздела и их влияния на равновесие. Мы считали, что энергия U и энергия Гельмгольца F системы, состоящей из двух или нескольких фаз, равны сумме энергий или энергий Гельмгольца отдельных фаз.

В поверхностном слое фазы толщиной порядка радиуса молекулярного взаимодействия (1 нм) молекулы взаимодействуют не только с молекулами своей фазы, но и с близлежащим слоем чужой фазы, поэтому физические свойства слоя отличаются от свойств внутри (в объеме) фазы.

Так как поверхность тела растет пропорционально квадрату размеров этого тела, а объем — пропорционально кубу этих размеров, то для больших тел поверхностными эффектами по сравнению с объемными можно пренебречь.

Однако если вещество находится в мелкораздробленном состоянии, то такая система обладает развитой поверхностью и поэтому пренебрежение поверхностными эффектами может в этом случае привести в результатах вычислений к существенным погрешностям.

§ 56. ПОВЕРХНОСТНЫЕ НАТЯЖЕНИЕ И ДАВЛЕНИЕ

Термодинамика поверхностных явлений была развита Гиббсом. Он принимал поверхностный слой за новую «поверхностную фазу», отличную от объемных фаз тем, что ее толщина чрезвычайно мала по сравнению с протяженностью в двух других измерениях, и поэтому рассматривал поверхностный слой как геометрическую разделяющую поверхность, применяя к ней общие термодинамические уравнения.

Площадь поверхности Σ фазы является наряду с объемом V новым параметром, характеризующим состояние системы. Увеличение поверхности системы при постоянных температуре и объеме сопровождается затратой работы, так как для образования новой поверхности некоторые частицы из объема должны перейти на поверхность, что связано с работой против сил молекулярного взаимодействия.

Обозначим σ обобщенную силу, соответствующую параметру Σ. Тогда элементарная работа при увеличении поверхности на $d\Sigma$ (при и $V=\text{const}$)

$$\delta W = -dF_\Sigma = -\sigma d\Sigma$$

а дифференциал свободной энергии системы при изменении ее T, V и Σ

$$dF = -S\,dT - p\,dV + \sigma d\Sigma.$$

Величина σ, характеризующая равновесие между двумя соприкасающимися фазами, называется *поверхностным натяжением* и равна силе на единицу длины на поверхности или изменению свободной энергии на единицу увеличения поверхности: $\sigma = dF_\Sigma/d\Sigma$. Поверхностная энергия, очевидно, равна

$$U_\Sigma = F_\Sigma - T\frac{\partial F_\Sigma}{\partial T} = \sigma\Sigma - T\Sigma\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{V,\Sigma} = \Sigma\left(\sigma - T\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right).$$

Рассмотрим условия равновесия в системе, состоящей из двух фаз, разделенных поверхностью раздела. Известно, что при пренебрежении поверхностными явлениями условиями равновесия двух фаз одного и того же вещества являются

$$T' = T'', \quad p' = p'', \quad \mu' = \mu'' \qquad \textbf{(11.1)}$$

Те же рассуждения, которые приводят к равенствам (11.1) и которые здесь не повторяются, дают для равновесия двух фаз с учетом поверхностных явлений

$$T' = T'', \quad \mu' = \mu''$$

Что же касается давлений в фазах, то, так как теперь на границе учитываются силы поверхностного натяжения, равновесие между фазами наступает, вообще говоря, при разных давлениях в фазах. Найдем это условие механического равновесия в системе из двух фаз: жидкость (′) и пар (″), исходя из минимума свободной энергии при $T=\text{const}$ и $V=\text{const}$.

Дифференциал свободной энергии системы, состоящей из жидкости, пара и поверхности раздела между ними, когда температура и химический потенциал в фазах одинаковы,

$$dF = -p'\,dV' - p''\,dV'' + \sigma\,d\Sigma. \qquad \textbf{(11.2)}$$

При равновесии $dF=0$, следовательно, $\sigma d\Sigma - p'\,dV' - p''\,dV'' = 0$, а так как $V' + V'' = V = \text{const}$, то

$$p' = p'' + \sigma\frac{d\Sigma}{dV'},$$

где $d\Sigma/dV'$ — кривизна поверхности раздела фаз. Когда эта поверхность сферическая, то

$$\frac{d\Sigma}{dV'} = \frac{d(4\pi r^2)}{d(^4/_3\pi r^3)} = \frac{2}{r}$$

[r считается положительным, если кривизна поверхности направлена в фазу (′)]. В случае произвольной поверхности

$$\frac{d\Sigma}{dV'}=\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2},$$

где r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны поверхности. Таким образом, при равновесии сферических капель жидкости (′) с паром (″) давление в капле p' и давление пара p'' связаны условием

$$p'-p''=2\sigma/r \quad \text{или} \quad p'=p''+2\sigma/r.$$

Отсюда видно, что на поверхности раздела двух фаз (капля — пар) существует скачок давления, равный $2\sigma/r$. Величина $\sigma(1/r_1+1/r_2)$ или $2\sigma/r$ (в случае сферической поверхности) называется *поверхностным давлением* или *давлением Лапласа*. Для плоской поверхности ($r\to\infty$) раздела жидкости и пара давление Лапласа равно нулю и условие механического равновесия при этом совпадает с аналогичным условием без учета поверхностных явлений:

$$p'=p''=p_\infty.$$

Из формулы (11.2) видно, что при постоянном объеме капли ($V'=\text{const}$) ее равновесная форма определяется минимумом поверхности Σ. Следовательно, жидкость, находящаяся под действием только сил поверхностного натяжения, принимает шарообразную форму, так как при данном объеме минимальной поверхностью обладает шар.

§ 57. РАВНОВЕСНАЯ ФОРМА МОНОКРИСТАЛЛА. ПРИНЦИП ГИББСА—КЮРИ И ТЕОРЕМА ВУЛЬФА

При равновесии монокристалла со своим насыщенным паром или расплавом его форма определяется теоремой Вульфа, доказанной им впервые в 1885 г. Эта теорема выражает конкретное условие равновесия кристалла и может быть установлена исходя из общего условия равновесия системы при $T=\text{const}$ и $V=\text{const}$:

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

Прежде чем доказывать эту теорему, заметим, что для всякого кристалла существует точка, удовлетворяющая условию

$$\sigma_1/h_1=\sigma_2/h_2=\sigma_3/h_3=\sigma_4/h_4=c, \tag{11.3}$$

где σ_i — удельные поверхностные свободные энергии граней*), h_i — их соответствующие расстояния до этой точки ($i=1, 2, 3, 4$).

*) Величину σ_i для краткости называют, по аналогии с жидкостью, просто *поверхностным натяжением*. Необходимо, однако, иметь в виду, что это не одно и то же, так как процесс образования новой поверхности у кристалла в общем случае связан с объемной деформацией.

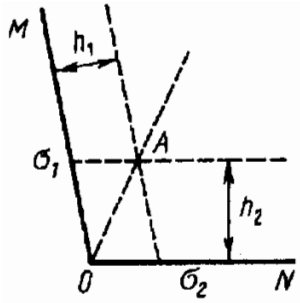

Рис. 37.

В самом деле, рассмотрим две смежные грани кристалла OM и ON (рис. 37) с поверхностными натяжениями σ_1 и σ_2 и проведем параллельно этим граням две плоскости на таких расстояниях h_1 и h_2 от граней, чтобы выполнялось условие

$$\sigma_1/h_1=\sigma_2/h_2. \qquad \textbf{(11.4)}$$

Линия пересечения плоскостей A, очевидно, параллельна ребру O и при увеличении h_1 и h_2 в одинаковое число раз будет перемещаться вдоль плоскости OA. Таким образом, плоскость OA является геометрическим местом точек, определяемым условием (11.4). Вводя в рассмотрение третью, а затем и четвертую грани, аналогично убедимся, что на плоскости OA существует прямая линия, удовлетворяющая условию

$$\sigma_1/h_1=\sigma_2/h_2=\sigma_3/h_3,$$

а на этой линии — точка, удовлетворяющая условию (11.3).

Существование такой точки не связано с предположением о равновесности кристалла и, следовательно, в общем случае для каждых данных четырех граней (из их общего числа N) эти точки разные. В случае же равновесного кристалла эта точка единственная. Иначе говоря, равновесная форма монокристалла характеризуется тем, что его грани удалены от некоторой точки (*точки Вульфа*) на расстояния, пропорциональные поверхностным натяжениям граней:

$$\sigma_1/h_1=\sigma_2/h_2=\sigma_3/h_3=\ldots=\sigma_N/h_N.$$

Это утверждение называется *теоремой Вульфа*. Докажем ее.

Дифференциал свободной энергии системы в термостате, состоящей из кристалла, расплава (′) и поверхности раздела между ними,

$$\mathrm{d}F=-p\,\mathrm{d}V-p'\,\mathrm{d}V'+\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\,\mathrm{d}\Sigma_i=\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\,\mathrm{d}\Sigma_i-(p-p')\,\mathrm{d}V,$$

где Σ_i — площадь i-й грани кристалла.

При равновесии $\mathrm{d}F=0$, следовательно, кристалл, находящийся в равновесии с расплавом, принимает при заданном объеме V такую огранку (форму), при которой его поверхностная свободная энергия имеет минимальное значение (*принцип Гиббса — Кюри*):

$$\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\,\mathrm{d}\Sigma_i=0,\quad \mathrm{d}V=0. \qquad \textbf{(11.5)}$$

Объем кристалла можно рассматривать как сумму построенных на гранях Σ_i объемов пирамид с общей вершиной

в произвольной точке внутри кристалла (рис. 38). Очевидно, что

$$V=\frac{1}{3}\sum_i \Sigma_i h_i \quad \text{и} \quad \mathrm{d}V=\frac{1}{3}\sum_i (\Sigma_i\,\mathrm{d}h_i+h_i\,\mathrm{d}\Sigma_i).$$

С другой стороны, всякое изменение объема с точностью до величины второго порядка малости равно смещению поверхности Σ_i, умноженному на изменение $\mathrm{d}h_i$ высоты: $\mathrm{d}V=\sum_i \Sigma_i\,\mathrm{d}h_i$. Поэтому

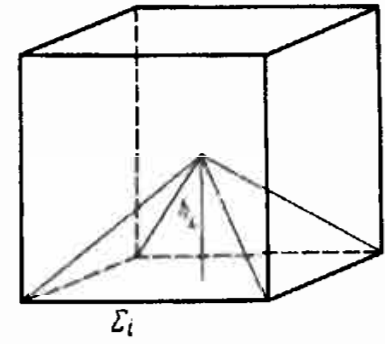

Рис. 38.

$$\sum_i \Sigma_i\,\mathrm{d}h_i=\frac{1}{2}\sum_i h_i\,\mathrm{d}\Sigma_i \quad \text{и} \quad \mathrm{d}V=\sum_i \Sigma_i\,\mathrm{d}h_i=\frac{1}{2}\sum_i h_i\,\mathrm{d}\Sigma_i$$

и принцип Гиббса — Кюри (11.5), определяющий условный минимум поверхностной свободной энергии $\sum_i \sigma_i\Sigma_i$, запишется в виде

$$\sum_{i=1}^{N} \sigma_i\,\mathrm{d}\Sigma_i=0 \tag{11.6}$$

при условии

$$\sum_{i=1}^{N} h_i\,\mathrm{d}\Sigma_i=0. \tag{11.7}$$

Но условие (11.7) не исчерпывает полностью связей между изменениями площадей при их возможных перемещениях. В число этих перемещений включается и перемещение кристалла в пространстве без изменения формы. Всего таких независимых перемещений кристалла в пространстве три. Поэтому возможные изменения площадей граней кристалла должны удовлетворять трем уравнениям связей:

$$\sum_i a_i\,\mathrm{d}\Sigma_i=0,\quad \sum_i b_i\,\mathrm{d}\Sigma_i=0,\quad \sum_i c_i\,\mathrm{d}\Sigma_i=0. \tag{11.8}$$

Для определения минимума величины $\sum_{i=1}^{N} \sigma_i\Sigma_i$ при условиях (11.7)—(11.8) воспользуемся методом Лагранжа: умножим уравнения (11.7), (11.8) соответственно на λ_1, λ_2, λ_3, λ_4 и сложим их с уравнением (11.6):

$$\sum_{i=1}^{N} (\sigma_i+\lambda_1 h_i+\lambda_2 a_i+\lambda_3 b_i+\lambda_4 c_i)\,\mathrm{d}\Sigma_i=0. \tag{11.9}$$

В связи с условиями (11.7)—(11.8) четыре вариации из $\mathrm{d}\Sigma_i$ не независимы, например $\mathrm{d}\Sigma_1$, $\mathrm{d}\Sigma_2$, $\mathrm{d}\Sigma_3$, $\mathrm{d}\Sigma_4$. Подберем λ_1, λ_2, λ_3, λ_4 так, чтобы коэффициенты при зависимых изменениях площадей обратились в нуль:

$$\begin{aligned}
&\sigma_1+\lambda_1 h_1+\lambda_2 a_1+\lambda_3 b_1+\lambda_4 c_1=0,\\
&\sigma_2+\lambda_1 h_2+\lambda_2 a_2+\lambda_3 b_2+\lambda_4 c_2=0,\\
&\sigma_3+\lambda_1 h_3+\lambda_2 a_3+\lambda_3 b_3+\lambda_4 c_3=0,\\
&\sigma_4+\lambda_1 h_4+\lambda_2 a_4+\lambda_3 b_4+\lambda_4 c_4=0.
\end{aligned} \tag{11.10}$$

Из этих уравнений находим:

$$\lambda_1=\Delta_1/\Delta,\ \ \lambda_2=\Delta_2/\Delta,\ \ \lambda_3=\Delta_3/\Delta,\ \ \lambda_4=\Delta_4/\Delta, \tag{11.11}$$

где

$$\Delta=\begin{vmatrix} h_1 & a_1 & b_1 & c_1\\ h_2 & a_2 & b_2 & c_2\\ h_3 & a_3 & b_3 & c_3\\ h_4 & a_4 & b_4 & c_4 \end{vmatrix},\quad \Delta_1=-\begin{vmatrix} \sigma_1 & a_1 & b_1 & c_1\\ \sigma_2 & a_2 & b_2 & c_2\\ \sigma_3 & a_3 & b_3 & c_3\\ \sigma_4 & a_4 & b_4 & c_4 \end{vmatrix},$$

$$\Delta_2=-\begin{vmatrix} h_1 & \sigma_1 & b_1 & c_1\\ h_2 & \sigma_2 & b_2 & c_2\\ h_3 & \sigma_3 & b_3 & c_3\\ h_4 & \sigma_4 & b_4 & c_4 \end{vmatrix}\quad \text{и т. д.} \tag{11.12}$$

Учитывая выражения (11.10), из формулы (11.9) при независимых $d\Sigma_i$ $(i=5,\ 6,\ \ldots,\ N)$ получаем

$$\sigma_i+\frac{\Delta_1}{\Delta}h_i+\frac{\Delta_2}{\Delta}a_i+\frac{\Delta_3}{\Delta}b_i+\frac{\Delta_4}{\Delta}c_i=0. \tag{11.13}$$

Уравнения (11.10) и (11.13) являются геометрической иллюстрацией условий равновесия кристалла и справедливы для любой точки.

Применим уравнения (11.10) к точке, в которой выполняется условие (11.3):

$$\sigma_i=ch_i\ \ (i=1,\ 2,\ 3,\ 4).$$

Подставляя эти выражения σ_i в определители (11.12), находим:

$$\Delta_1=-c\Delta,\ \ \Delta_2=\Delta_3=\Delta_4=0.$$

Из уравнения (11.13) получаем

$$\sigma_i=ch_i\ \ (i=5,\ 6,\ \ldots,\ N),$$

что и составляет содержание *теоремы Вульфа*.

Стремление кристалла принять равновесную форму, определяемую теоремой Вульфа, с увеличением размера кристалла уменьшается, так что практическое значение теоремы относится прежде всего к малым кристаллам (не превышающим 1 нм).

Если для некоторой грани $\sigma_i/h_i>c$, то она будет испаряться или расплавляться, если же $\sigma_i/h_i<c$, то такая грань будет нарастать, причем скорости u_i роста кристалла (при приближении

к равновесию) по нормали к разным граням пропорциональны удельным поверхностным свободным энергиям этих граней:

$$u_i = h_i/t, \quad h_i = \sigma_i/c, \quad u_i \sim \sigma_i.$$

§ 58. РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ НОВОЙ ФАЗЫ. ЗАРОДЫШИ

Как известно, в устойчивом равновесии всякая система в зависимости от характера внешних условий имеет минимум одного из своих термодинамических потенциалов и при изменении этих условий переходит из одного устойчивого состояния в другое. Например, когда воде сообщается теплота при нормальном атмосферном давлении, то она или нагревается, или закипает и частично переходит в пар, как только ее температура достигает 100° С. Однако известно также, что путем очистки жидкости можно добиться ее перегрева и фазовый переход не наступит даже при температуре, заметно превышающей температуру кипения при данном давлении. Аналогично обстоит дело и в случае других фазовых переходов первого рода*): в чистом паре затягивается конденсация (переохлажденный пар), в чистой жидкости или растворе затягивается переход в кристаллическое состояние (пересыщение).

Однородная система (фаза) в заданном объеме может существовать в некотором интервале температур, имея свободную энергию, бо́льшую свободной энергии неоднородной системы из тех же частиц. Такое состояние фазы является метастабильным. С течением времени система перейдет в состояние с минимальным значением свободной энергии, т. е. станет неоднородной. Однако этот переход затрудняется поверхностным эффектом, т. е. тем, что образование в данной фазе объектов малых размеров другой фазы из-за поверхностной свободной энергии этих объектов приводит к увеличению свободной энергии системы и поэтому переход термодинамически невыгоден. Например, начало конденсации пара затруднено по той причине, что при образовании в паре малых (радиуса R) капель жидкости их поверхностная свободная энергия F_Σ, пропорциональная R^2, растет быстрее, чем уменьшается их объемная свободная энергия, пропорциональная R^3. Поэтому появление малых капель оказывается термодинамически невыгодным и конденсация задерживается. При больших же каплях, начиная с некоторого $R = R_{кр}$, наоборот, объемный член уменьшается быстрее, чем растет поверхностный, и конденсация становится возможной: возникшая в результате флуктуаций такая капля будет расти.

---

*) Т. е. таких превращений вещества из одной фазы в другую, которые связаны с поглощением или выделением теплоты (плавление, кипение и т. д.).

Для всякой метастабильной фазы существует некоторый минимальный размер, которым должно обладать образовавшееся внутри нее вследствие флуктуаций скопление другой фазы, чтобы эта другая фаза оказалась устойчивее первоначальной. При меньших размерах основная фаза остается все же устойчивее этих флуктуаций и они исчезают. Такие скопления новой фазы, обладающие минимальными размерами, называются *зародышами*.

Вычислим критический радиус капли для наступления конденсации пара. Предположим, что в результате происшедшей флуктуации в старой фазе при температуре T и давлении p образовался очаг новой фазы, например в паре — капелька жидкости радиуса R. Энергия Гиббса пара до образования капли равна

$$G_0 = \mu_1(p, T)N,$$

где $\mu_1(T, p)$ — химический потенциал, отнесенный к одной частице пара; N — число частиц пара.

После образования капли энергия Гиббса G системы с учетом поверхностной энергии Гельмгольца будет

$$G = F + pV = N_1 f_1 + N_2 f_2 + \sigma\Sigma + p(N_1 v_1 + N_2 v_2) =$$
$$= N_1(f_1 + pv_1) + N_2(f_2 + pv_2) + \sigma\Sigma = N_1\mu_1(T, p) + N_2\mu_2(T, p) + \sigma\Sigma,$$

где N_1 — число частиц пара; N_2 — число частиц в капле ($N_1 + N_2 = N$); v_1 и v_2 — объемы; f_1 и f_2 — энергии Гельмгольца на одну частицу соответственно пара и капли; $\mu_2(T, p)$ — химический потенциал вещества в новой фазе (капле) без учета поверхностных эффектов (т. е. для плоской поверхности); σ — поверхностное натяжение; Σ — площадь поверхности новой фазы.

Изменение энергии Гиббса при образовании в старой фазе — паре новой фазы — жидкости равно

$$\Delta G = G - G_0 = (\mu_2 - \mu_1)N_2 + \sigma\Sigma.$$

Величины N_2 и Σ легко выражаются через радиус капли:

$$\Sigma = 4\pi R^2, \quad N_2 = 4\pi R^3/(3v_2).$$

Таким образом,

$$\Delta G = 4\pi R^3(\mu_2 - \mu_1)/(3v_2) + 4\pi R^2\sigma. \qquad \textbf{(11.14)}$$

Из этой формулы видно, что ΔG по-разному зависит от R в двух возможных случаях:

$$1)\ \mu_2 > \mu_1; \quad 2)\ \mu_2 < \mu_1.$$

В первом случае новая фаза имеет при заданных T и p химический потенциал больший, чем старая, и является менее устойчивой. Появление капельки жидкости в паре (или пузырька в жидкости) при всех ее размерах R ведет к росту $\Delta G(\Delta\Phi)$ (рис. 39), поэтому образование новой фазы всегда термодина-

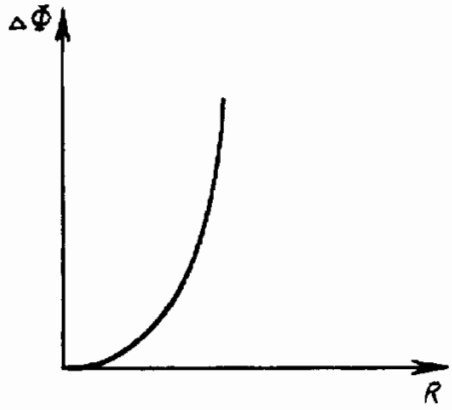

Рис. 39.

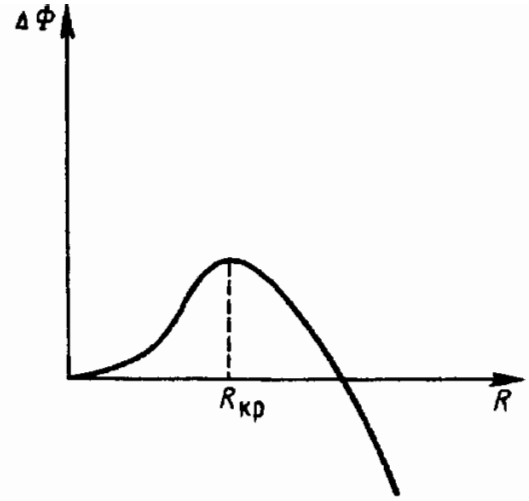

Рис. 40.

мически невыгодно. Если в результате флуктуаций и образуется капля в таком паре, то, каких бы размеров она ни была, она обязательно быстро исчезнет. Во втором случае с увеличением размера возникшей флуктуации второй фазы $\Delta G(\Delta\Phi)$ вначале (пока $R<R_{кр}$) растет, так что маленькие флуктуации новой фазы являются неустойчивыми (рис. 40). Эта неустойчивость, как мы уже говорили, объясняется тем, что при малых R второе слагаемое в выражении для ΔG растет с увеличением R сильнее, чем уменьшается первое. Однако при больших образованиях второй фазы, когда $R>R_{кр}$, вторая фаза становится более устойчивой.

Размер зародыша найдем из условия максимума изменения энергии Гиббса ΔG (которое выражает условие неустойчивого равновесия):

$$\left.\frac{\partial(\Delta G)}{\partial R}\right|_{R=R_{кр}}=0 \quad \text{или} \quad 4\pi R_{кр}^2\frac{\mu_2-\mu_1}{v_2}+8\pi\sigma R_{кр}=0,$$

откуда

$$R_{кр}=2\sigma v_2/(\mu_1-\mu_2). \qquad (11.15)$$

Отсюда видно, что критический радиус зародыша пропорционален коэффициенту поверхностного натяжения. Разность $\mu_1-\mu_2$ в знаменателе показывает, что чем больше пересыщен пар (чем больше эта разность), тем меньше критический радиус и тем скорее начнется конденсация.

Аналогично обстоит дело и в случае других фазовых переходов первого рода; при кипении жидкости этими зародышами являются пузырьки пара, при кристаллизации — кристаллики. Но роль зародышей в этих случаях могут играть не только пузырьки или кристаллики данного вещества, но и частицы постороннего вещества (загрязнения).

Критический радиус зародыша (пузырьков пара в перегретой жидкости или капли в пересыщенном паре) можно найти

и непосредственно из условия механического равновесия (неустойчивого) зародыша, т. е. из равенства давления p_2 внутри зародыша сумме давления p_1 в основной фазе и давления $2\sigma/R_{кр}$, обусловленного поверхностным натяжением: $p_2=p_1+2\sigma/R_{кр}$, откуда

$$R_{кр}=\frac{2\sigma}{p_2-p_1}, \tag{11.16}$$

что эквивалентно формуле (11.15). Действительно, по условию равновесия, в результате обмена частицами между каплей и ее паром

$$\mu_2(T,\ p_2)=\mu_1(T,\ p_1). \tag{11.17}$$

Учитывая малую сжимаемость жидкости, т. е. слабое изменение химического потенциала, находим

$$\mu_2(T,\ p_2)=\mu_2(T,\ p_1)+\frac{\partial\mu_2}{\partial p_1}(p_2-p_1).$$

Поэтому из соотношения (11.17) получаем

$$p_2-p_1=[\mu_1(T,\ p_1)-\mu_2(T,\ p_1)]/v_2$$

и, следовательно, формулу (11.15).

Перегретой называется жидкость, нагретая выше температуры кипения (т. е. температуры, при которой упругость паров жидкости, находящейся под внешним давлением p, делается равной этому внешнему давлению), но не кипящая, т. е. не образующая под поверхностью пузырей пара, а лишь испаряющаяся с поверхности. Давление насыщенных паров над плоской поверхностью такой жидкости $p_\infty>p$. Если при этом в жидкости образуется пузырек, то его критический радиус, очевидно, найдем, положив в формуле (11.16) $p_2=p_\infty$ и $p_1=p$: $R_{кр}=2\sigma/(p_\infty-p)$.

ЗАДАЧИ

11.1. Зная зависимость поверхностного натяжения от температуры, найти изменение температуры при адиабатном расширении пленки и количество теплоты, поглощаемое при ее изотермическом расширении.

11.2. Определить зависимость давления насыщенного пара над каплей от радиуса капли.

11.3. Показать, что очень маленькая заряженная капля будет расти не только в пересыщенном паре, но даже в паре, не достигшем насыщения.

11.4. Возможно ли отрицательное поверхностное натяжение?

ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

При изменении внешних воздействий на равновесную гетерогенную систему вещество из одной фазы может переходить в другую, например из жидкости в пар, из одной кристаллической модификации в другую, из нормального проводника в сверхпроводник, из ферромагнетика в парамагнетик и т. д. Такие превращения вещества из одной фазы в другую при изменении внешних условий называются фазовыми переходами.

Наибольший практический и теоретический интерес представляют фазовые превращения в однокомпонентных и бинарных системах. Мы рассмотрим фазовые превращения лишь в однокомпонентных системах.

§ 59. КЛАССИФИКАЦИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА—КЛАУЗИУСА

При равновесном переходе вещества из одной фазы в другую, как и при фазовом равновесии, температура, давление и химический потенциал вещества в фазах одинаковы. Что же касается других термических и калорических величин или соответствующих им производных от энергии Гиббса $G(T, p)$, то они при одних фазовых переходах терпят разрыв, а при других — непрерывны. Поэтому различают прерывные и непрерывные фазовые переходы.

Прерывными называются фазовые превращения, при которых первые производные от G: $V=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$, $S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ испытывают скачки, а *непрерывными* — переходы, при которых первые производные непрерывны, а терпят разрыв производные второго и более высоких порядков: теплоемкость $C_p=-T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$, сжимаемость $\beta_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$, коэффициент теплового расширения $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)$ и т. д. Прерывные превращения называются *фазовыми переходами первого рода*. При этих переходах, следовательно, скачком изменяется удельный объем v или плотность ρ вещества

и поглощается (или выделяется) теплота $\lambda = T(s'' - s')$. Фазовыми переходами первого рода являются плавление, кристаллизация, кипение, некоторые превращения из одной кристаллической модификации в другую, переход проводника в сверхпроводящее состояние в магнитном поле и т. д.

Непрерывные переходы, при которых вторые производные от энергии Гиббса (или химического потенциала) испытывают скачки, называются *фазовыми переходами второго рода*, когда же эти производные при переходе обращаются в бесконечность — *критическими переходами*, а аномальное поведение свойств веществ в этой области — *критическими явлениями*.

Термин «фазовые переходы второго рода» впервые (1933) ввел П. Эренфест при рассмотрении непрерывного сверхтекучего перехода в жидком гелии. Он считал, что вторые производные от энергии Гиббса при этом переходе испытывают скачки, и получил соотношения между ними (уравнения Эренфеста, см. § 60). Термином «фазовый переход второго рода» (или λ-переход) стали потом называть и все другие непрерывные переходы. Позже, однако, оказалось, что при сверхтекучем переходе в гелии вторые производные от энергии Гиббса не испытывают скачки, а обращаются в бесконечность. Этот переход, следовательно, является критическим, и к нему уравнения Эренфеста неприменимы. Но в литературе и сейчас сверхтекучий переход в гелии и другие непрерывные фазовые превращения называют фазовыми переходами второго рода. Чаще, однако, непрерывные переходы называют критическими переходами, что более правильно. Фазовым переходом второго рода является превращение проводника в сверхпроводник при $H = 0$. Критическими переходами являются критический переход жидкость — газ, переход ферромагнетика в парамагнетик, сегнетоэлектрический переход и др.

Непрерывные фазовые переходы обычно связаны с изменением симметрии системы, поэтому можно ввести характеризующий эту симметрию параметр порядка η, который равен нулю и более симметричной и отличен от нуля в менее симметричной фазе. Такой подход в теории непрерывных переходов был применен в работах Л. Д. Ландау. Вследствие нереалистического предположения о возможности разложения в степенной ряд энергии Гиббса в окрестности фазового перехода теория Ландау расходится с большинством экспериментов в этой области. По этой причине, а также потому, что теории Ландау посвящена обширная литература, мы не излагаем ее здесь*). Физически последовательная теория непрерывных фазовых переходов была развита в работах В. К. Семенченко на основе представления о термодинамической устойчивости (см. § 62).

---

*) Критический анализ теории фазовых переходов Ландау см. в кн.: **Стенли Г.** Фазовые переходы и критические явления. М., 1973.

Основным уравнением, характеризующим фазовые переходы первого рода, является дифференциальное уравнение Клапейрона — Клаузиуса. Это уравнение получается из условия равенства химических потенциалов при равновесии двух фаз

$$\mu'(p, T)=\mu''(p, T) \tag{12.1}$$

и связывает между собой теплоту перехода, скачок удельного объема и наклон кривой равновесия в точке перехода.

Из формулы (12.1) следует уравнение кривой равновесия

$$p=p(T). \tag{12.2}$$

Так как конкретный вид функции $\mu(p, T)$ в большинстве случаев неизвестен, то уравнение кривой равновесия (12.2) также невозможно написать в явном виде. Оказывается, однако, что дифференциальное уравнение кривой равновесия имеет гораздо более простой вид и связывает между собой указанные выше легко измеряемые величины. Дифференцируя (12.1), получаем

$$d\mu'(p, T)=d\mu''(p, T)$$

или

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial\mu'}{\partial p}\right)_T dp=\left(\frac{\partial\mu''}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial\mu''}{\partial p}\right)_T dp,$$

откуда

$$\frac{dp}{dT}=\frac{(\partial\mu''/\partial T)_p-(\partial\mu'/\partial T)_p}{(\partial\mu'/\partial p)_T-(\partial\mu''/\partial p)_T},$$

$$\frac{dp}{dT}=\frac{s''-s'}{v''-v'}, \tag{12.3}$$

так как $d\mu=-sdT+vdp$ (s и v — энтропия и объем на одну частицу). Уравнение (12.3) является дифференциальным уравнением кривой равновесия и называется *уравнением Клапейрона — Клаузиуса.* Чаще его записывают в виде

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\lambda}{T(v''-v')}, \tag{12.4}$$

где $\lambda=T(s''-s')$ — теплота перехода на моль или грамм вещества; $v''-v'$ — изменение объема соответствующей массы вещества. Главное применение уравнения (12.4) состоит в вычислении удельных теплот испарения, возгонки, плавления и изменения модификации.

Если на систему действует не давление p, а какая-либо другая обобщенная сила A, то мы получаем общее дифференциальное уравнение кривой равновесия двух фаз однокомпонентной системы:

$$\frac{dA}{dT}=\frac{\Delta S}{\Delta a}, \tag{12.5}$$

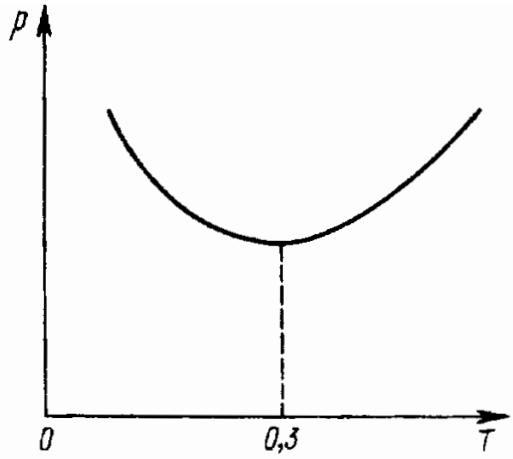

Рис. 41.

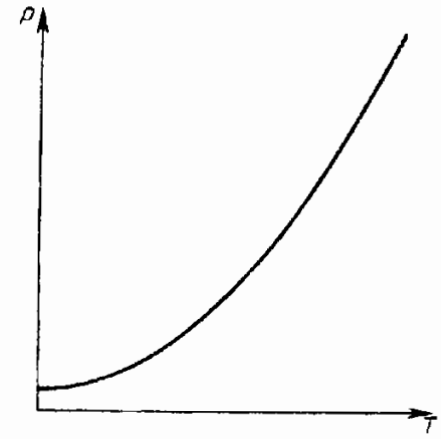

Рис. 42.

где $\Delta s = s'' - s'$ — изменение (скачок) энтропии при переходе вещества из одной фазы в другую; $\Delta a = a'' - a'$ — скачок внешнего параметра, сопряженного обобщенной силе A.

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v'' - v')}{\lambda}$$

определяет изменение температуры фазового перехода (например, точки замерзания или кипения) с изменением давления.

Поскольку при переходе жидкости в пар теплота сообщается ($\lambda > 0$) и объем всегда увеличивается ($v'' > v'$), то, следовательно, $dT/dp > 0$, т. е. температура кипения при увеличении давления всегда повышается. Точка же плавления при увеличении давления или повышается, или понижается, смотря по тому, увеличивается или уменьшается объем при плавлении. У большинства тел при плавлении $v'' > v'$, поэтому у таких тел, как и в случае кипения, $dT/dp > 0$. Однако у воды, чугуна, висмута, германия и таллия объем при плавлении твердой фазы уменьшается (жидкая фаза в этих случаях тяжелее твердой), поэтому для них $dT/dp < 0$, т. е. точка плавления с увеличением давления понижается.

Температура плавления с повышением давления понижается также при $T < 0{,}3$ К у изотопа гелия с атомной массой 3 (^{3}He), хотя у него $v'' > v'$. Это происходит потому, что удельная теплота плавления $\lambda = T(s'' - s')$ твердого ^{3}He при $T < 0{,}3$ К отрицательна (*эффект Померанчука*), т. е. энтропия s'' жидкого ^{3}He меньше энтропии s' его твердой фазы. Такое поведение энтропии у разных фаз ^{3}He вызвано тем, что в жидкости силы обменного взаимодействия между атомами приводят к упорядочению их спинов уже при $T < 1$ К, в то время как в твердой фазе из-за малости амплитуды нулевых колебаний по сравнению с межатомным расстоянием такое упорядочение наступает лишь при $T \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ К, когда kT становится порядка магнитной энер-

гии взаимодействия двух соседних атомов. При $T=0{,}3$ К удельная теплота плавления меняет знак и, следовательно, при этой температуре кривая плавления имеет минимум (рис. 41). Для того чтобы расплавить ^{3}He при $T<0{,}3$ К, паяльник должен быть холодным (с температурой $T_1<T$). В случае затвердевания жидкого ^{3}He при $T<0{,}3$ К теплота поглощается и, следовательно, его адиабатное сжатие, вызывающее затвердевание, должно приводить к понижению температуры.

Применим к фазовому переходу первого рода третье начало термодинамики. Согласно ему,

$$\lim_{T\to 0\ \mathrm{K}} (S''-S')=0,$$

поэтому из основного уравнения термодинамики для фазового перехода

$$T\Delta S=\Delta U+p\Delta V$$

заключаем, что при $T\to 0$ К могут представиться два возможных случая: или одновременное исчезновение при переходе разности энергий ΔU и разности объемов ΔV фаз (что означало бы неразличимость жидкой и твердой фаз), или разность энергий $\Delta U=-p\Delta V$. Эксперименты с гелием показали, что при $T\to 0$ К в действительности реализуется вторая возможность: $\Delta U=-p\Delta V\neq 0$. Тогда [см. (12.3)]

$$\lim_{T\to 0\ \mathrm{K}} \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=0, \qquad \textbf{(12.6)}$$

т. е. при $T\to 0$ К все фазовые кривые на T, p-диаграмме должны быть горизонтальными (см. кривую плавления гелия на рис. 42).

Таким образом, независимость при низкой температуре равновесного давления системы жидкость — твердое тело от температуры является следствием третьего начала термодинамики. Оно нашло свое применение при вычислении кривой равновесия графит — алмаз, которую необходимо знать для искусственного производства алмазов из графита при температуре в несколько тысяч кельвинов. Отсюда видно, что третье начало термодинамики играет большую роль и при весьма высокой температуре.

§ 60. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА. УРАВНЕНИЯ ЭРЕНФЕСТА

При фазовых переходах второго рода испытывают скачки удельная теплоемкость C_p, сжимаемость β_T и коэффициент теплового расширения α. Связь между этими скачками и наклоном кривой перехода в соответствующей точке определяется уравнениями Эренфеста. Найдем эти уравнения.

Продифференцируем равенства $s''=s'$, $v''=v'$ вдоль кривой перехода, тогда

$$(\partial s''/\partial T)_p \mathrm{d}T+(\partial s''/\partial p)_T \mathrm{d}p=(\partial s'/\partial T)_p \mathrm{d}T+(\partial s'/\partial p)_T \mathrm{d}p,$$

$$(\partial v''/\partial T)_p \mathrm{d}T+(\partial v''/\partial p)_T \mathrm{d}p=(\partial v'/\partial T)_p \mathrm{d}T+(\partial v'/\partial p)_T \mathrm{d}p,$$

откуда

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}=\frac{\Delta c_p}{T\Delta(\partial v/\partial T)_p}, \tag{12.7}$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=-\frac{\Delta(\partial v/\partial T)_p}{\Delta(\partial v/\partial p)_T}, \tag{12.8}$$

так как из $\mathrm{d}\mu=-s\mathrm{d}T+v\mathrm{d}p$ следует $-(\partial s/\partial p)_T=(\partial v/\partial T)_p$. Из формул (12.7) и (12.8) получаем уравнения Эренфеста для фазовых переходов второго рода:

$$\Delta C_p=-T\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)^2\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \tag{12.9}$$

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p=-\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \tag{12.10}$$

Из равенства химических потенциалов фаз при переходе веществ из одной фазы в другую следует, что при любом фазовом переходе давление является функцией температуры и поэтому на плоскости T, p существует кривая фазового превращения. Однако в отличие от кривой равновесия (12.2) для фазового перехода первого рода (рис. 32) кривая для непрерывного перехода не является кривой равновесия (существования) двух фаз, так как при этом переходе новая фаза появляется сразу во всем объеме. Появление новой фазы не сопровождается возникновением поверхностной энергии, и поэтому при непрерывных переходах перегрев или переохлаждение невозможны.

В общем случае, если на систему действует обобщенная сила A, которой соответствует внешний параметр a, уравнения Эренфеста будут иметь вид

$$\Delta C_A=-T\left(\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T}\right)^2\cdot\Delta\left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_T, \tag{12.11}$$

$$\Delta\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A=-\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T}\cdot\Delta\left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_T$$

Уравнения Эренфеста связывают скачки вторых производных термодинамического потенциала не только при фазовых переходах второго рода, но и в случае целого ряда фазовых переходов первого рода. Примером такого перехода первого рода является переход из упорядоченного состояния в неупорядоченное в сплавах $AuCu_3$, AuCu и др. Характерной особенностью этих фазовых

переходов является постоянство скачков объема и энтропии на всей линии превращения:

$$\Delta V = C_1, \quad \Delta S = C_2, \tag{12.12}$$

так что на диаграмме T, p наклон линии фазового равновесия $dp/dT = \Delta S/\Delta V$ оказывается постоянным и, следовательно, сама эта линия есть прямая (линейные фазовые переходы первого рода).

Дифференцируя уравнения (12.12) по температуре вдоль линии равновесия, получаем:

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = 0, \quad \Delta\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \Delta\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = 0,$$

откуда непосредственно следуют уравнения Эренфеста (12.9) и (12.10).

Таким образом, уравнения Эренфеста определяют широкий класс фазовых превращений — линейные фазовые переходы первого рода и фазовые переходы второго рода.

§ 61. ТЕРМОДИНАМИКА СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДА

Применим уравнения Эренфеста (12.11) к переходу проводника из нормального состояния n в сверхпроводящее состояние s при отсутствии магнитного поля. Как известно, такие превращения осуществляются у некоторых проводников при определенной температуре T_c. Сверхпроводимость можно разрушить, если наложить достаточно сильное магнитное поле H_c.

Зависимость напряженности H_c критического поля от температуры T аналогична зависимости $p = p(T)$ при равновесии жидкость — пар и на диаграмме T, H_c изображается кривой, приведенной на рис. 43. Аналитически эта кривая довольно точно может быть представлена параболой

$$H_c(T) = H_0\left[1 - (T/T_c)^2\right].$$

Если проводник находится в магнитном поле, то превращение его в сверхпроводящее состояние сопровождается тепловым эффектом и, следовательно, является фазовым переходом первого рода. В. Кеезом показал, что в этом случае переход определяется уравнением Клапейрона — Клаузиуса. При отсутствии магнитного поля теплота перехода равна нулю и превращение n в s является *фазовым переходом второго рода*.

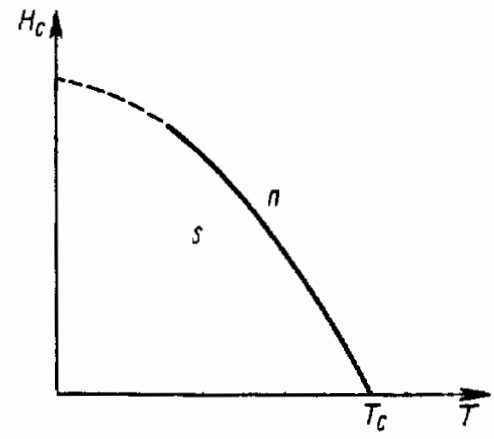

Рис. 43.

Во внешнем магнитном поле сверхпроводник ведет себя как диамагнетик, т. е. намагничивается против вектора напряженности магнитного поля и притом так, что магнитная индукция внутри сверхпроводника равна нулю (*эффект Мейснера*):

$$B_s = H + 4\pi J_s = 0$$

$$J_s = -\frac{1}{4\pi} H. \qquad \textbf{(12.13)}$$

Поэтому элементарная работа намагничивания, отнесенная к объему сверхпроводника, равна

$$\delta W = H \, \mathrm{d}J_s. \qquad \textbf{(12.14)}$$

Полагая в уравнении Эренфеста (12.11) $A = H$ и $a = J$, получаем для скачка теплоемкости

$$\Delta C = C_s - C_n = -T_c \left(\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\right)^2_{H_c=0} \cdot \Delta\left(\frac{\partial J}{\partial H}\right)_T, \qquad \textbf{(12.15)}$$

где $H_c(T)$ — напряженность, зависящая от температуры критического поля, при котором осуществляется переход нормального проводника в сверхпроводник [$H_c(T)$ определяется из условия равенства химических потенциалов этих фаз]; производная $\mathrm{d}H_c/\mathrm{d}T$ берется при $H_c = 0$ и $T = T_c$. Для сверхпроводника [см. (12.13)]

$$J_s = -\frac{1}{4\pi} H \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial J_s}{\partial H}\right)_T = -\frac{1}{4\pi},$$

для нормального проводника

$$J_n = \frac{\mu - 1}{4\pi} H \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial J_n}{\partial H}\right)_T = \frac{\mu - 1}{4\pi}.$$

Таким образом,

$$\Delta\left(\frac{\partial J}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial J_s}{\partial H}\right)_T - \left(\frac{\partial J_n}{\partial H}\right)_T = -\frac{\mu}{4\pi}.$$

Но $\mu = 1 + 4\pi\varkappa$, а $\varkappa$ — магнитная восприимчивость для парамагнитных и диамагнитных веществ порядка $10^{-5} - 10^{-6}$, поэтому

$$\Delta\left(\frac{\partial J}{\partial H}\right)_T = -\frac{1}{4\pi}$$

$$C_s - C_n = \frac{T_c}{4\pi}\left(\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\right)^2_{H_c=0} \qquad \textbf{(12.16)}$$

Это выражение для скачка теплоемкости при сверхпроводящем переходе при отсутствии магнитного поля называется *формулой Рутгерса*. Из нее следует, что $C_s > C_n$. Формула Рутгерса хорошо

согласуется с экспериментальными данными, как это видно из следующей таблицы:

Металл	T, К	$\Delta C_{\text{нас}}$, Дж/(К·моль)	$\Delta C_{\text{нас}}$, Дж/(К·моль)
Свинец	7,22	52,79	41,9
Олово	3,73	12,15	10,94
Индий	3,37	8,46	8,42
Таллий	2,38	6,20	6,12
Алюминий	1,20	1,93	2,97

Температурный ход теплоемкости при сверхпроводящем переходе (при отсутствии магнитного поля) изображен кривой на рис. 44.

Рассмотрим теперь сверхпроводник в магнитном поле ($H \neq 0$). Дифференциал удельного термодинамического потенциала магнетика во внешнем магнитном поле H равен

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T - J\,\mathrm{d}H.$$

Подставляя сюда для сверхпроводника $J_s = -H/(4\pi)$ и интегрируя потом полученное выражение по H при некоторой температуре T, получаем

$$G_s(H, T) - G_s(0, T) = H^2/(8\pi). \qquad \textbf{(12.17)}$$

В нормальном состоянии магнитная восприимчивость проводника исчезающе мала, поэтому $G_n(H, T) = G_n(0, T)$. Вдоль кривой критического поля, когда n и s находятся в равновесии, удельные термодинамические потенциалы обеих фаз одинаковы, поэтому из условия $G_n(H_c, T) = G_s(H_c, T)$, определяющего $H_c(T)$, получаем основное уравнение термодинамики сверхпроводников:

$$G_n(H_c, T) - G_s(0, T) = H_c^2/(8\pi). \qquad \textbf{(12.18)}$$

Так как $S = -(\partial G/\partial T)_H$ и $C_H = T(\partial S/\partial T)_H$, то из формулы (12.18) получаем:

$$S_s(0, T) - S_n(0, T) = \frac{H_c}{4\pi}\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}, \qquad \textbf{(12.19)}$$

$$C_s - C_n = \frac{T}{4\pi}\left[H_c\frac{\mathrm{d}^2H_c}{\mathrm{d}T^2} + \left(\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\right)^2\right]. \qquad \textbf{(12.20)}$$

При $T = T_c$ напряженность критического поля $H_c = 0$; тогда из формулы (12.19) находим $S_s - S_n = 0$, что отвечает фазовому переходу второго рода, при котором [см. (12.20)] получаем формулу Рутгерса (12.16).

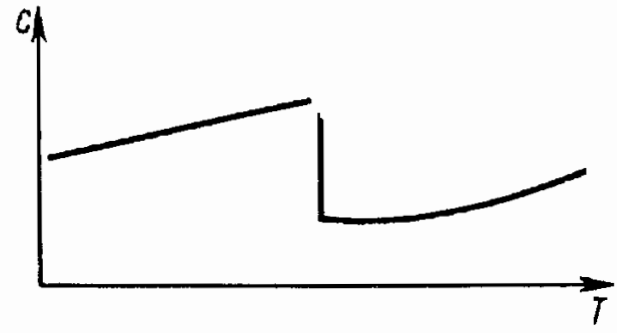

Рис. 44.

При любой более низкой температуре ($0 < T < T_c$) из

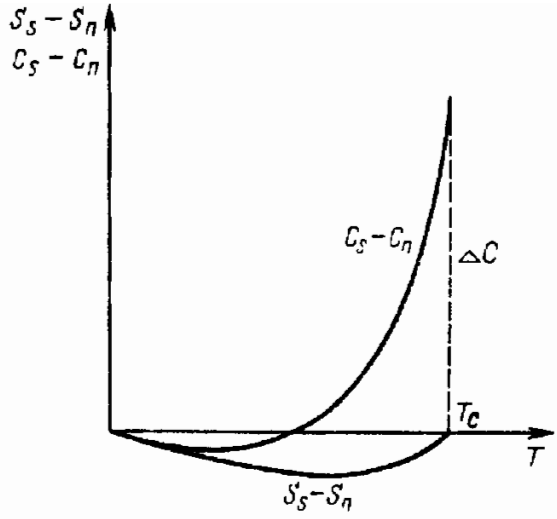

Рис. 45.

выражения (12.19) получаем $S_s - S_n < 0$ и $S_s < S_n$, поскольку, как видно из рис. 45, $\frac{dH_c}{dT} < 0$. Это свидетельствует о том, что сверхпроводящая фаза является более упорядоченной.

По третьему началу термодинамики, при $T = 0$ К энтропии фаз равны нулю и, следовательно, $S_s - S_n = 0$. В этом пределе производная напряженности критического поля по температуре должна обратиться в нуль.

Итак, энтропии обеих фаз равны ($S_s - S_n = 0$) при $T = T_c$ и $T = 0$ К, а при $0 < T < T_c$ разность $S_s - S_n < 0$, так что разность энтропий должна проходить через минимум при какой-то температуре (рис. 45). При $T = T_c$ скачок теплоемкости максимален и равен величине, определяемой формулой (12.16). Когда разность энтропий двух фаз при некоторой температуре ниже T_c проходит через минимум, теплоемкости обеих фаз (как умноженные на T производные от S по T) должны стать равными (рис. 45), а при более низкой температуре, поскольку $\frac{d}{dT}(S_s - S_n) < 0$, разность $C_s - C_n < 0$, т. е. C_s будет меньше C_n и при $T \to 0$ К обе величины стремятся к нулю.

Удельная теплота перехода проводника из сверхпроводящего в нормальное состояние $\lambda = T(S_n - S_s)$ равна нулю в нулевом поле и положительна при $H_c > 0$. Таким образом, при изотермическом переходе сверхпроводника в нормальное состояние происходит поглощение теплоты, а при соответствующем адиабатном переходе образец охлаждается. На этой основе был предложен метод получения низких температур адиабатным намагничиванием сверхпроводника.

§ 62. КРИТИЧЕСКИЕ И ЗАКРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

В 1860 г. *Д. И. Менделеев*, исследуя зависимость поверхностного натяжения жидкостей от температуры, установил, что при некоторой температуре, названной им *температурой абсолютного кипения*, поверхностное натяжение исчезает. При этом обе сосуществующие фазы (жидкость и пар) становятся тождественными. Такое состояние характеризуется определенными значениями температуры $T_{кр}$, давления $p_{кр}$ и объема $V_{кр}$ и называется *критическим состоянием*. Кривая равнове-

сия жидкости и пара на диаграмме T, p кончается в критической точке.

В 1869 г. критическое явление было исследовано *Т. Эндрюсом*, а начиная с 1873 г.— группой киевских физиков во главе с *М. П. Авенариусом*.

На основании этих экспериментальных исследований *Дж. В. Гиббс* (1876) и независимо от него *А. Г. Столетов* (1879) сформулировали основные положения классической термодинамической теории критических явлений. По Гиббсу — Столетову, критическая фаза представляет собой предельный случай двухфазного равновесия, когда обе равновесно сосуществующие фазы становятся тождественными. Иначе говоря, это устойчивое состояние однородной системы, лежащее на границе устойчивости по отношению к виртуальным изменениям каждой ее координаты при постоянстве других термодинамических сил.

Математически граница устойчивости однородной системы по отношению к таким виртуальным изменениям ее координат определяется обращением в равенства термодинамических неравенств (6.16) и (6.20), характеризующих эту устойчивость однородной системы:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=0,\quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p=\frac{T}{C_p}=0,$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=0,\quad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T=0. \tag{12.21}$$

Условия устойчивости критического состояния найдем из неравенства для определителя матрицы устойчивости (6.15), выражающего необходимое и достаточное условие устойчивости однородной системы:

$$\Delta T\,\Delta S-\Delta p\,\Delta V>0.$$

Выберем в качестве независимых переменных однородной системы параметры V и T. Тогда $p=p(V, T)$, $S=S(V, T)$ и при $T=\text{const}$ из (6.15) получаем

$$\Delta p\,\Delta V=\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T(\Delta V)^2+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)(\Delta V)^3+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)(\Delta V)^4+\ldots<0.$$

В критическом состоянии, согласно формулам (12.21), $(\partial p/\partial V)_T=0$, поэтому

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T(\Delta V)^3+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T(\Delta V)^4+\ldots<0.$$

Это неравенство выполняется при любом ΔV (как положительном, так и отрицательном), если коэффициент при

$(\Delta V)^3$ обратится в нуль, а коэффициент при $(\Delta V)^4$ будет отрицательным*):

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0. \tag{12.22}$$

Аналогично, из неравенства (6.15) для критического состояния находим:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial S^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial S^3}\right)_T \gtrless 0, \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^3 T}{\partial V^3}\right)_p \gtrless 0, \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p > 0.$$

Таким образом, в критическом состоянии

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = 0, \tag{12.23}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial S^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p = 0, \tag{12.24}$$

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial S^3}\right)_T \gtrless 0, \quad \left(\frac{\partial^3 T}{\partial V^3}\right)_p \gtrless 0, \quad \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p > 0. \tag{12.25}$$

т. е. термически критическое состояние характеризуется соотношениями

$$\begin{gathered}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 T}{\partial V^3}\right)_p \gtrless 0.\end{gathered} \tag{12.26}$$

То, что критическое состояние определяется четырьмя уравнениями (12.26) для функции двух переменных, не может в данном случае привести к противоречию, так как, согласно термодинамическому тождеству

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

только два из приведенных четырех уравнений являются независимыми: или уравнения

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0, \tag{12.27}$$

---

*) Классической теории критических явлений не противоречило бы тождественное обращение в нуль в критической точке и третьей производной $(\partial^3 p/\partial V^3)_T$ при одновременном обращении в нуль $(\partial^4 p/\partial V^4)_T$ и отрицательном значении пятой производной и т. д.

и тогда уравнения $(\partial T/\partial V)_p=0$, $(\partial^2 T/\partial V^2)_p=0$ являются их следствиями, или наоборот.

Система жидкость — пар в критическом состоянии — это однокомпонентная ($k=1$) однофазная ($n=1$) система, дополнительно удовлетворяющая двум условиям устойчивости (12.27), поэтому по правилу фаз (10.51) $n\leqslant k$ и число степеней свободы критического состояния

$$f_{\text{кр}}=k-n=0. \tag{12.28}$$

Это означает, что критическое состояние простой однокомпонентной системы возможно лишь при определенных температуре, давлении и объеме, т. е. в одной критической точке $T_{\text{кр}}$, $p_{\text{кр}}$, $V_{\text{кр}}$. Параметры критической точки зависят только от свойств данного вещества.

Если на систему действует кроме давления еще какая-либо сила (например, сила электрического поля), то $f_{\text{кр}}=1$ и мы имеем критическую линию*).

Так как критическое состояние представляет, с одной стороны, предельное равновесие двухфазной системы, а с другой — предельное устойчивое состояние однородной системы, то, как видно из соотношений (12.23) — (12.25), определяющих критическое состояние, система обладает как свойствами двухфазной системы:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=0,\ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p=\frac{T}{C_p}=0,$$
$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T=0,\ \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p=0, \tag{12.29}$$

так и свойствами однофазной:

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T<0,\ \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p>0. \tag{12.30}$$

Таким образом, если система переходит через критическое состояние из однородного в двухфазное состояние, то при этом вначале (в критическом состоянии) у нее дополнительно появляются свойства двухфазной системы, а потом (в двухфазном состоянии) утрачиваются свойства однородной системы [см. (12.30)] и состояние системы наряду с (12.29) определяется равенствами

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T=\left(\frac{\partial^4 p}{\partial V^4}\right)_T=\ldots=0,\ \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p=\left(\frac{\partial^4 T}{\partial S^4}\right)_p=\ldots=0.$$

---

*) Как показывает опыт, эта линия не является прямой. Таким образом, в то время как фазовые переходы второго рода представляют предельный случай фазовых переходов первого рода, для которых $\Delta S=c_1$, $\Delta V=c_2$, критическая точка является предельным случаем обычного фазового перехода первого рода, для которого $\Delta S=f_1(T,p)$, $\Delta V=f_2(T,p)$.

При переходе системы через критическое состояние из двухфазного в однофазное состояние у нее, наоборот, вначале (в критическом состоянии) появляются свойства однородной системы (12.30), а потом (в однородном состоянии) пропадают свойства двухфазной системы (12.29) и появляются свойства только однородной системы:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0.$$

Следовательно, в критическом состоянии не могут нарушаться неравенства (6.17)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0,$$

определяющие устойчивость однородной системы, так как эти неравенства не нарушаются и у двухфазной системы. Иначе говоря, в критической точке теплоемкость C_V не может обратиться в бесконечность, так как она остается конечной и у двухфазной системы, в которую через критическое состояние переходит однородная система. Однако этот вывод из термодинамики является лишь достаточным, но не необходимым и, следовательно, термодинамика на основании своих законов допускает как конечное, так и бесконечное значение C_V в критической точке в зависимости от используемого (приближенного) уравнения состояния*). Однозначно этот вопрос может решить лишь опыт или статистическая физика**).

В 1947 г. В. К. Семенченко***) развил теорию фазовых переходов, основываясь на представлениях о термодинамической устойчивости.

Рассмотрим возможные состояния и фазовые переходы термодинамической системы в зависимости от внешних сил X_i.

Каждая отдельная фаза существует до тех пор, пока для нее выполняются условия устойчивости:

$$D_Y = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)} > 0, \quad \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{X_j} > 0. \qquad \textbf{(12.31)}$$

При уменьшении устойчивости D_Y коэффициенты устойчивости (КУ, см. § 28) достигают границы устойчивости. Кривая, определяемая уравнением $(\partial X_i/\partial x_i)_{X_j} = 0$, называется *спинодалью*; она ограничивает область неустойчивых состояний.

---

*) См. **Базаров И. П.** Матрица устойчивости и термодинамика критической фазы // Журн физ. химии. 1971. **45**. № 1. С. 141; **Солдатова Е. Д., Мажаров М. В.** К термодинамике критической точки // Журн физ. химии 1988. **62**. № 1. С. 214.

**) Представление о логарифмической расходимости теплоемкости C_V в критической точке не подтвердилось.

***) См.: **Семенченко В. К.** Избранные главы теоретической физики. М., 1966.

Будем для определенности рассматривать диаграммы на плоскости с осями V, p. На этой диаграмме (рис. 46) спинодаль *1* [ее уравнение $(\partial p/\partial V)_T=0$] является геометрическим местом экстремумов различных изотерм *4*. Существование спинодали приводит к тому, что изобара может пересечь изотерму в двух точках, соответствующих различным значениям объема. Это означает возможность равновесия двух фаз с различными объемами — фазовое равновесие первого рода. Эти фазы разделены областью неустойчивых состояний, и так как

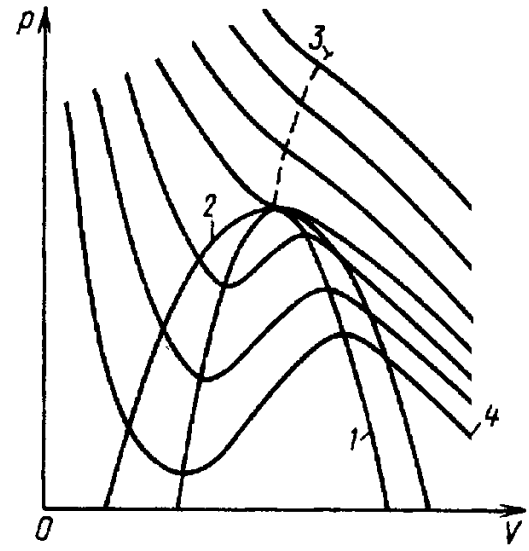

Рис. 46.

она не реализуется, то невозможен непрерывный изобарный переход одной фазы с объемом V_1 в другую фазу с объемом V_2. Линия фазового равновесия определяется равенством химических потенциалов вещества в фазах и называется *бинодалью* (кривая *2*). На бинодали коэффициенты устойчивости не равны нулю; между бинодалью и спинодалью существуют области метастабильных состояний системы, в которых каждая из фаз может существовать только при отсутствии другой фазы.

С изменением термодинамических сил, действующих на систему, изменяются различные характеристики фазового перехода первого рода (ФП I рода). Так, при повышении температуры и давления в системе жидкость – пар уменьшаются удельная теплота перехода и области метастабильных и неустойчивых состояний (рис. 46). Предельным случаем ФП I рода является критический переход. В критическом состоянии спинодаль и бинодаль сливаются в одну точку, удельные объемы фаз становятся одинаковыми, а фазы — тождественными. Критическое состояние определяется тем, что детерминант устойчивости и ИКУ равны нулю: $D_v=0$, $(\partial p/\partial V)_T=0$, $(\partial T/\partial S)_p=0$.

Как показывается в статистической физике, коэффициенты устойчивости обратно пропорциональны флуктуациям различных физических величин. С приближением к критической точке флуктуации растут. За критической точкой существуют только устойчивые состояния, поэтому в этой области невозможно сосуществование фаз, имеющих границу раздела. Анализ термодинамической устойчивости закритической фазы привел В. К. Семенченко к построению термодинамики непрерывных фазовых переходов.

Как уже упоминалось, рассмотрение изотерм вблизи критической точки показывает, что точки перегиба на этих изотермах имеются и в закритической области. В этих точках КУ минимален.

Линию наименьшей устойчивости В. К. Семенченко называет квазиспинодалью. В точках квазиспинодали флуктуации достигают при данных условиях наибольшего значения и система превращается в смесь флуктуационных зародышей обеих граничных (далеких от этого состояния) фаз — квазифазу или мезофазное состояние*), не теряя своей макроскопической однородности. Поскольку минимум устойчивости является поворотной точкой в отношении изменения свойств фаз, он до некоторой степени аналогичен точке фазового перехода второго рода и условно его можно считать за точку закритического перехода. При этом, конечно, не нужно забывать, что закритический переход происходит на конечном интервале T, p и других термодинамических сил. Поэтому в условной точке закритического перехода не происходит скачков энтропии, объема и других x_i, а только их быстрое изменение. Работа и удельная теплота перехода также равны по этой причине нулю. Сами коэффициенты устойчивости изменяются также непрерывно, а не скачком; в этом состоит отличие закритических переходов от ФП II рода по Эренфесту.

До сих пор мы для определенности пользовались диаграммами, относящимися к флюидным системам, т. е. системам газ — жидкость. Однако все изложенное применимо и к анизотропным системам, а также к системам, фазы которых отличаются по своим магнитным или электрическим свойствам (ферро- и антиферромагнетики, сверхпроводники и сегнетоэлектрики разных типов).

Тщательный анализ экспериментальных данных показывает, что закритические переходы очень распространены, но их часто причисляют к переходам иного типа. В большинстве случаев наблюдаемые скачки являются результатом неудачной экстраполяции экспериментальных данных или перехода в докритическую область. Эти переходы встречаются во всех трех агрегатных состояниях. Например. в кристаллическом (α-β-переход в кварце; в смеси орто- и пара-дейтерия; в ферромагнетиках и сегнетоэлектриках), в жидком состоянии — в растворах и жидких кристаллах, в газах — критический переход жидкость — газ. Очень интересный критический случай перехода в анизотропной среде представляет α-β-переход в кварце. Он сопровождается резко выраженной критической опалесценцией и экстремумами нескольких КУ. Но самым интересным является возможность непосредственного наблюдения смешанного состояния обеих граничных фаз благодаря различию их кристаллических структур: α- и β-кварцы имеют различные показатели преломления, поэтому, освещая кварц в смешанном состоянии, можно визуально или

*) Этот термин взят из теории жидких кристаллов, обладающих как свойствами кристаллической фазы (анизотропия), так и жидкой (текучесть).

на фотографии заметить микрогетерогенность системы, т. е. одновременное сосуществование обеих кристаллических структур. Макроскопически кварц остается совершенно однородным, повышение точности термостатирования только улучшает выявление этого смежного состояния.

Установление существования квазиспинодали позволяет определить критическую точку как точку, общую для спинодали $(\partial p/\partial V)_T=0$, квазиспинодали $(\partial^2 p/\partial V^2)_T=0$ и бинодали $\mu'=\mu''$ В целом закритические переходы можно характеризовать так:

$$\begin{aligned} X_i'=X_i'',\ \ (\partial X_i/\partial x_i)_{X_j}>0,\\ x_i'=x_i'',\ \ (\partial^2 X_i/\partial x_i^2)_{X_j}=0. \end{aligned} \tag{12.32}$$

§ 63. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КРИТИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ

Как уже отмечалось, при приближении к критическому состоянию детерминант устойчивости D_y и коэффициенты устойчивости $(\partial X_i/\partial x_i)_{X_j}$ стремятся к нулю, а теплоемкость, сжимаемость, восприимчивость (вторые производные термодинамического потенциала) возрастают до бесконечности, что является макроскопическим проявлением большого развития флуктуаций. Эта математическая особенность вторых производных термодинамического потенциала и связанные с ней большие флуктуации в критической точке затрудняют теоретическое и экспериментальное изучение критических явлений. Однако результаты интенсивно проводимых исследований этих явлений позволяют принять, что сингулярность основных термодинамических функций вблизи критической точки имеет простой степенной вид

$$f(x)\sim x^{\lambda},$$

где x — малая окрестность критической точки по температуре $x=\tau=|(T-T_c)/T_c|$ или по другому параметру. Показатель степени λ называют критическим индексом (показателем) и определяют соотношением

$$\lambda=\lim_{x\to 0}\frac{\ln f(x)}{\ln x}.$$

Его можно найти по наклону прямой на графике, изображенном на плоскости с осями $\ln x$, $\ln f(x)$.

Поведение аналогичных характеристик различных систем описывается одноименными критическими показателями, хотя по значению они отличаются для разных систем. Так, поведение

теплоемкости при постоянной термодинамической силе (теплоемкость жидкости при постоянном давлении C_p, теплоемкость ферромагнетика в постоянном магнитном поле C_H и др.) при $T<T_{кр}$ описывается одним и тем же асимптотическим законом

$$C_p \sim \tau^{-\alpha'}, \quad C_H \sim \tau^{-\alpha'}$$

При температуре выше критической ($T>T_{кр}$) поведение теплоемкости описывается тем же законом с показателем α.

Показатели γ' (при $T<T_{кр}$) и γ (при $T>T_{кр}$) описывают поведение изотермической сжимаемости $k_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ и магнитной восприимчивости $\varkappa_T=\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$ в окрестности критической точки:

$$k_T \sim \tau^{-\gamma'}, \quad \varkappa_T \sim \tau^{-\gamma'} \text{ при } T<T_{кр},$$

$$k_T \sim \tau^{-\gamma}, \quad \varkappa_T \sim \tau^{-\gamma} \text{ при } T<T_{кр}.$$

Показатель β определяет приближение к критической точке вдоль линии равновесия:

$$\Delta V = V_ж - V_г \sim \tau^{\beta}, \quad M \sim \tau^{\beta}.$$

Часто показатель β называют показателем порядка, имея в виду, что ΔV и M равны нулю выше критической точки.

Показатель δ определяет поведение критической изотермы:

$$p-p_{кр} \sim (\Delta V)^{\delta}, \quad H \sim M^{\delta}.$$

Критические индексы α, α'; γ, γ'; β, δ стали сейчас общепризнанными.

Задачей теории критических показателей является определение числовых значений показателей исходя из модельных данных и установление различных соотношений между критическими показателями. Значения критических показателей характеризуют степень приближения к критической точке, а сравнение показателей различных моделей с экспериментальными данными позволяет судить о реалистичности рассматриваемой модели. Например, теория Ван-дер-Ваальса критической точки жидкость — пар и теория Кюри — Вейсса для перехода ферромагнетик — парамагнетик приводят к следующим значениям показателей: $\alpha=\alpha'=0$, $\gamma=\gamma'=1$, $\beta={}^1/_2$, $\delta=3$. Такие же, не согласующиеся с опытом показатели дает теория Ландау фазовых переходов второго рода. Экспериментальные значения критических показателей для системы жидкость — газ аргона таковы: $\alpha<0{,}4$; $\alpha'>0{,}25$; $\gamma=0{,}6$; $\gamma'=1{,}1$; $\beta=0{,}33$; $\delta=4{,}4$.

Соотношения между показателями позволяют по двум известным находить третий, а само их выполнение служит признаком критического перехода.

Отдельные соотношения между показателями были установлены разными авторами различными методами. Естественным

является стремление получить эти соотношения на основе единого подхода. Один из таких подходов основан на гипотезе подобия термодинамических функций, или термодинамическом скейлинге. Согласно этой гипотезе, вблизи критического состояния термодинамические потенциалы становятся однородными функциями своих аргументов. Скейлинг не дает числовых значений критических коэффициентов, но приводит к установлению соотношений между ними (в форме равенств) и получению вида уравнения состояния системы вблизи критической точки. Однако вопрос об обоснованности скейлинга является открытым.

При таком положении представляется замечательным получение различных соотношений между критическими показателями на основе теории термодинамической устойчивости без каких-либо гипотез и предположений модельного характера*). Преимуществом такого метода является обоснованность и общность подхода.

Рассмотрим для простоты изотропный магнетик в малой окрестности критической точки (точки Кюри) при $T \lesssim T_{кр}$, когда отсутствует магнитное поле.

Основной величиной, характеризующей устойчивость, является детерминант устойчивости, который для данной системы имеет вид

$$D_у = \frac{\partial(T, H)}{\partial(S, J)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_J \left(\frac{\partial H}{\partial J}\right)_T - \left(\frac{\partial T}{\partial J}\right)_S^2 \geqslant 0, \qquad \textbf{(12.33)}$$

где равенство по Гиббсу соответствует критической точке.

Используя свойства якобианов, имеем

$$D_у = \frac{\partial(T, H)}{\partial(T, J)} \frac{\partial(T, J)}{\partial(S, J)} = \left(\frac{\partial H}{\partial J}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_J = \frac{1}{\varkappa_T} \frac{T}{C_J} \qquad \textbf{(12.34)}$$

и, аналогично,

$$D_у = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial J}\right)_T = \frac{1}{\varkappa_S} \frac{T}{C_H}, \qquad \textbf{(12.35)}$$

$$D_у = -\left(\frac{\partial T}{\partial J}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_J = -\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial J}\right)_S. \qquad \textbf{(12.36)}$$

Введем критические показатели ферромагнетика, учитывая, что они различны для величин, измеряемых при постоянных силах и координатах:

---

*) См.: **Солдатова Е. Д., Семенченко В. К.** Теория гормодинамической устойчивости и соотношения между критическими индексами // Укр. физ. журн. 1974 **19**. № 5. С. 844; **Солдатова Е. Д.** Некоторые соотношения между критическими индексами для магнитных систем // Укр. физ. журн. 1974. **19**. № 11. С. 1906; **Солдатова Е. Д., Ткаченко Т. Б.** Некоторые соотношения между критическими индексами сегнетоэлектриков // ФТТ. 1975. **17**. № 1. С. 52; **Солдатова Е. Д.** Соотношения между критическими индексами диэлектрической восприимчивости анизотропного сегнетоэлектрика // Укр. физ. журн. 1975. **11**. № 6. С. 997.

$$C_H \sim \tau^{-\alpha'}, \quad C_J \sim \tau^{-a'}, \quad J \sim \tau^{\beta},$$
$$\varkappa_T \sim \tau^{-\gamma'}, \quad \varkappa_S \sim \tau^{-c'}, \quad D_y \sim \tau^{d}, \tag{12.37}$$

где d — критический показатель детерминанта устойчивости, а штрихи в индексах означают, что $T \lesssim T_{кр}$.

Подставляя в (12.34) и (12.35) асимптотические выражения (12.37), получаем

$$d = a' + \gamma' = \alpha' + c' \tag{12.38}$$

Соотношение (12.33) после подстановки в него производных $(\partial T/\partial S)_J$ и $(\partial T/\partial J)_S$ из (12.34) и (12.36) принимает вид

$$\frac{\varkappa_T}{\varkappa_S} \geqslant D \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H^2 \tag{12.39}$$

Подставляя в (12.39) асимптотики (12.37), имеем

$$\tau^{-\gamma' + c'} \geqslant \tau^{d + 2(\beta - 1)},$$

откуда, поскольку $\tau < 1$,

$$d + 2(\beta - 1) \geqslant c - \gamma.$$

Учитывая (12.38), получаем *соотношение Рашбрука*

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geqslant 2, \tag{12.40}$$

которое было установлено им в 1963 г. исходя из анализа разности теплоемкостей $C_H - C_J$ для ферромагнетиков вблизи точки Кюри. Такое же соотношение обнаруживается для системы жидкость — пар и сегнетоэлектриков [если в формулах при выводе (12.40) использовать замену $H \to -p$, $J \to V$ и $H \to E$, $J \to P$].

Соотношение Рашбрука связывает критические показатели основных термодинамических величин в докритической области. Метод термодинамической устойчивости позволяет найти соотношение для критических показателей и в закритической области. С этой целью, учитывая, что линия равновесия фаз (бинодаль) кончается в критической точке, введем показатель μ (вместо β), определяющий сингулярность термического расширения $(\partial V/\partial T)_p \sim \tau^{-\mu}$ (для системы жидкость — пар) или магнитокалорического эффекта $(\partial J/\partial T)_H \sim \tau^{-\mu}$ (для магнетика). Тогда для закритической области получаем соотношение

$$\alpha + \gamma \geqslant 2\mu, \tag{12.41}$$

которое в 1976 г. впервые было установлено Е. Д. Солдатовой. Это соотношение является более общим, чем соотношение Рашбрука, так как справедливо и для докритической области (только нужно использовать α', γ', μ'), а соотношение Рашбрука в этом случае следует из него, если учесть, что $\mu' = 1 - \beta$ [поскольку $J \sim \tau^{\beta}$ и $(\partial J/\partial T)_H \sim \tau^{\beta - 1} \sim \tau^{-\mu'}$].

Найдем еще ряд соотношений для критических показателей. Для этого запишем выражение (12.33) в виде

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_J \left(\frac{\partial H}{\partial J}\right)_S \geqslant \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_J^2, \qquad \textbf{(12.42)}$$

поскольку $(\partial T/\partial J)_S = (\partial H/\partial S)_J$. Пользуясь свойствами якобианов и асимптотиками (12.37), имеем:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_J = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_J \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_J \sim \tau^{\beta\delta - 1 + \alpha'},$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial J}\right)_S = D\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_J = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_J \left(\frac{\partial T}{\partial J}\right)_H \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \sim \tau^{\alpha' - \alpha' + \beta(\delta - 1)}. \qquad \textbf{(12.43)}$$

Подставляя (12.43) в (12.42), получаем *соотношение Гриффитса*

$$\alpha' + \beta(1 + \delta) \geqslant 2, \qquad \textbf{(12.44)}$$

которое было им установлено в 1965 г. в результате громоздких вычислений.

Из (12.34), (12.35) и (12.37) получаем другое *соотношение Гриффитса*

$$\gamma' \geqslant \beta(\delta - 1). \qquad \textbf{(12.45)}$$

Эти соотношения были получены для малой окрестности критической точки при приближении к ней по температуре ($x = \tau$), но к ней можно приближаться по любой термодинамической силе (давлению или напряженности поля). Найдем термодинамические величины ферромагнетика как функции магнитного поля ($x = H$) вдоль критической изотермы ($T = T_{кр}$, $H \to 0$). Введем критические показатели для этого случая:

$$C_H \sim H^{-\psi}, \quad S \sim H^{\varepsilon} \ (J \sim H^{-1/\delta}). \qquad \textbf{(12.46)}$$

Записывая соотношение (12.33) в виде

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial J}{\partial H}\right)_T \geqslant \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T^2$$

и используя (12.46), получаем *соотношение Куперсмита* (1968)

$$\psi + 2\varepsilon - 1/\delta \geqslant 1. \qquad \textbf{(12.47)}$$

Полученные соотношения выполняются и в окрестности точки Кюри для сегнетоэлектриков.

Таким образом, теория критических показателей, основанная на методе термодинамической устойчивости, выявила общую природу критического перехода жидкость — газ и переходов в ферромагнетиках, сегнетоэлектриках и других системах как переходов через минимум устойчивости, сопровождающихся поэтому максимально развитыми флуктуациями ряда термодинамических величин. Это

отмечал В. К. Семенченко в 1947 г. Потребовалось более 30 лет, чтобы произошло изменение точки зрения на ферромагнитный и сегнетоэлектрический переходы как превращения, при которых испытывают скачки вторые производные термодинамических потенциалов.

Заметим в заключение, что согласно изложенной термодинамической теории критических показателей знак равенства в соотношениях для них получается в самой критической точке совершенно естественно, поскольку в этом состоянии $D_y = 0$.

ЗАДАЧИ

12.1. Считая удельную теплоту перехода λ постоянной величиной, показать, что давление насыщенного пара изменяется с изменением температуры по экспоненциальному закону.

12.2. Точка плавления йода I_2 равна 114 °С. Возрастание упругости пара вблизи температуры плавления при увеличении температуры плавления на 1° С равно 578,6 Па/К. Найти теплоту возгонки йода при температуре плавления; упругость пара твердого иода при этой температуре равна 11821 Па.

12.3. Под каким давлением вода будет кипеть при 95 °С? Удельная теплота испарения воды 2258,4 Дж/г.

12.4. Установить связь между удельными теплотами плавления λ_{23} [теплота перехода твердого тела *3* в жидкость *2*], испарения жидкости λ_{12} и сублимации λ_{13}.

12.5. Найти температурную зависимость теплоты фазового перехода $d\lambda/dT$.

12.6. Получить выражение для теплоемкости насыщенного пара. Объяснить, почему при адиабатном сжатии насыщенного водяного пара при 100 °С он не конденсируется.

12.7. При низкой температуре теплоемкость C_n металлов пропорциональна температуре. Если металл переходит в сверхпроводящее состояние, то его теплоемкость C_s пропорциональна кубу температуры. Показать, что при критической температуре $C_S = 3C_n$.

12.8. До 1933 г. считалось, что сверхпроводники представляют собой идеальные проводники (электропроводимость $\sigma \to \infty$). Показать, что такое представление противоречит термодинамике сверхпроводников.

12.9. Найти выражение для скачка коэффициента теплового расширения $\Delta\alpha = \alpha_s - \alpha_n$ и скачка модуля упругости $\Delta K = K_s - K_n$ при сверхпроводящем переходе.

12.10. Кривую напряженности критического поля можно довольно точно представить параболой $H_c(T) = H_0([1-(T/T_c)^2]$. Пользуясь этим выражением, найти разности значений удельных энтропий и удельных теплоемкостей в *n*- и *s*-состояниях.

12.11. Показать, что в критической точке производная $\dfrac{\partial^2 p}{\partial V \partial T} \neq 0$.

12.12. Определить коэффициент Джоуля – Томсона в критической точке.

12.13. Найти выражение для скорости звука в критической точке.

12.14. Определить критический индекс γ изотермической сжимаемости газа Ван-дер-Ваальса.

3 ВВЕДЕНИЕ В НЕРАВНОВЕСНУЮ ТЕРМОДИНАМИКУ

ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ

ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Неравновесная термодинамика является сравнительно молодым и интенсивно развивающимся разделом теоретической физики. Она возникла в результате обобщения классической термодинамики на область малых отклонений систем от равновесия и в дальнейшем была распространена на построение теории процессов в сильно неравновесных системах.

В нашем курсе излагаются основы термодинамики необратимых процессов в обоих случаях неравновесных систем. Рассмотрим здесь исходные положения неравновесной термодинамики.

§ 64. ЛОКАЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ И ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

В термодинамически равновесных системах, как известно, температура T и химический потенциал μ постоянны вдоль всей системы:

$$\operatorname{grad} T = 0, \quad \operatorname{grad} \mu = 0.$$

Если эти условия не выполняются ($\operatorname{grad} T \neq 0$, $\operatorname{grad} \mu \neq 0$), то в системе возникают необратимые процессы переноса массы, энергии, электрического заряда и т. д.

При обобщении классической термодинамики на неравновесные процессы исходят из представления о локальном равновесии. Известно, что время релаксации растет с увеличением размеров системы, так что отдельные макроскопически малые части системы приходят сами по себе в равновесное состояние значительно раньше, чем устанавливается равновесие между этими частями. Поэтому в неравновесной термодинамике принимают,

что, хотя в целом состояние системы неравновесно, отдельные ее малые части равновесны (точнее, квазиравновесны), но имеют термодинамические параметры, медленно изменяющиеся во времени и от точки к точке.

Размеры этих физически малых равновесных частей неравновесной системы и времена изменения термодинамических параметров в них определяются в термодинамике экспериментально. Обычно принимается, что физический элементарный объем l^3, с одной стороны, содержит большое число частиц ($v_0 \ll l^3$, v_0 — объем на одну частицу), а с другой стороны, неоднородности макроскопических параметров $a_i(\mathbf{r})$ на длине l малы по сравнению со значением этих параметров ($|\partial a/\partial x|\, l \ll a_i$), т. е.

$$v_0^{1/3} \ll l \ll \left| \frac{1}{a_i} \frac{\partial a_i}{\partial x} \right|^{-1} \tag{13.1}$$

Время τ изменения термодинамических параметров в физически малых равновесных частях намного больше времени τ_l релаксации в них и намного меньше времени τ_L, за которое устанавливается равновесие во всей системе:

$$\tau_l \ll \tau \ll \tau_L. \tag{13.2}$$

В условиях, когда допустимо представление о локальном равновесии (13.1), (13.2), можно построить последовательную феноменологическую термодинамику необратимых процессов. Свойства неравновесной системы при этом определяются локальными термодинамическими потенциалами, которые зависят от пространственных координат и времени только через характеристические термодинамические параметры, для которых справедливы уравнения термодинамики. Так, если в качестве характеристических переменных выбраны локальная плотность внутренней энергии $u(\mathbf{r}, t)$, удельный объем $v(\mathbf{r}, t)$ ($v = \rho^{-1}$, ρ — локальная плотность массы среды) и локальные концентрации $c_i(\mathbf{r}, t)$ различных компонентов, то состояние физически элементарного объема в окрестности точки $\mathbf{r}$ в момент времени t описывается локальной энтропией $s = s\,[u(\mathbf{r}, t),\ v(\mathbf{r}, t),\ c_1(\mathbf{r}, t), \ldots, c_n(\mathbf{r}, t)]$, определяемой уравнением Гиббса

$$T\,\mathrm{d}s = \mathrm{d}u + p\,\mathrm{d}v - \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}c_i. \tag{13.3}$$

Объединяющее первое и второе начала термодинамики уравнение (13.3) для удельных (по массе) локальных величин является основным уравнением неравновесной термодинамики.

Так как локальная энтропия s (единицы массы или ρs — единицы объема) зависит от термодинамических параметров $a_i(\mathbf{r}, t)$ так же, как и при полном равновесии, то при необратимом

процессе в адиабатной системе скорость возникновения энтропии в единице объема (производство энтропии) равна

$$\sigma = \frac{\mathrm{d}(\rho s)}{\mathrm{d}t} = \sum_i \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}. \tag{13.4}$$

Рассматривая увеличение энтропии при изменении локальных макроскопических параметров a_i в адиабатных условиях как «причину» необратимого процесса, величины $\frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \equiv X_i$ называют *термодинамическими силами*, а величины $\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t} \equiv I_i$, определяющие скорость изменения параметров a_i,— *термодинамическими потоками*. Выражение (13.4) для производства энтропии можно записать в виде

$$\sigma = \sum_i I_i X_i. \tag{13.5}$$

Энтропия всей неравновесной системы аддитивно складывается из энтропий ее отдельных частей:

$$S = \int_V \rho s \, \mathrm{d}V. \tag{13.6}$$

§ 65. УРАВНЕНИЯ БАЛАНСА И ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЛИЧИН

Для определения с помощью основного уравнения (13.3) термодинамики неравновесной системы производства энтропии и изменения во времени всех других ее термодинамических функций к этому уравнению необходимо добавить уравнения баланса ряда величин (массы, внутренней энергии и др.), а также уравнения, связывающие потоки I_i этих величин с термодинамическими силами X_i. Найдем уравнения баланса и законы сохранения различных величин.

Всякая экстенсивная величина $B(x, y, z, t)$ макроскопической системы подчиняется уравнению баланса

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{I}_{B,n} + \sigma_B, \tag{13.7}$$

где $\mathbf{I}_{B,n}$ — плотность полного потока величины $B = \rho b$ (ρ — плотность вещества, b — значение величины B, отнесенное к массе), σ_B — изменение B за счет ее источников, отнесенное к объему и времени.

Уравнение (13.7), в котором σ_B равно нулю, выражает закон сохранения величины B. Так, закон сохранения массы имеет вид гидродинамического уравнения непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \mathbf{u}, \tag{13.8}$$

где $\mathbf{u}$ — массовая скорость в данной точке x, y, z в момент времени t.

Плотность полного потока $I_{B,\mathbf{n}}$, вообще говоря, не сводится к конвективному потоку $B\mathbf{u}$, т. е. к переносу величины B с потоком вещества, а содержит также члены другой природы (тепловой поток, диффузионный поток и т. д.):

$$\mathbf{I}_{B,\mathbf{n}} = B\mathbf{u} + \mathbf{I}_B \tag{13.9}$$

($\mathbf{I}_B$ — неконвективная часть потока).

Таким образом, уравнение баланса (13.7) аддитивной величины можно записать в виде

$$\frac{\partial(\rho b)}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho b\mathbf{u} + \mathbf{I}_B) + \sigma_B, \tag{13.10}$$

где частная производная $\frac{\partial(\rho b)}{\partial t}$ определяет изменение величины $B = \rho b$ в данной неподвижной точке пространства. Эту производную можно выразить через полную (субстанциальную) производную величины B, относящуюся к передвигающейся в пространстве «частице» вещества (как сплошной среды) Для этого заметим, что изменение $\mathrm{d}B$ величины B частицы вещества складывается из двух частей: из изменения B в данном месте пространства и из изменения B при переходе от данной точки к точке, удаленной от нее на расстояние $\mathrm{d}\mathbf{r}$, пройденное рассматриваемой частицей вещества в течение времени $\mathrm{d}t$. Первая из этих частей равна $\frac{\partial B}{\partial t}\mathrm{d}t$, а вторая часть равна

$$\mathrm{d}x\,\frac{\partial B}{\partial x} + \mathrm{d}y\,\frac{\partial B}{\partial y} + \mathrm{d}z\,\frac{\partial B}{\partial z} = (\mathrm{d}\mathbf{r}, \nabla)\,B.$$

Следовательно,

$$\frac{\partial B}{\partial t} = \frac{\partial B}{\partial t} + (\mathbf{u}, \nabla)\,B. \tag{13.11}$$

Поэтому закон сохранения массы (13.8) и уравнение баланса величины B (13.10) можно записать соответственно в виде

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = -\rho \operatorname{div} \mathbf{u}, \tag{13.12}$$

$$\rho\,\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}t} = -\operatorname{div} \mathbf{I}_B + \sigma_B. \tag{13.13}$$

В соответствии с общей формулой (13.13) уравнение баланса энтропии будет

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{I}_S + \sigma, \tag{13.14}$$

где $\mathbf{I}_S$ — плотность потока энтропии, σ — локальная скорость возникновения энтропии.

Для нахождения явного вида $\mathbf{I}_S$ и σ формулу (13.14) сопоставляют с выражением для $\rho \frac{ds}{dt}$, получаемым из уравнения Гиббса (13.3)

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\rho}{T} \frac{du}{dt} + \frac{\rho p}{T} \frac{dv}{dt} - \sum_i \frac{\rho \mu_i}{T} \frac{dc_i}{dt}, \tag{13.15}$$

в которое подставляют выражения для производных по времени и производства энтропии (13.5).

В качестве примера найдем уравнение баланса энтропии с явным видом для $\mathbf{I}_s$ и σ в однородном твердом теле, в котором имеется градиент температуры

Пусть $u(x, y, z, t)$ — удельная внутренняя энергия. Изменением объема тела вследствие теплового расширения будем пренебрегать; поток частиц в случае твердого тела также исключен. Поэтому из (13.15) имеем

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} = \frac{c_V}{T} \frac{dT}{dt}.$$

По закону сохранения энергии (в соответствии с общей формулой (13.13) при $\sigma_B = 0$),

$$\rho \frac{du}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{I}_Q,$$

где $\mathbf{I}_Q$ — плотность потока теплоты. Из этих уравнений для баланса энтропии получаем

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{I}_Q, \tag{13.16}$$

и так как

$$\operatorname{div} \frac{\mathbf{I}_Q}{T} = \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{I}_Q + \left(\mathbf{I}_Q, \nabla \frac{1}{T} \right) = \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{I}_Q - \frac{1}{T^2} (\mathbf{I}_Q, \nabla T),$$

то

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \frac{\mathbf{I}_Q}{T} - \frac{1}{T^2} (\mathbf{I}_Q, \nabla T). \tag{13.17}$$

Сопоставляя уравнение (13.17) с гидродинамическим уравнением баланса энтропии (13.14), находим, что плотность потока энтропии $\mathbf{I}_s$ и производство энтропии σ соответственно равны

$$\mathbf{I}_s = \frac{1}{T}\mathbf{I}_Q, \tag{13.18}$$

$$\sigma = \left(\mathbf{I}_Q,\ -\frac{1}{T^2}\nabla T\right) = \sum_{i=1}^{3} I_i X_i, \tag{13.19}$$

где $X_i = -\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x_i}$ — декартова компонента термодинамической силы, соответствующая декартовой координате потока I_i.

Дополнительно привлекая установленные на опыте соотношения между потоками и термодинамическими силами, можно показать, что в соответствии со вторым началом термодинамики $\sigma \geqslant 0$. Действительно, используя, в частности, закон теплопроводности Фурье о пропорциональности $\mathbf{I}_Q$ градиенту температуры

$$\mathbf{I}_Q = -\varkappa \nabla T \ (\varkappa > 0), \tag{13.20}$$

из (13.19) получаем

$$\sigma = \frac{\varkappa}{T^2}(\nabla T)^2. \tag{13.21}$$

Заметим, что математически разделение правой части уравнения (13.16) на поток и источник энтропии в (13.17) является неоднозначным. Однозначность достигается физическими требованиями $\sigma \geqslant 0$ и инвариантностью выражения (13.19) относительно преобразований Галилея.

Подобно рассмотренному примеру, уравнение Гиббса (13.15) позволяет получить выражения баланса энтропии для различных неравновесных систем в состоянии локального равновесия.

В общем случае необратимых процессов производство энтропии обусловлено как явлениями переноса (энергии, электрического заряда и т. д.), так и внутренними превращениями в системе (химические реакции, релаксационные явления).

Найдем выражение для производства энтропии при химических реакциях в системе. Поскольку они не связаны с процессами переноса, систему можно считать гомогенной и изотропной. Потоки в этом случае направлены к состоянию равновесия и протекают не в пространственных координатах, а в координатах состава системы N_i (число частиц сорта i).

Пусть гомогенная система состоит из n веществ i ($i = 1, 2, ..., n$), между которыми могут протекать r химических реакций j ($j = 1, 2, ..., r$). Если N_i — число частиц сорта i, ν_{ij} — стехиометрический коэффициент вещества i в реакции j, то изменение числа $\mathrm{d}_j N_i$ частиц сорта i за промежуток времени $\mathrm{d}t$ в реакции j равно

$$\mathrm{d}_j N_i = \nu_{ij} I_j \mathrm{d}t, \tag{13.22}$$

где

$$I_j = \frac{1}{\nu_{ij}} \frac{d_j N_i}{dt} = \frac{d\xi_j}{dt} \tag{13.23}$$

— *скорость реакции* j, а дифференциал

$$d\xi_j = \frac{d_j N_i}{\nu_{ij}} \tag{13.24}$$

определяет «степень развития реакции» и имеет одно и то же значение и знак для всех веществ, участвующих в реакции*). По этой причине ξ_j принимается в качестве внутреннего параметра системы и называется *степенью полноты реакции* j.

Изменение числа частиц i-го сорта при всех реакциях в закрытой системе равно $dN_i = \sum_{j=1}^{r} d_j N_i = \sum_{j=1}^{r} \nu_{ij} d\xi_j$. Поэтому основное уравнение (13.3) при отсутствии процессов переноса и постоянном объеме системы принимает вид

$$T dS = -\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{r} \mu_i \nu_{ij} d\xi_j \tag{13.25}$$

или

$$T dS = \sum_{j=1}^{r} A_j d\xi_j, \tag{13.26}$$

где

$$A_j = -\sum_{i=1}^{n} \mu_i \nu_{ij} \tag{13.27}$$

— *химическое сродство реакции* j ($j = 1, 2, ..., r$). Производство энтропии σ в рассматриваемом случае химических реакций в однородной многокомпонентной системе, согласно формулам (13.26) и (13.23), равно**)

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^{r} I_j A_j. \tag{13.28}$$

---

*) Например, в реакции $2A + 3B = 4C$ коэффициенты

$$\nu_A = -2, \quad \nu_B = -3, \quad \nu_C = +4,$$

$$d\xi = dN_i/\nu_i = -dN_A/2 = -dN_B/3 = dN_C/4,$$

$$\xi = -[N_A(t) - N_A^0]/2 = -[N_B(t) - N_B^0]/3 = [N_C(t) - N_C^0]/4$$

**) В уравнении (13.26) S — объемная плотность энтропии, которая с массовой плотностью s связана соотношением $S = \rho s$, где ρ — плотность среды.

В случае отдельной реакции в закрытой системе

$$\sigma = IA/T.$$

Для дальнейшего рассмотрения необходимо знать связь потоков I_i с силами X_i (известными функциями концентрации).

ЗАДАЧИ

13.1. На примере процесса теплопроводимости в системе показать, что допущение локального равновесия позволяет вычислить при переходе от отдельных элементов объема к системе в целом изменение энтропии, вызванное необратимостью этого процесса.

13.2. Найти производство энтропии при процессе перехода теплоты от одного тела к другому.

13.3. Вычислить производство энтропии при прохождении тока в электрической цепи

ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ

ТЕРМОДИНАМИКА ЛИНЕЙНЫХ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

При малых отклонениях системы от равновесия проявляется линейная связь между причиной и следствием того или иного необратимого процесса, как, например, пропорциональность теплового потока градиенту температуры при теплопроводности. Начало построения термодинамической теории линейных неравновесных процессов принадлежит Л. Онсагеру (1931). В настоящее время эта теория получила статистическое обоснование и широко используется при изучении различных физических явлений.

§ 66. ЛИНЕЙНЫЙ ЗАКОН. СООТНОШЕНИЯ ВЗАИМНОСТИ ОНСАГЕРА И ПРИНЦИП КЮРИ

В равновесном состоянии термодинамические силы X_i, потоки I_i и производство энтропии σ равны нулю. Поэтому при малых отклонениях от равновесия естественно положить линейную связь между потоками и силами

$$I_i = \sum_{k=1}^{n} L_{ik} X_k. \tag{14.1}$$

Коэффициенты L_{ik} в этом линейном законе называются *феноменологическими* или *кинетическими коэффициентами*. Причем диагональные коэффициенты L_{ii} определяют «прямые» *явления переноса*, а недиагональные коэффициенты L_{ik}, непрерывно связанные с прямыми,—«перекрестные» или «сопряженные» *процессы*. Так, по закону теплопроводности Фурье (13.20) градиент температуры вызывает поток теплоты $L_{ii} = L = \varkappa$; по закону Фика градиент концентрации вызывает диффузию $\mathbf{I} = -D \operatorname{grad} c$, $L = D$; по закону Ома градиент потенциала вызывает ток $\mathbf{j} = -\sigma \operatorname{grad} \varphi$, $L = \sigma$ и т. д. Наряду с этими прямыми процессами переноса возникают и сопряженные с ними процессы. Например, при существовании градиента температуры кроме переноса теплоты может происходить и перенос массы (термодиффузия). Такие перекрестные процессы характеризуются недиагональными коэффициентами L_{ik}. Так, плотность потока массы $\mathbf{I}_1$ при наличии градиента концентрации и градиента температуры равна

$$\mathbf{I}_1 = -L_{11} \operatorname{grad} c - L_{12} \operatorname{grad} T.$$

В линейный закон (14.1) входит большое число феноменологических параметров L_{ik}. Однако число независимых этих коэффициентов удается уменьшить, если учесть соображения временно́й и пространственной симметрии.

В 1931 г. Л. Онсагер, исходя из инвариантности микроскопических уравнений движения относительно изменения знака времени (временная симметрия) 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:

$$L_{ik}=L_{ki} \quad (i,\ k=1,\ 2,\ldots,n). \tag{14.2}$$

Физически этот второй закон термодинамики линейных необратимых процессов означает, что имеется некоторая симметрия во взаимодействии различных процессов: возрастание потока I_k, обусловленное увеличением на единицу силы X_i (при постоянных $X_{k\neq i}$), равно возрастанию потока I_i, обусловленному увеличением на единицу X_k.

Имеется одно важное видоизменение соотношений Онсагера, связанное с особенностями принципа микроскопической обратимости в случае движения электрических зарядов в магнитном поле и в задачах, где встречаются силы Кориолиса. Уравнения движения в магнитном поле, как известно, не изменяются при перемене знака времени лишь при условии одновременного изменения направления индукции поля. В соответствии с этим для системы в магнитном поле величины L_{ik} и L_{ki} в равенстве (14.2) надо брать для противоположных направлений индукции поля:

$$L_{ik}(\mathbf{B})=L_{ik}(-\mathbf{B}). \tag{14.3}$$

Ряд свойств кинетических коэффициентов можно установить исходя непосредственно из термодинамических законов линейных необратимых процессов. Действительно, для таких процессов общая формула (13.5) для производства энтропии принимает квадратичное по термодинамическим силам выражение

$$\sigma=\sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k. \tag{14.4}$$

По второму началу термодинамики для необратимых процессов, $\sigma>0$ и, следовательно, квадратичная форма (14.2) является положительно определенной, что накладывает некоторые ограничения на кинетические коэффициенты L_{ik}.

Как известно, необходимым и достаточным условием положительности симметричной матрицы L_{ik} является положительность детерминанта

$$\det L_{ik} = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & \dots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \dots & L_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{n1} & L_{n2} & \dots & L_{nn} \end{vmatrix} \tag{14.5}$$

и главных миноров, т. е. диагональные коэффициенты должны быть положительными:

$$L_{ii} > 0, \tag{14.6}$$

а недиагональные коэффициенты удовлетворять неравенствам

$$\begin{vmatrix} L_{ii} & L_{i,i+1} \\ L_{i+1,i} & L_{i-1,i+1} \end{vmatrix} > 0, \tag{14.7}$$

$$\begin{vmatrix} L_{ii} & L_{i,i+1} & L_{i,i+2} \\ L_{i+1,i} & L_{i+1,i+1} & L_{i+1,i+2} \\ L_{i+2,i} & L_{i+2,i+1} & L_{i+2,i+2} \end{vmatrix} > 0, \text{ и т. д.} \tag{14.8}$$

Дальнейшие упрощения матрицы феноменологических коэффициентов (уменьшение их числа) можно получить при учете симметрии среды. В выражение линейного закона (14.1) входят потоки и силы, из которых одни являются скалярными (в процессах с химическими реакциями, а также с объемной вязкостью), другие — векторами (потоки массы и теплоты), а третьи — тензорами (в процессах со сдвиговой вязкостью). В зависимости от симметрии среды система линейных уравнений (14.1) должна быть инвариантна относительно соответствующих ортогональных преобразований. При преобразованиях компоненты входящих в (14.1) различных величин преобразуются по-разному, в то время как установленная связь между потоком и силой не может изменяться при преобразованиях. Это приводит в случае изотропных систем к сохранению связей лишь между потоками и силами одной тензорной размерности, что выражает *принцип Кюри о сохранении симметрии причины в симметрии следствий.* Поэтому, хотя согласно линейному закону (14.1) каждая декартова компонента потока I_i может зависеть от декартовых компонент всех термодинамических сил, по принципу Кюри в зависимости от структуры (симметрии) среды может оказаться, что компоненты потоков будут зависеть не от всех компонент термодинамических сил и, следовательно, не все причины вызывают перекрестные эффекты. Например, в результате химической реакции (скалярный процесс) не может возникнуть диффузионный поток (векторный процесс).

Основное уравнение неравновесной термодинамики (13.3) при использовании линейного закона и соотношений взаимности

Онсагера позволяет установить общие связи между кинетическими коэффициентами различных процессов переноса в рассматриваемой системе.

§ 67. ВАРИАЦИОННЫЕ ПРИНЦИПЫ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Основные законы и уравнения термодинамики необратимых процессов были установлены в результате обобщения классической термодинамики и закономерностей известных линейных процессов. Помимо такого индуктивного пути возможен и другой путь изложения термодинамики необратимых процессов, при котором ее уравнения дедуктивно получаются из некоторого общего принципа как для неравновесных процессов общего типа, так и для процессов некоторого ограниченного класса. В механике и электродинамике такой путь хорошо известен.

При первоначальном формировании понятий термодинамики необратимых процессов более целесообразен первый путь изложения. При завершающем становлении теории необратимых процессов и для придания ее изложения законченности и стройности служит дедуктивный метод, также удобный для анализа.

Онсагер первым показал (1931), что его соотношения взаимности для линейных процессов эквивалентны некоторому вариационному принципу, который он назвал *принципом наименьшего рассеяния энергии.* Такое название обусловлено тем, что в стационарном случае принцип выражается минимумом введенных Онсагером диссипативных функций (функций рассеяния):

$$\varphi(X, X)=\frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{n} L_{ik} X_i X_k \geqslant 0, \tag{14.9}$$

$$\Phi(I, I)=\frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{n} L_{ik}^{-1} I_i I_k \geqslant 0, \tag{14.10}$$

которые, как и

$$\sigma(I, X)=\sum_{i=1}^{n} I_i X_i, \tag{14.11}$$

являются локальной мерой необратимости и отличаются друг от друга лишь способом описания неравновесного состояния.

Очевидно, что в случае линейных законов σ равна удвоенным диссипативным функциям Онсагера.

Используя соотношения взаимности Онсагера (14.2), нетрудно показать потенциальный характер всех этих функций. В самом деле, из выражения (14.9), например, находим

$$\frac{\partial\varphi}{\partial X_i}=I_i=\sum_{k=1}^{n} L_{ik} X_k, \tag{14.12}$$

$$\frac{\partial I_i}{\partial X_k} = L_{ik} = L_{ki} = \frac{\partial I_k}{\partial X_i}, \qquad (14.13)$$

откуда следует, что функция $\varphi(X, X)$ [как $\Phi(I, I)$ и $\sigma(I, X)$] является *неравновесной потенциальной функцией*. При этом первые производные этой функции (14.12) выражают линейный закон (14.1), а вторые производные эквивалентны соотношениям взаимности Онсагера (14.2).

В 1947 г. *И. Пригожин* установил, что стационарные процессы характеризуются минимумом возникновения энтропии. Долгое время считалось, что принцип Пригожина является новым независимым принципом термодинамики необратимых процессов.

В 1965 г. *Дьярмати**) предложил более общую формулировку вариационного принципа наименьшего рассеяния энергии и показал, что в отличие от принципа Онсагера принцип Пригожина справедлив только для стационарных процессов и в этом случае эквивалентен принципу наименьшего рассеяния энергии.

В 1961 г. *Циглер***) сформулировал принцип максимальной скорости порождения энтропии, согласно которому система, подверженная действию заданных термодинамических сил, стремится к своему конечному состоянию кратчайшим возможным способом (с максимальным порождением энтропии при приближении изолированной системы к состоянию с максимальной энтропией). Циглер показал, что его принцип эквивалентен принципу Онсагера.

Таким образом, наиболее общим вариационным принципом термодинамики необратимых процессов является принцип минимального рассеяния энергии.

В 1967 г. *И. Ф. Бахарева****) сформулировала общий вариационный принцип неравновесной термодинамики на основе аналогий с лагранжевой формой аналитической механики, справедливый как в линейной, так и в нелинейной области.

В 1982 г. интегральные вариационные принципы термодинамики необратимых процессов были предложены И. П. Выродовым****)

Вариационный принцип Онсагера. Согласно этому принципу, для действительно происходящего в системе процесса выражение

$$\rho\dot{S} + \operatorname{div} I_s - \varphi(X, X) = \sigma(I, X) - \varphi(X, X) \qquad (14.14)$$

---

*) См.. **Дьярмати И.** Неравновесная гермодинамика. М., 1974.

) См.: **Циглер Г. Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. М., 1966.

***) См.: **Бахарева И. Ф.** Нелинейная неравновесная термодинамика. Саратов, 1976.

****) См.: **Выродов И. П.** О вариационных принципах феноменологической термодинамики необратимых процессов // Журн. физической химии. 1982. Т. 56. Вып. 6. С. 1329—1342.

имеет максимум по сравнению со всеми виртуальными необратимыми процессами с теми же потоками, но различными сопряженными им силами*).

Действительно, варьируя (14.14) по силам X_i при постоянных потоках I_i получаем

$$\delta\left[\sigma(I, X)-\varphi(X, X)\right]_I=\delta\left[\sum_{i=1}^{n} I_i X_i-\frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{n} L_{ik} X_i X_k\right]_I=$$

$$=\sum_{i=1}^{n} I_i \delta X_i-\sum_{i,k=1}^{n} L_{ik} X_k \delta X_i=\sum_{i=1}^{n}\left(I_i-\sum_{k=1}^{n} L_{ik} X_k\right)\delta X_i, \qquad \textbf{(14.15)}$$

что при использовании линейных законов (14.1) приводит к условию экстремума

$$\delta(\sigma-\varphi)_I=0. \qquad \textbf{(14.16)}$$

Так как диссипативный потенциал (14.9) является однородным квадратичным и положительно определенным выражением независимых сил X_i, то экстремум, определяемый условием (14.16), может быть только максимумом.

Очевидно также, что принцип Онсагера (14.16) содержит как линейный закон, так и соотношения взаимности Онсагера, поскольку выполнение экстремума (14.16) непосредственно приводит к выражениям (14.1) и (14.2).

Вариационный принцип Онсагера может быть сформулирован как в локальной (дифференциальной) форме (14.16), так и в глобальной (интегральной) форме:

$$\delta\int_V\left[\sigma-\varphi\right]_I \mathrm{d}V=0 \qquad \textbf{(14.17)}$$

или

$$\left[P-\bar{\varphi}\right]_I=\left[\dot{S}+\dot{S}^*-\bar{\varphi}\right]_I=\max, \qquad \textbf{(14.18)}$$

где

$$P=\int_V \sigma\,\mathrm{d}V=\int_V \rho\dot{S}\,\mathrm{d}V+\int_V \operatorname{div}\mathbf{I}_s\,\mathrm{d}V=\dot{S}+\dot{S}^*,$$

$$\bar{\varphi}=\int_V \varphi\,\mathrm{d}V.$$

Из общей интегральной формы принципа Онсагера (14.18) легко найти его частные формы для необратимых процессов в адиабатно изолированных системах и для стационарных процессов в открытых системах.

---

*) Принцип Онсагера может быть сформулирован и с помощью диссипативного потенциала $\Phi(I, I)$. Несмотря на то что функции рассеяния $\varphi(X, X)$ и $\Phi(I, I)$ эквивалентны друг другу, как показал Дьярмати, более рациональным является использование функции $\varphi(X, X)$.

1. В случае необратимых процессов в адиабатно изолированных системах мощность потока энтропии $\dot{S}^*$ сквозь поверхность системы равна нулю, поэтому для таких процессов из формулы (14.18) находим

$$[\dot{S}-\bar{\varphi}]_I=\max. \qquad \textbf{(14.19)}$$

2. При стационарных процессах в открытых системах полная энтропия системы постоянна ($\dot{S}=0$) и величина $\dot{S}^*$ при постоянных потоках I задана, поэтому для стационарных процессов

$$[\dot{S}^*-\bar{\psi}]_I=\max \qquad \textbf{(14.20)}$$

или

$$\bar{\psi}=\int_V \psi\,\mathrm{d}V=\min \qquad \textbf{(14.21)}$$

Это означает, что при стационарных процессах в открытых системах диссипация энергии минимальна. Стационарные процессы в изолированных системах, очевидно, невозможны, так как для поддержания этих процессов необходим поток энергии.

Принцип минимума производства энтропии Пригожина. Вопрос о специфической особенности стационарных необратимых процессов, отличающей их от нестационарных процессов, обсуждался многими физиками и биологами. Конкретно вопрос заключался в установлении физической величины, которая при стационарном процессе имела бы экстремальное значение, подобно тому как равновесное состояние характеризуется максимальной энтропией. Ответ на этот вопрос был дан Онсагером в виде принципа наименьшего рассеяния энергии и независимо от него Пригожиным в виде *принципа минимума производства энтропии: стационарное состояние системы, в которой происходит необратимый процесс, характеризуется тем, что скорость возникновения энтропии имеет минимальное значение при данных внешних условиях, препятствующих достижению системой равновесного состояния.*

Установим этот принцип, следуя Пригожину, для чего определим производство энтропии при переносе энергии и вещества между двумя фазами с разными температурами.

Согласно формулам (14.11) и (14.1)

$$\sigma=I_1X_1+I_2X_2,\quad I_1=L_{11}X_1+L_{12}X_2,\quad I_2=L_{21}X_1+L_{22}X_2,$$

где I_1 — поток теплоты; I_2 — поток вещества; X_1 и X_2 — сопряженные этим потокам силы.

При заданной разности температур ($X_1=\mathrm{const}$) состояние системы из двух фаз будет стационарным, если поток теплоты I_1 постоянен ($I_1=\mathrm{const}$), а поток вещества I_2 равен нулю ($I_2=L_{21}X_1+L_{22}X_2=0$). Поэтому с учетом соотношения взаимности Онсагера $L_{12}=L_{21}$ производство энтропии в стационарном состоянии

$$\sigma = L_{11} X_1^2 + 2L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 > 0.$$

Производная этой функции по X_2 при постоянном X_1

$$(\partial\sigma/\partial X_2)_{X_1} = 2(L_{21} X_1 + L_{22} X_2) = 2I_2 = 0,$$

что является условием экстремума. Поскольку σ является положительной квадратичной функцией, полученный экстремум соответствует минимуму.

Этот вывод легко обобщается на случай n независимых сил $X_1, ..., X_n$, из которых k сил $X_1, ..., X_k$ с помощью каких-либо внешних воздействий остаются постоянными (чему соответствует постоянство потоков $I_1, ..., I_k$). При минимальном возникновении энтропии σ все потоки с номерами $k+1$, $k+2$, ..., n исчезают и система находится в стационарном состоянии.

По де Грооту, система находится в стационарном состоянии k-го порядка, если из n независимых сил k фиксированы и при этом возникновение энтропии имеет минимум. Тогда потоки, сопряженные нефиксированным силам, исчезают и все параметры состояния системы принимают постоянное во времени значение.

Если ни одна из сил не фиксируется ($k=0$), но выполняется условие минимума возникновения энтропии, то тогда все потоки и возникновение энтропии равны нулю и, следовательно, такая система является замкнутой и равновесной. Таким образом, стационарное состояние нулевого порядка соответствует термодинамическому равновесному состоянию изолированной системы.

Нетрудно показать, что принцип минимума возникновения энтропии непосредственно следует из принципа минимальной диссипации энергии Онсагера в стационарном случае (14.21), поскольку при линейных законах диссипативная функция (14.9) равна половине производства энтропии (14.11) и их минимумы совпадают. Принцип минимального производства энтропии справедлив только в случае, когда кинетические коэффициенты постоянны и удовлетворяют соотношениям Онсагера. Если эти условия не выполняются, то стационарное состояние реализуется без минимального производства энтропии. Так, распределение температуры в процессе распространения теплоты в слое между теплоисточниками с температурами T_1 и T_2, соответствующее минимуму производства энтропии, не является стационарным при коэффициенте теплопроводности $\varkappa = C/T^3$ слоя (C — константа).

§ 68. УСТОЙЧИВОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ, ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ И НЕВОЗМОЖНОСТЬ УПОРЯДОЧЕНИЯ В ОБЛАСТИ ЛИНЕЙНЫХ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Согласно равновесной термодинамике, изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние с максимальной энтропией, а система в термостате при постоянном

объеме — в равновесное состояние с минимальной энергией Гиббса и т. д. Аналогично, как показывает опыт, в системе, находящейся под воздействием не зависящих от времени факторов, по прошествии некоторого времени устанавливается стационарное состояние с минимальным производством энтропии σ. При виртуальном изменении состояния такой системы, достаточно близкой к равновесию, она снова возвращается в первоначальное стационарное состояние (рис. 47; ρ^0 — значение параметра системы в стационарном состоянии). Это указывает на устойчивость стационарного состояния.

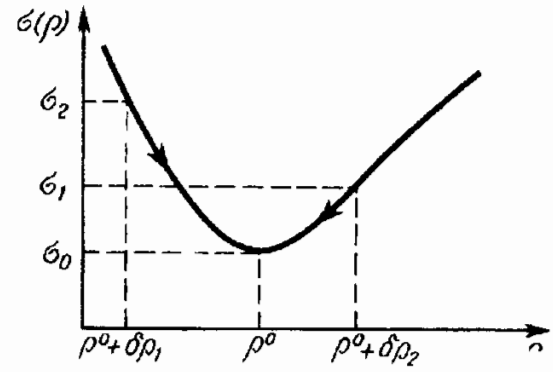

Рис. 47.

При внешнем воздействии на систему в стационарном состоянии в ней возникают внутренние потоки, ослабляющие результаты этого воздействия (*принцип Ле Шателье* в линейной термодинамике необратимых процессов).

Таким образом, в области линейности необратимых процессов производство энтропии играет такую же роль, как и термодинамические потенциалы в теории равновесных систем.

При отсутствии внешних полей близкие к равновесию стационарные состояния однородны в пространстве. Из устойчивости этих состояний следует, что спонтанное возникновение упорядоченности в виде пространственных или временных распределений, качественно отличных от равновесных, невозможно. Как будет показано в гл. XV, положение может резко измениться для систем, далеких от равновесия.

Рассмотрим теперь некоторые применения неравновесной термодинамики Онсагера.

§ 69. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Одним из важнейших применений линейной термодинамики необратимых процессов является построение теории термоэлектрических явлений, которые всегда связаны с необратимым переносом теплоты. Экспериментально известны три термоэлектрических явления в изотропных телах.

1. *Эффект Зеебека*: на стыке двух различных проводников, имеющих разность температур dT, возникает э. д. с. $\mathscr{E} = \alpha_{12} dT$ ($\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2$ — коэффициент термо-э. д. с. между данными проводниками; α — коэффициент дифференциальной термо-э. д. с. данного проводника). Поэтому если из двух различных проводников составить замкнутую цепь и места их контактов поддерживать

при различных температурах, то в этой цепи возникает э. д. с.*). Величина α считается положительной, если возникающий в проводнике термоток течет от горячего контакта к холодному.

2. *Эффект Пельтье*: при прохождении электрического тока в термически однородной системе в месте соединения двух различных проводников выделяется или поглощается теплота (*теплота Пельтье*), пропорциональная силе тока.

3. *Эффект Томсона*: при прохождении электрического тока в проводнике с градиентом температуры помимо джоулевой теплоты выделяется добавочное количество теплоты (*теплота Томсона*), пропорциональное градиенту температуры и силе тока.

Для теоретического объяснения этих явлений найдем, подобно тому, как мы это делали в случае теплопроводности (см. § 65), локальную скорость возникновения энтропии σ в неоднородном проводнике при прохождении по нему тока и наличии в нем градиента температуры. Будем исходить из уравнений (13.3), (14.1), (14.2).

Пусть ток плотности $\mathbf{j}$ переносится зарядами $-e$ $(e>0)$ под действием электрического поля $\mathbf{E}=-\operatorname{grad}\varphi$ (φ — электрический потенциал). Изменением объема выделенной части металла при прохождении тока будем пренебрегать.

При наличии электрического поля равновесие наступает в случае равенства электрохимических потенциалов $\tilde{\mu}=\mu-e\varphi$, а не химических потенциалов μ.

Если μ относить к молю движущихся заряженных частиц, то $\mathrm{d}N$ будет определять число молей этих частиц, входящих в данный объем металла, и уравнение (13.3) будет иметь вид

$$T\,\mathrm{d}S=\mathrm{d}U-(\mu-F\varphi)\,\mathrm{d}N, \qquad \textbf{(14.22)}$$

где $F=eN_{\mathrm{A}}$ — абсолютное значение заряда моля электронов — постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл/моль (N_{A} — постоянная Авогадро), так что $\mu/F=\mu/(eN_{\mathrm{A}})=\xi/e$ ($\xi=\mu/N_{\mathrm{A}}$ — химический потенциал, рассчитанный на 1 электрон). Из уравнения (14.22) получаем

$$\frac{\partial S}{\partial t}=\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial t}-\frac{1}{T}(\mu-F\varphi)\frac{\partial N}{\partial t} \qquad \textbf{(14.23)}$$

Производную $\partial N/\partial t$ найдем из закона сохранения заряда, а производную $\partial U/\partial t$ — из закона сохранения энергии. Подставив их в формулу (14.23), найдем выражение для σ.

Число носителей заряда в 1 г металла равно $N_{\mathrm{A}}N$, где N — число молей движущихся зарядов в 1 г. Если массовая электронная плотность (т. е. масса электронов в 1 см^3 металла)

---

*) В цепи, состоящей из двух сверхпроводящих металлов, спаи которых поддерживаются при разных температурах, термо-э.д.с. не возникает.

равна ρ, то — $\rho N_A Ne$ — заряд единицы объема и, следовательно, по закону сохранения заряда,

$$-\frac{\partial}{\partial t}(-\rho N_A Ne) = \operatorname{div} \mathbf{j},$$

откуда

$$\rho \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{1}{F} \operatorname{div} \mathbf{j}. \qquad \textbf{(14.24)}$$

При прохождении тока каждая единица объема, с одной стороны, теряет энергию из-за теплового потока $\mathbf{I}$ (эта потеря равна $-\operatorname{div} \mathbf{I}$), а с другой стороны, получает в единицу времени, во-первых, электрическую энергию $(\mathbf{j}, \mathbf{E})$ и, во-вторых, дополнительную потенциальную энергию $\frac{\partial}{\partial t}(-\rho N_A Ne)\varphi = -\varphi \operatorname{div} \mathbf{j}$ вследствие возрастания заряда единицы объема. Таким образом, по закону сохранения энергии,

$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{I} + (\mathbf{j}, \mathbf{E}) - \varphi \operatorname{div} \mathbf{j}. \qquad \textbf{(14.25)}$$

Подставляя формулы (14.24) и (14.25) в (14.23), получаем

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} \frac{1}{T}\left[\mathbf{I} + \frac{\xi}{e}\mathbf{j}\right] =$$

$$= \frac{1}{T}\left\{\left(\mathbf{I}, -\frac{1}{T}\operatorname{grad} T\right) + \left(\mathbf{j}, \mathbf{E} + T \operatorname{grad} \frac{\xi}{eT}\right)\right\} \qquad \textbf{(14.26)}$$

Это уравнение показывает, что изменение энтропии в данном месте может происходить как за счет притока энтропии извне, так и необратимых процессов, протекающих внутри данного объема. Запишем это уравнение в виде

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{I}_s = \sigma, \qquad \textbf{(14.27)}$$

где $\mathbf{I}_s = \frac{1}{T}[\mathbf{I} + \xi \mathbf{j}/e]$ — плотность потока энтропии;

$$\sigma = \frac{1}{T}\left\{\left(\mathbf{I}, -\frac{1}{T}\operatorname{grad} T\right) + \left(\mathbf{j}, \mathbf{E} + T \operatorname{grad} \frac{\xi}{Te}\right)\right\} \qquad \textbf{(14.28)}$$

— локальный прирост энтропии в единицу времени.

Выражение (14.28) в соответствии с определением сил Онсагером

$$\sigma = \frac{1}{T}\sum_i I_i I_{s_i}$$

является линейной функцией потоков $\mathbf{I}$ и $\mathbf{j}$. Сами же потоки, согласно линейному закону (14.1), есть линейные функции стоящих при них в формуле (14.28) коэффициентов:

$$\mathbf{I} = -L_{11}\frac{1}{T}\operatorname{grad} T + L_{12}\left(\mathbf{E} + T\operatorname{grad}\frac{\xi}{eT}\right), \tag{14.29}$$

$$\mathbf{j} = -L_{21}\frac{1}{T}\operatorname{grad} T + L_{22}\left(\mathbf{E} + T\operatorname{grad}\frac{\xi}{eT}\right).$$

Согласно формуле (14.2),

$$L_{12} = L_{21}. \tag{14.30}$$

Решая уравнения (14.29) относительно $\mathbf{I}$ и $\mathbf{E}$, получаем

$$\mathbf{I} = -\varkappa \operatorname{grad} T - \Pi\mathbf{j}, \tag{14.31}$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sigma}\mathbf{j} - \alpha \operatorname{grad} T - \operatorname{grad}\frac{\xi}{e}, \tag{14.32}$$

где коэффициенты $\varkappa$, Π, α, $1/\sigma$ выражаются через L_{11}, L_{12}, L_{21}, L_{22} и смысл их легко выяснить из анализа формул (14.31) и (14.32).

Действительно, из соотношения (14.31) при отсутствии тока в проводнике получаем

$$\mathbf{I} = -\varkappa \operatorname{grad} T,$$

где $\varkappa$ — теплопроводность; из соотношения (14.32) при отсутствии градиента температур в однородном проводнике имеем

$$\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E},$$

где σ — электропроводимость.

Если в проводнике $\mathbf{j} = 0$, то формула (14.32) показывает, что в таком проводнике существует поле $\mathbf{E}$, обусловленное $\operatorname{grad} T$ и $\operatorname{grad}\xi$:

$$\mathbf{E} = -\alpha \operatorname{grad} T - \operatorname{grad}\xi/e,$$

где α — *термоэлектродвижущая сила* (термо-э. д. с.). Если $\operatorname{grad} T = 0$, то [см. (14.31)] поток теплоты $\mathbf{I} \neq 0$, а имеет значение $\Pi\mathbf{j}$. Этот поток обусловлен переносом заряда. Величина Π называется *коэффициентом Пельтье*.

Из соотношения (14.30) находим следующую связь между коэффициентами Π и α:

$$\Pi = \alpha T. \tag{14.33}$$

Это соотношение, названное *вторым соотношением Томсона*, впервые получил, правда, совсем другим путем, *Томсон*. Оно выражает в частном случае принцип Онсагера.

Из выражения (14.28) для производства энтропии видно, что термодинамические силы, по Онсагеру, при необратимых процессах равны:

а) при теплопроводности

$$\mathbf{x} = -\frac{1}{T}\operatorname{grad} T;$$

б) при прохождении электрического тока

$$\mathbf{x} = \mathbf{E} = -\operatorname{grad}\varphi;$$

в) при диффузии

$$\mathbf{x} = -T\operatorname{grad}\frac{\mu}{T}$$

(заметим, что в данном случае электрический поток $\mathbf{I}_e = -\mathbf{j}$).

Рассмотрим теперь термоэлектрические явления на основании полученных уравнений.

Представим себе разомкнутую цепь из двух различных проводников с разной температурой. Согласно формуле (14.32), между этими проводниками кроме контактной разности потенциалов возникает также термо-э. д. с., зависящая от физической природы проводников (α) и их температуры:

$$\varphi_{T_2} - \varphi_{T_1} = \int_1^2 \alpha\, dT$$

Если такая цепь замкнута и температуры спаев в разных местах равны T_1 и T_2, то в цепи возникает термо-э. д. с.

$$\mathscr{E} = \oint(\mathbf{E}^{\text{стор}}, d\mathbf{l}) = \oint \alpha\, dT = \int_1^2 \alpha_1\, dT + \int_2^1 \alpha_2\, dT = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_1 - \alpha_2)\, dT,$$

а при небольшой разности $\alpha_1 - \alpha_2$

$$\mathscr{E} = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_1 - \alpha_2)\, dT \approx (\alpha_1 - \alpha_2)(T_2 - T_1),$$

где T_1 — температура холодного спая, а T_2 — горячего.

Следовательно, *в замкнутой цепи термо-э. д. с. возможна лишь в случае разных металлов при разной температуре спаев.*

Возникновение термо- э. д. с. обусловлено перераспределением носителей тока вследствие градиента температуры.

Рассмотрим термически однородную систему проводников, по которым течет ток плотностью $\mathbf{j}$. Согласно формуле (14.31), в случае двух разных проводников *1* и *2* (площадь сечения 1 см^2 каждого) к месту стыка по направлению тока по первому проводнику приходит в 1 с энергия $\Pi_1\mathbf{j}$, а уходит по второму проводнику энергия $\Pi_2\mathbf{j}$. Следовательно, в стыке таких проводников выделяется в виде теплоты (теплота Пельтье) энергия $(\Pi_2 - \Pi_1)j$. Это явление известно под названием *эффекта Пельтье*. Как видно, теплота Пельтье пропорциональна силе тока, что соответствует опыту.

Возьмем теперь термически неоднородную систему с током и найдем изменение энергии $\rho\partial U/\partial t$ в единицу времени в единице объема такой химически однородной системы. Согласно уравнению (14.25), при подстановке в него выражений для **I** и **E** из (14.22) и (14.32) в случае постоянного или медленно изменяющегося тока (когда $\operatorname{div}\mathbf{j}=0$) получаем

$$\rho\frac{\partial U}{\partial t}=\operatorname{div}(\varkappa\operatorname{grad}T)+\frac{j^2}{\sigma}+\left(\frac{\partial\Pi}{\partial T}-\alpha\right)(\mathbf{j},\operatorname{grad}T). \qquad \textbf{(14.34)}$$

Из этого выражения видно, что изменение энергии в термически неоднородной системе обусловливается теплопроводностью $\operatorname{div}(\varkappa\operatorname{grad}T)$, выделением джоулевой теплоты j^2/σ и совместным действием теплопроводности и электропроводности $(\partial\Pi/\partial T-\alpha)(\mathbf{j},\operatorname{grad}T)$.

Количество теплоты, дополнительно выделяющееся в проводнике вследствие температурной неоднородности, называется *теплотой Томсона*, а само явление — *эффектом Томсона*. Феноменологически эта теплота равна

$$q_T=\tau(\mathbf{j},\operatorname{grad}T),$$

где τ — *коэффициент Томсона*. Как следует из (14.34),

$$\tau=\frac{\partial\Pi}{\partial T}-\alpha. \qquad \textbf{(14.35)}$$

Это соотношение называется *первым соотношением Томсона*. Теплота Томсона может быть положительной и отрицательной в зависимости от знака $(\mathbf{j},\operatorname{grad}T)$. При изменении направления или только **j**, или только $\operatorname{grad}T$ на противоположное величина q_T меняет знак. По этой причине эффект Томсона иногда называют *обратимым*. Необходимо, однако, иметь в виду, что эта «обратимость» не имеет никакого отношения к тому понятию обратимости, которое вводится на основании второго начала термодинамики. В этом термодинамическом понимании обратимости и необратимости явление Томсона является *необратимым*, так как представляет собой часть процесса, неразрывно связанного с такими необратимыми явлениями, как теплопроводность и выделение теплоты.

§ 70. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ И МЕХАНОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ

Подобно термоэлектрическому эффекту Зеебека, термомеханический эффект состоит в возникновении разности давлений $\mathrm{d}p=p_2-p_1$ в резервуарах с жидкостью, соединенных капилляром, при поддержании в них разности температур $\mathrm{d}T=T_2-T_1$. В случае, когда резервуары отделены один от другого пористой перегородкой, этот эффект называется *термоосмосом*.

Явление, обратное термомеханическому эффекту, т. е. появление разности температур в результате создания разности давлений в сосудах, называется *механокалорическим эффектом*.

Рассмотрим теорию этих двух необратимых явлений. Пусть два сосуда *1* и *2* поддерживают при постоянных температурах T и $T+\mathrm{d}T$. Обозначим: $\mathbf{I}_1$ — поток энергии между сосудами, $\mathbf{I}_2$ — возможный поток вещества. Соответствующие этим потокам силы, согласно формуле (14.28), равны

$$\mathbf{X}_1 = -\frac{1}{T}\operatorname{grad} T, \quad \mathbf{X}_2 = -T\operatorname{grad}\frac{\mu}{T}. \tag{14.36}$$

По линейному закону,

$$\mathbf{I}_1 = L_{11}\mathbf{X}_1 + L_{12}\mathbf{X}_2, \quad \mathbf{I}_2 = L_{21}\mathbf{X}_1 + L_{22}\mathbf{X}_2. \tag{14.37}$$

В стационарном состоянии поток $\mathbf{I}_2$ равен нулю, а поток энергии $\mathbf{I}$ остается постоянной величиной. Поэтому из формул (14.36) и (14.37) получаем

$$L_{22}\mathbf{X}_2 = L_{21}\mathbf{X}_1, \quad L_{22}T\operatorname{grad}\frac{\mu}{T} = -\frac{L_{21}}{T}\operatorname{grad} T,$$

$$\mathrm{d}\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{L_{21}}{L_{22}}\frac{\mathrm{d}T}{T^2}. \tag{14.38}$$

Для однокомпонентной жидкости

$$\mathrm{d}\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{\mathrm{d}\mu}{T} - \frac{\mu}{T^2}\mathrm{d}T = \frac{-S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p}{T} -$$

$$-\frac{\mu}{T^2}\mathrm{d}T = \frac{V}{T}\mathrm{d}p - \frac{H}{T^2}\mathrm{d}T, \tag{14.39}$$

где V и H — объем и энтальпия моля жидкости.

Подставляя формулу (14.39) в (14.38), находим

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{H - L_{21}/L_{22}}{VT},$$

а используя соотношение Онсагера $(L_{12} = L_{21})$, имеем

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = -\frac{L_{12}/L_{22} - H}{VT}. \tag{14.40}$$

Из этого выражения видно, что термомеханический эффект будет существовать только тогда, когда молярная энтальпия жидкости не равна дроби L_{12}/L_{22}. Для выяснения смысла этой дроби рассмотрим два сосуда при одинаковой температуре (сила $\mathbf{X}_1$ равна нулю). Тогда из уравнения (14.37) получаем

$$\mathbf{I}_1 = \mathbf{I}_2 L_{12}/L_{22}, \tag{14.41}$$

т. е. дробь $L_{12}/L_{22} \equiv U^*$ — *энергия переноса* (энергия, перенесенная единицей массы из сосуда *1* в *2* при изотермическом процессе).

При таком переносе энергии в сосуде *1* поддерживаются постоянными температура T и давление p за счет поглощения теплоты Q^* от внешнего теплоисточника и совершения работы. Поэтому изменение внутренней энергии жидкости в сосуде *1* при выходе из него моля жидкости по первому началу равно $-U = Q^* - U^* + pV$, откуда

$$Q^* = U^* - H. \tag{14.42}$$

Количество теплоты $Q^* = U^* - H$, поглощенное в сосуде *1* молем жидкости, перенесенной из сосуда *1* в сосуд *2* при постоянных температуре и разности давлений, называется *теплотой переноса*. Таким образом,

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = -\frac{Q^*}{VT} \tag{14.43}$$

и, следовательно, при положительном значении Q^* в стационарном состоянии более высокое давление устанавливается там, где более низкая температура.

В качестве конкретного примера применения уравнения (14.43) рассмотрим эффект Кнудсена для стационарного состояния разреженных идеальных газов с разной температурой в двух сосудах, соединенных малым отверстием. На основании кинетической теории легко найти, что энергия переноса на моль газа равна (см. задачу 14.3)

$$U^* = 2RT, \tag{14.44}$$

а молярная энтальпия $H = U + pV = {}^3/_2 RT + RT = {}^5/_2 RT$. Поэтому теплота переноса

$$Q^* = U^* - H = -{}^1/_2 RT \tag{14.45}$$

имеет отрицательное значение.

Подставляя выражение (14.45) в (14.43), получим *соотношение Кнудсена*:

$$\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} = \frac{R}{2V} = \frac{p_1}{2T}, \quad \frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{1}{2}\frac{T_2 - T_1}{T_1},$$

$$\frac{p_2}{p_1} = 1 + \frac{1}{2}\frac{T_2 - T_1}{T_1} \approx \sqrt{1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1}} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}},$$

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}, \tag{14.46}$$

т. е. при соединении капилляром двух сосудов с ультраразреженными газами (длина свободного пробега молекул больше раз-

меров сосуда) с разной температурой давление будет больше в том сосуде, который горячее.

В обычном случае идеального газа, т. е. когда отверстие между сосудами так велико, что газ проходит макроскопическим потоком, энергия переноса U^* включает кроме внутренней энергии U еще и работу pV, так что

$$U^* = U + pV \equiv H, \quad Q^* = U^* - H = 0, \quad \mathrm{d}p/\mathrm{d}T = 0, \quad p_1 = p_2.$$

ЗАДАЧИ

14.1. Найти дифференциальную форму динамического уравнения состояния однородной системы и, пользуясь им, определить выражения для релаксации объема, температуры и давления.

14.2. Выразить коэффициенты Пельтье, Томсона и термоэлектродвижущей силы через поток энтропии, вызванный движением заряженных частиц.

14.3. Вычислить среднюю энергию U^*, переносимую молем газа Кнудсена при прохождении через малое отверстие, соединяющее два резервуара с газом.

14.4. Показать, что при установлении стационарного состояния в двух соединенных капилляром сосудах с газом Кнудсена энтропия газов уменьшается.

ГЛАВА ПЯТНАДЦАТАЯ

ОСНОВЫ НЕЛИНЕЙНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

В последние годы работами ряда авторов, и прежде всего И. Пригожина и П. Гленсдорфа, была развита термодинамика сильно неравновесных систем, в которых связь между термодинамическими потоками и силами перестает быть линейной, а также не выполняются соотношения взаимности Онсагера.

Это новое, далеко еще не завершенное физическое учение, получившее название нелинейной неравновесной термодинамики, приводит к возможности спонтанного возникновения упорядоченных структур в различных сильно неравновесных открытых системах, т. е. к процессу их самоорганизации.

Отдельные примеры подобных процессов были известны. Это образование ячеечной структуры в неоднородно нагретом горизонтальном слое жидкости, возникновение турбулентности, вихрей и т. д.

Общим во всех явлениях образования упорядоченных структур при необратимых процессах в сильно неравновесных открытых системах является совместное (кооперативное) движение больших групп молекул. Немецкий ученый Г. Хакен предложил для таких процессов самоорганизации общий термин «синергетика» (от греч. synergeia — совместное, или кооперативное, действие).

Физическая природа синергетики состоит в том, что в нелинейной области, вдали от равновесного состояния, система теряет устойчивость и малые флуктуации приводят к новому режиму — совокупному движению многих частиц.

Установление самоорганизации в сильно неравновесных системах имеет важнейшее значение для физики, химии и особенно для биологии. Дело в том, что живые организмы и их различные органы представляют собой весьма неравновесные макросистемы, в которых существуют большие градиенты кон-

центраций химических веществ, температуры, давления, электрического потенциала.

Этот вывод имеет также большое мировоззренческое значение. Известно, что стройно организованный окружающий нас мир религиозные идеологи объясняют его божественным сотворением. Синергетика показывает, как законы природы приводят к появлению определенного порядка в неупорядоченных системах и затем к усложнению и развитию образовавшихся упорядоченных структур. М. Эйгеном было показано, что в сложных сильно неравновесных системах возможно возникновение записи информации в виде некоторого кода, с помощью которого управляется самовоспроизведение образовавшихся структур. Развитие нелинейной термодинамики позволяет высказать гипотезу, как с точки зрения физики могла возникнуть жизнь.

Нелинейная термодинамика коренным образом изменяет статус второго начала термодинамики. Действительно, этот закон, как видим, определяет не только разрушение структур при необратимых процессах вблизи равновесного состояния, но и возникновение структур при необратимых процессах вдали от равновесия открытой системы. Отражая необратимость всех реальных процессов, второе начало выражает, таким образом, закон развития материи. Такое понимание второго начала термодинамики снимает кажущееся противоречие между этим законом о возрастании энтропии и беспорядка в замкнутой системе и теорией эволюции Дарвина о возникновении все более сложных и самовоспроизводящихся структур в живой природе. Заметим, что дело здесь не только в том, что живая система является открытой, поскольку вместе со средой она образует закрытую систему, энтропия которой также возрастает при усложнении живой системы.

§ 71. УНИВЕРСАЛЬНЫЙ КРИТЕРИЙ ЭВОЛЮЦИИ ГЛЕНСДОРФА — ПРИГОЖИНА

Общая теория процессов самоорганизации в открытых сильно неравновесных системах развивается в нелинейной термодинамике на основе установленного Гленсдорфом и Пригожиным универсального критерия эволюции. Этот критерий является обобщением принципа минимального производства энтропии на нелинейные процессы и состоит в следующем.

Полное производство энтропии в системе равно

$$P=\int_V \sigma \mathrm{d}V=\int_V \sum_i I_i X_i \mathrm{d}V. \qquad \textbf{(15.1)}$$

Представим производную $\partial P/\partial t$ в виде двух слагаемых

$$\frac{\partial P}{\partial t}=\int\limits_V \sum_i I_i \frac{\partial X_i}{\partial t}\mathrm{d}V+\int\limits_V \sum_i \frac{\partial I_i}{\partial t} X_i \mathrm{d}V=\frac{\partial_X P}{\partial t}+\frac{\partial_I P}{\partial t}. \qquad \textbf{(15.2)}$$

первое из которых определяет скорость изменения производства энтропии, обусловленную изменением термодинамических сил, а второе обусловлено изменением потоков.

В области линейных процессов оба слагаемых в (15.2) одинаковы и производная $\partial P/\partial t$ выражает принцип минимума производства энтропии. В самом деле, используя линейный закон (15.1) и соотношения Онсагера (15.2), имеем

$$\frac{\partial P_X}{\partial t}=\int\limits_V \sum_i I_i \frac{\partial X_i}{\partial t}\mathrm{d}V=\int\limits_V \sum_{i,k} L_{ik} X_k \frac{\partial X_i}{\partial t}\mathrm{d}V=$$

$$=\int\limits_V \sum_{i,k} X_k \frac{\partial}{\partial t}(L_{ki} X_i)\mathrm{d}V=\int\limits_V \sum_k \frac{\partial I_k}{\partial t} X_k \mathrm{d}V=$$

$$=\frac{\partial_I P}{\partial t}=\frac{1}{2}\frac{\partial P}{\partial t}\leqslant 0. \qquad \textbf{(15.3)}$$

Неравенство (15.3) следует из принципа о минимальном производстве энтропии.

В нелинейной области величина скорости производства энтропии $\partial P/\partial t$ не имеет какого-либо общего свойства. Однако, как показали Гленсдорф и Пригожин, величина $\partial_X P/\partial t$ удовлетворяет неравенству общего характера

$$\frac{\partial_X P}{\partial t}\leqslant 0. \qquad \textbf{(15.4)}$$

которое является обобщением принципа минимального производства энтропии. Это неравенство не зависит ни от каких предположений о характере связей между потоками и силами в условиях локального равновесия. Ввиду большой общности соотношение (15.4) называется *универсальным критерием эволюции Гленсдорфа — Пригожина*. Согласно этому критерию, в любой неравновесной системе с фиксированными граничными условиями процессы идут так, что скорость изменения производства энтропии, обусловленная изменением термодинамических сил, уменьшается. Знак равенства в (15.4) относится к стационарному состоянию.

Критерий эволюции (15.4) может быть распространен и на системы с конвекцией путем добавления в (15.4) гидродинамических членов.

Заметим, что универсальный критерий эволюции Гленсдорфа — Пригожина (15.4) является косвенным следствием второго начала термодинамики для неравновесных процессов. Не приводя здесь довольно долгих вычислений для общего доказательства этого критерия, покажем его справедливость для процесса теплопроводности в твердом теле с постоянным объемом и заданными температурами на границе (см. § 65). Используя для этого случая выражение (13.19), имеем

$$\frac{\partial_X P}{\partial t} = \int\limits_V \sum_i I_i \frac{\partial X_i}{\partial t} \mathrm{d}V = \int\limits_V \left(I_Q, \frac{\partial}{\partial t} \nabla T \right) \mathrm{d}V =$$

$$= \int\limits_V \operatorname{div} \frac{\partial}{\partial t} T^{-1} I_Q \, \mathrm{d}V - \int\limits_V \frac{\partial}{\partial t} T^{-1} \operatorname{div} I_Q \, \mathrm{d}V. \qquad \textbf{(15.5)}$$

Преобразуем эти интегралы.

По теореме Остроградского — Гаусса,

$$\int\limits_V \operatorname{div} \frac{\partial}{\partial t} T^{-1} I_Q \, \mathrm{d}V = \oint\limits_\Sigma \frac{\partial}{\partial t} T^{-1} I_{Q,n} \, \mathrm{d}\Sigma_n.$$

Интеграл вдоль границы Σ с фиксированной температурой обращается в нуль.

В рассматриваемом случае (см. § 65)

$$\operatorname{div} I_Q = -\rho c_V \frac{\partial T}{\partial t}.$$

Поэтому из (15.5) получаем

$$\frac{\partial_X P}{\partial t} = -\int\limits_V \frac{\rho c_V}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 \mathrm{d}V \leqslant 0. \qquad \textbf{(15.6)}$$

Критерий эволюции (15.4) определяет только часть прироста энтропии, связанную с изменением термодинамических сил, поэтому он не позволяет ввести такой функции состояния — термодинамического потенциала, который бы в стационарном состоянии имел экстремум, подобно энтропии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса при малых (спонтанных) отклонениях от равновесия. Однако при некоторых условиях форма $\mathrm{d}_X P$ приоб-

ретает свойства полного дифференциала, что позволяет и в сильно неравновесной области ввести локальные потенциалы с экстремальными свойствами.

Упорядоченные структуры, возникающие согласно критерию Гленсдорфа — Пригожина (15.4) при необратимых процессах в открытых системах вдали от равновесия в нелинейной области, когда параметры систем превышают определенные критические значения, Пригожин назвал *диссипативными структурами*. Существуют *пространственные*, *временные* и *пространственно-временные диссипативные структуры*. Рассмотрим некоторые из них.

§ 72. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ. ЯЧЕЙКИ БЕНАРА

Простейшим примером пространственных диссипативных структур являются *ячейки Бенара*, обнаруженные им еще в 1900 г.

Если горизонтальный слой жидкости сильно подогреть снизу, то между нижней и верхней поверхностями возникает разность температур $\Delta T = T_1 - T_2 > 0$. При малой разности температур $\Delta T < \Delta T_{кр}$ ниже некоторого критического значения $\Delta T_{кр}$, подводимое снизу количество теплоты распространяется вверх путем теплопроводности и жидкость остается неподвижной. Однако при разности температур выше критической $\Delta T > \Delta T_{кр}$ в жидкости начинается конвекция: холодная жидкость опускается вниз, а нагретая поднимается вверх. Распределение этих двух противоположно направленных потоков оказывается самоорганизованным (рис. 48), в результате чего возникает система правильных шестиугольных ячеек (рис. 49). По краям каждой такой ячейки жидкость опускается вниз, а в центре поднимается вверх. Зависимость полного теплового потока I в единицу времени от нижней поверхности к верхней от разности температур ΔT изображена на рис. 50. При $\Delta T > \Delta T_{кр}$ состояние неподвижной теплопроводящей жидкости становится неустойчивым (пунктирная линия на рис. 50) и вместо него наступает устойчивый режим в виде конвекционных ячеек Бенара. Обусловливается это тем, что при большой разности температур покоящаяся жидкость уже не обеспечивает перенос возросшего количества теплоты, и поэтому устанавливается новый конвекционный режим.

При переходе от докритического к сверхкритическому режиму спонтанно меняется симметрия системы, что аналогично термодинамическим фазовым переходам. Поэтому переходы в неравновесных системах называют *кинетическими фазовыми переходами*.

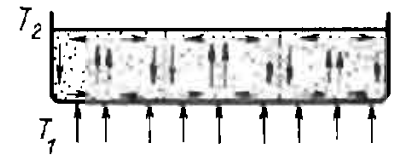

Рис. 48.

Как уже отмечалось, диссипативные структуры возникают лишь в сильно нерав-

новесных многочастичных системах, состояние которых описывается нелинейными уравнениями для макросокопических величин. Для описания возникновения ячеек Бенара в жидкости используются нелинейные уравнения гидродинамики. При этом привлекаются критерии неустойчивости решений дифференциальных уравнений, установленные известным русским математиком А. М. Ляпуновым. Исследования показывают, что при $\Delta T \geqslant \Delta T_{кр}$ решение уравнений гидродинамики, соответствующее покоящейся жидкости и обычной теплопередаче, становится неустойчивым и жидкость переходит в новый устойчивый конвекционный режим.

Другим примером пространственных диссипативных структур является решетка вакансионных пар, экспериментально обнаруженная Дж. Эвансом в 1970 г. при исследовании микроструктуры молибдена, облученного ионами азота. Известно, что облучение металла быстрыми частицами (нейтронами, ионами) приводит к образованию в кристаллической решетке точечных дефектов — вакансий и межузельных атомов. При повышении температуры эти вакансии, двигаясь в кристалле, образуют сложные кластеры дефектов в виде сферических вакансионных пор и плоских дислокационных петель. Обычно такие кластеры образуют пространственно однородную систему. Однако при определенных условиях облучения вакансионные поры располагаются упорядоченно в виде правильных «сверхрешеток», тип которых совпадает с типом кристаллической решетки металла которые имеют период, в сотни раз превышающий период этой решетки. Образование таких упорядоченных структур вакансионных пор вызывано нелинейным динамическим взаимодействием точечных дефектов с мелкими вакансионными кластерами и диффузионным взаимодействием между порами.

К числу пространственных диссипативных структур принадлежат также кольца Сатурна. Образование этой структуры (более 90 колец, различаемых современной аппаратурой) обусловлено неравновесностью вращающегося вокруг планеты вещества и притяжением его к Сатурну и взаимодействием отдельных частиц вещества между собой.

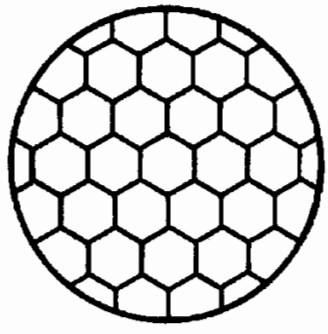

Рис. 49.

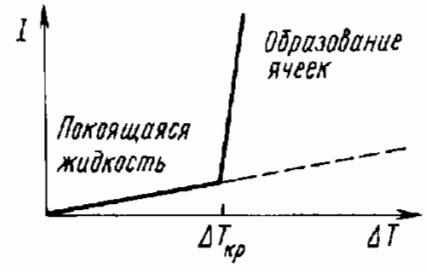

Рис. 50.

§ 73. ВРЕМЕННЫЕ И ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ. РЕАКЦИЯ БЕЛОУСОВА—ЖАБОТИНСКОГО

Явления самоорганизации, приводящие к образованию упорядоченных во времени диссипативных структур, возникают при протекании некоторых нелинейных химических реакций, в которых скорость образования продукта реакции, например, квадратично зависит от концентраций реагирующих компонентов.

В 1951 г. Б. П. Белоусов открыл гомогенную периодическую химическую реакцию окисления лимонной кислоты смесью бромата калия $KBrO_3$ и сульфата церия $Ce(SO_4)_2$. В смеси этих веществ, растворенных в разбавленной серной кислоте, происходит реакция восстановления церия

$$Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+} + Br^- \qquad (15.7)$$

и реакция его окисления

$$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} \qquad (15.8)$$

Реакция (15.8) автокаталитическая — в ней продукты реакции являются ее катализаторами и ускоряют протекание самой реакции. Сводный ион Br^- реакции (15.7) действует как сильный ингибитор (замедлитель) реакции (15.8). Поэтому вначале протекает только реакция (15.7), пока все ионы Ce^{4+} не превратятся в Ce^{3+}. Затем начинается весьма быстротекущая реакция (15.8), все ионы Ce^{3+} превращаются в Ce^{4+} и процесс начинается сначала. В результате возникает периодическая временная структура, для которой характерно изменение цвета раствора от красного (избыток Ce^{3+}) к синему (избыток Ce^{4+}) и обратно. Колебания окраски происходят с периодом около 4 мин и продолжаются до тех пор, пока не израсходованы все реагенты, т. е. пока система далека от термодинамического равновесия.

Вследствие принципиальной новизны исследования Б. П. Белоусова своевременно не были поняты: его статьи не принимались к опубликованию ни в 1951 г., ни в 1957 г. редакциями двух научных журналов «ввиду теоретической невозможности» описываемых в них реакций*). Исследования Б. П. Белоусова были продолжены и детально развиты А. М. Жаботинским. В 1980 г. группе авторов — Б. П. Белоусову (посмертно) и А. М. Жаботинскому с сотрудниками — была присуждена Ленинская премия за открытие нового класса *автоволновых* и *автоколебательных процессов*.

---

*) Краткий реферат работы Б. П. Белоусова был опубликован лишь в 1959 г.

Заметим, что один из основателей общей теории возникновения диссипативных структур И. Р. Пригожин (Бельгия) в 1977 г. за работы по термодинамике был удостоен Нобелевской премии.

История с работой Б. П. Белоусова показывает, как иногда новые факты и идеи, противоречащие сложившимся ранее представлениям, длительное время не принимаются и не развиваются. Не допустить этого могут лишь научные кадры, по-ленински владеющие диалектикой.

В ряде случаев нелинейные химические реакции, идущие в тонком слое, приводят к образованию пространственно-временно́й структуры, которая имеет вид кольцевых и спиральных волн. Возникновение таких структур в нелинейных химических реакциях связано с локальными флуктуациями концентраций и диффузией реагентов.

ЗАДАЧА

15.1. Определить понятия «порядок» и «хаос» и исходя из этого установить, какое движение жидкости более упорядоченное (менее хаотическое) — ламинарное или турбулентное.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отличие от других разделов теоретической физики термодинамика является единственной общей физической теорией, которая, по убеждению А. Эйнштейна, «в рамках применимости своих основных положений никогда не будет опровергнута». Это обусловливается фундаментальностью законов термодинамики и выделяет ее среди остальных курсов теоретической физики.

Термодинамика состоит из ее основ и приложений. В основы входят исходные положения, основные законы (начала) и методы термодинамики. Приложения же термодинамики весьма многообразны. Важнейшим при изложении термодинамики является обсуждение ее исходных положений, определяющих рамки ее применимости. Именно вследствие недостаточной уясненности области применимости термодинамики был сделан в свое время вывод о тепловой смерти Вселенной.

Недостатком многих учебных курсов термодинамики является отсутствие в них глав, посвященных изложению методов термодинамики. Между тем овладение ими определяет успех как в усвоении студентами учебного материала, так и в умении решать задачи. Глубокому пониманию термодинамики способствует также анализ ошибок и заблуждений, известных из истории ее развития.

Классическая (равновесная) термодинамика получила в последние годы дальнейшее развитие на основе представления о локальном равновесии. В настоящее время построена термодинамика линейных неравновесных процессов и достигнуты большие успехи в изучении сильно неравновесных систем, что вселяет надежду на возможное решение проблемы возникновения живого.

Изложение неравновесной термодинамики составляет содержание специального курса, в рамках же курса классической термодинамики следует рассмотреть лишь элементы термодинамики неравновесных процессов.

1.1. Из второго исходного положения термодинамики следует, что при тепловом равновесии двух подсистем, определяемых параметрами a_1, T_1 и a_2, T_2 соответственно, их внутренние энергии будут $U_1=U_1(a_1, T_1)$, $U_2=U_2(a_2, T_2)$, и так как $T_1=T_2$, то

$$T_1(a_1, U_1)=T_2(a_2, U_2). \qquad (1)$$

Следующая из опыта единственность распределения энергии системы по ее частям приводит к тому, что при известных a_1, a_2, U_2 уравнение (1) имеет только одно решение для U_1. Это означает, что $T_1(a_1, U_1)$ — монотонная функция U_1.

Из одновременности роста энергии частей системы при увеличении ее общей энергии вытекает, что T_1, T_2, T_3 и т. д. одновременно либо монотонно возрастающие, либо монотонно убывающие функции соответственно от U_1, U_2, U_3 и т. д. Путем простого преобразования их можно сделать монотонно возрастающими и выбрать температурные функции $T=T(a, U)$ так, чтобы T росло с ростом U. При таком выборе температурных функций производная $(\partial U/\partial T)$ для всех тел положительна.

1.2. Состояние системы определяется температурой T и внешними параметрами $a_1, \ldots, a_n$. В выражение элементарной работы

$$\delta W=\sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i \qquad (1)$$

дифференциал температуры не входит [т. е. коэффициент при $\mathrm{d}T$ в формуле (1) равен нулю]. Если бы выражение (1) было полным дифференциалом какой-либо функции состояния системы, то

$$\frac{\partial A_i}{\partial T}=\frac{\partial 0}{\partial a_i}=0,$$

что означало бы независимость обобщенных сил (например, давления) от температуры, а это противоречит исходному положению термодинамики о существовании уравнения состояния $A=A(a_1, \ldots a_n;\ T)$.

1.3. Элементарная работа против сил давления равна $\delta W=p\mathrm{d}V$. При $p=\mathrm{const}$ работа $W=p(V_2-V_1)$, где V_1 и V_2 — соответственно молярные объемы воды и пара. Так как $V_2 \gg V_1$, то

$$W=pV_2=pRT/p=RT=3125{,}7\ \text{Дж}.$$

Теплота испарения моля воды равна

$$Q=\lambda m=2258\cdot 18\ \text{Дж}=40624\ \text{Дж}$$

(λ — теплота парообразования, равная для воды 2258 Дж/г). Разность $Q-W$, значительно большая W, идет на работу против внутренних сил сцепления между молекулами жидкости при превращении ее в пар.

1.4. Зависимость намагниченности J от напряженности H магнитного поля в ферромагнетике изображается на диаграмме H, J гистерезисной кривой (рис. 51). Элементарная работа намагничивания, равная

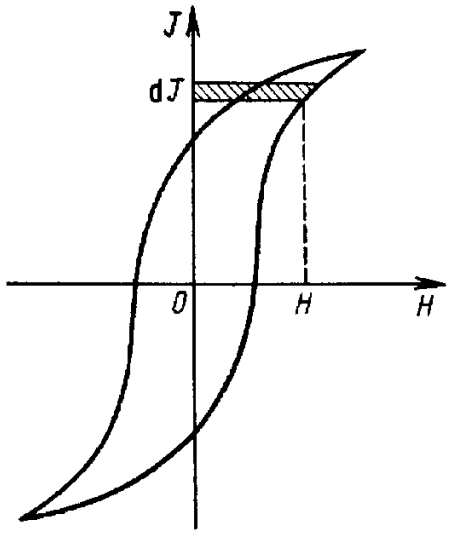

Рис. 51.

$$\delta W = -H\,\mathrm{d}J,$$

изображается на этой диаграмме горизонтальной площадкой. Работа за цикл перемагничивания сердечника соленоида, очевидно, равна

$$W = -\oint H\,\mathrm{d}J = -S,$$

т. е. (со знаком минус) площади петли кривой гистерезиса на диаграмме H, J.

1.5. В термодинамике работа считается положительной, если она совершается системой над внешними телами. Поэтому работа внешних источников при создании электрического поля в диэлектрике и работа диэлектрика при этом имеют разные знаки.

Определим элементарную работу изотропного диэлектрика при изменении в нем электрического смещения на $\mathrm{d}D$. Рассмотрим диэлектрик с диэлектрической проницаемостью ε между пластинами площади S плоского конденсатора с расстоянием l между ними. Если на пластинах конденсатора находится заряд плотностью $\pm\sigma$, то электрическое смещение D и напряженность E в диэлектрике равны $D=4\pi\sigma$, $E=4\pi\sigma/\varepsilon$, разность потенциалов между обкладками $\varphi_2-\varphi_1=El=4\pi\sigma l/\varepsilon$. При перенесении заряда $\mathrm{d}e$ с одной пластины на другую внешние силы совершают работу $(\varphi_2-\varphi_1)\mathrm{d}e=E\mathrm{d}e$, поэтому работа диэлектрика равна

$$\delta W_1 = -El\,\mathrm{d}e$$

или

$$\delta W_1 = -ElS\,\mathrm{d}\left[D/(4\pi)\right] = -V/(4\pi)\,E\mathrm{d}D,$$

так как $\mathrm{d}e=\mathrm{d}(S\sigma)$, $Sl=V$ — объем диэлектрика. Таким образом, элементарная работа поляризации, отнесенная к объему изотропного диэлектрика, будет $\delta W=\left[-1/(4\pi)\right]E\mathrm{d}D$, или, поскольку $D=E+4\pi P$,

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}E\mathrm{d}E - E\mathrm{d}P = -\mathrm{d}\left(\frac{E^2}{8\pi}\right) - E\mathrm{d}P.$$

Первый член в этом выражении определяет работу на возбуждение электрического поля [$E^2/(8\pi)$ — плотность энергии электрического поля в вакууме]; второй член представляет собой работу поляризации в собственном смысле на единицу объема изотропного диэлектрика: $\delta W_{\text{п}} = -E\mathrm{d}P$.

1.6. Уравнение волны, распространяющейся по струне со скоростью v и частотой ν вдоль оси X (рис. 52), имеет вид

$$y = a\cos\omega(t - x/v),$$

где a — амплитуда волны.

Силой, совершающей работу, является сила натяжения T струны, которую для малых колебаний можно считать постоянной и во времени и во всей струне. Левая часть струны действует на правую в точке P с силой T по непрерывно меняющемуся направлению касательной.

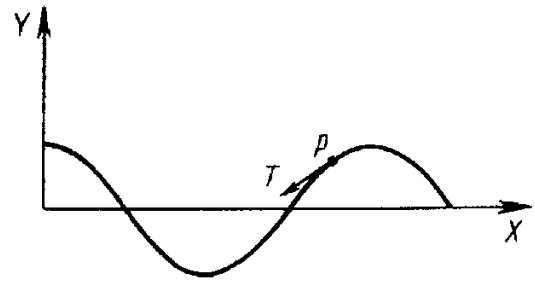

Рис. 52.

Поскольку колебания поперечны, смещение точки P за время $\mathrm{d}t$ равно $\mathrm{d}y=\frac{\partial y}{\partial t}\mathrm{d}t$, а работа за это время

$$\delta W=T\,\mathrm{d}y\cos(T,\,y)=-T\,\mathrm{d}y\sin(T,\,x).$$

При малых колебаниях $\sin(T,\,x)\approx\mathrm{tg}(T,\,x)=\partial y/\partial x$, поэтому

$$\delta W=-T\frac{\partial y}{\partial x}\mathrm{d}y=-T\frac{\partial y}{\partial x}\frac{\partial y}{\partial t}\mathrm{d}t.$$

Работа за период τ

$$W=-T\int\limits_0^{\tau}\frac{\partial y}{\partial x}\frac{\partial y}{\partial t}\mathrm{d}t=\frac{Ta^2\omega^2}{v}\int\limits_0^{2\pi/\omega}\sin^2\omega\left(t-\frac{x}{v}\right)\mathrm{d}t=\frac{\pi Ta^2\omega}{v}.$$

Эта работа положительна, так как волны распространяются слева направо и левая сторона струны передает за период энергию $\pi T^2a\omega/v$ правой стороне. При распространении волн по струне распространяется и энергия, причем на одну длину волны приходится энергия $\pi Ta^2\omega/v$. Для колебаний, распространяющихся справа налево, работа отрицательна, так как в этом случае $y=a\cos\omega(t+x/v)$ и энергия передается левой стороне от правой.

1.7. Второе исходное положение термодинамики приводит к существованию термического уравнения состояния: $A=A(T,\,a)$, откуда

$$\mathrm{d}A=\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T\mathrm{d}a+\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a\mathrm{d}T.$$

При $\mathrm{d}A=0$ получаем

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A+\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a=0,\quad \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A=-1.$$

В случае $A=p$ и $a=V$ имеем

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

1.8. Термические коэффициенты, по определению, равны

$$\alpha=\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,\quad \beta=-\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,\quad \gamma=\frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

откуда

$$\frac{\alpha}{\beta\gamma}=-p_0\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

На основании установленного в задаче 1.7 тождества

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

получаем следующую связь между термическими коэффициентами:

$$\alpha=p_0\beta\gamma.$$

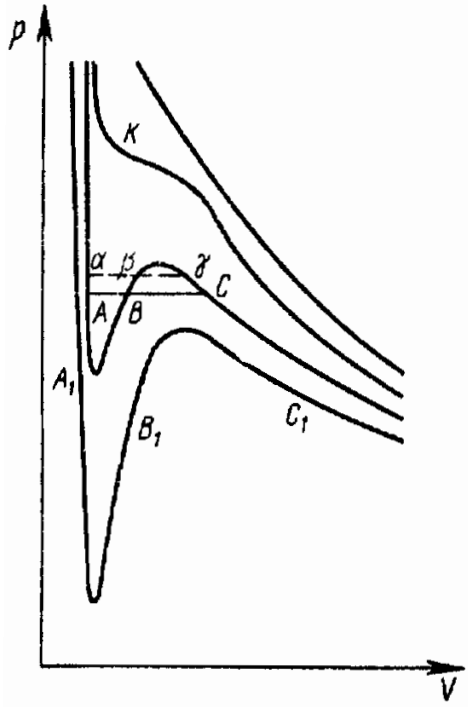

Рис. 53.

1.9. Уравнение Ван-дер-Ваальса $(p+a/V^2)\times\times(V-b)=RT$ может быть записано в виде

$$V^3-(RT/p+b)V^2+aV/p-ab/p=0.$$

Отсюда видно, что при данной температуре T одному значению p соответствуют три значения V, так что на диаграмме V, p (рис. 53) прямая, параллельная оси абсцисс (изобара), пересекает изотерму, вообще говоря, в трех точках. Для высокой температуры два корня являются мнимыми и каждому значению давления соответствует всегда лишь одно значение объема. При более низкой температуре определенному значению давления могут соответствовать три действительных значения объема. Из этих трех значений, обозначенных на чертеже точками α, β и γ, только крайние α и γ могут быть получены в природе. Состояние β невозможно, так как абсолютно неустойчиво, поскольку в устойчивом состоянии давление при постоянной температуре уменьшается с увеличением объема (см. § 29). Точка α соответствует жидкости, а точка γ — газообразному состоянию данного вещества. Однако из этих двух состояний более устойчивым является состояние, соответствующее точке α. Как показывает опыт, при сжатии газа состояние на изотерме достигает определенной точки C и при дальнейшем изотермическом сжатии не переходит положения C по теоретической кривой; газ сжижается и одновременно в равновесии существуют газообразное C и жидкое A состояния, имеющие одинаковые температуру и давление. Совместное существование этих двух состояний продолжается при изотермическом сжатии до тех пор, пока весь газ не перейдет в жидкость.

На вопрос о том, как вместо части на теоретической кривой провести прямую CBA, соответствующую действительному ходу явления, можно ответить, пользуясь правилом Максвелла (которое легко установить на основании второго начала): площадки, ограниченные кривой Ван-дер-Ваальса и прямой CBA сверху и снизу от этой прямой, должны быть одинаковыми.

При повышении температуры разность между объемами V_C и V_A уменьшается, отрезок прямой ABC становится все меньше и меньше и при некоторой температуре точки A, B, C сливаются, так что изобара пересекает такую изотерму в одной точке. Эта точка является, следовательно, точкой перегиба изотермы, касательная к которой параллельна оси абсцисс. Она определяет критическое состояние вещества, называется *критической точкой* и характеризуется определенной критической температурой $T_{кр}$, критическим объемом $V_{кр}$ и критическим давлением $p_{кр}$. В этом состоянии система с макроскопической точки зрения представляет собой одну фазу.

Поскольку координаты критической точки удовлетворяют уравнению Ван-дер-Ваальса $(p+a/V^2)(V-b)=RT$ и уравнениям $(\partial P/\partial V)_T=0$, $(\partial^2 p/\partial V^2)_T=0$, критические параметры $p_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$ определяются из совместного решения системы этих уравнений и равны

$$V_{кр}=3b,\quad p_{кр}=a/(27b^2),\quad T_{кр}=8a/(27Rb). \qquad (1)$$

Эти параметры можно также найти исходя из того, что уравнение Ван-дер-Ваальса имеет в критическом состоянии три равных корня и поэтому

должно иметь вид $(V-V_{кр})^3=0$, или $V^3-3V_{кр}V^2+3V_{кр}^2V-V_{кр}^3=0$. Сравнивая это уравнение с уравнением Ван-дер-Ваальса в критической точке

$$V^3-\left(\frac{RT_{кр}}{p_{кр}}+b\right)V^2+\frac{a}{p_{кр}}V-\frac{ab}{p_{кр}}=0,$$

имеем

$$3V_{кр}=RT_{кр}/p_{кр}+b,\quad 3V_{кр}^2=a/p_{кр},\quad V_{кр}^3=ab/p_{кр},$$

откуда получаем (1).

Критический коэффициент $s=RT_{кр}/(p_{кр}V_{кр})$ для уравнения Ван-дер-Ваальса, таким образом, равен $s=8/3=2{,}67$, т. е. имеет одно и то же значение для всех веществ (не зависит от a и b). В действительности для разных газов s имеет различные значения, причем оно всегда больше 2,67 и имеет в среднем значение $s\approx 3{,}7$.

1.10. Для газа, состояние которого определяется первым уравнением Дитеричи

$$p(V-b)=RT\exp[-a/(RTV)], \qquad (1)$$

$p_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$ могут быть найдены решением этого уравнения совместно с уравнениями $(\partial p/\partial V)_T=0$, $(\partial^2 p/\partial V^2)_T=0$. Дифференцируя уравнение (1) по V при постоянной T дважды и приравнивая эти производные нулю, получаем совместно с уравнением (1) систему уравнений

$$p_{кр}(V_{кр}-b)=RT_{кр}\exp-[a/(RT_{кр}V_{кр})],$$

$$p_{кр}=\frac{a}{V_{кр}^2}\exp-[a/(RT_{кр}V_{кр})],$$

$$0=a=/(RT_{кр}V_{кр})-2,$$

откуда

$$p_{кр}=a/(4e^2b^2),\quad V_{кр}=2b,\quad T_{кр}=a/(4Rb).$$

Критический коэффициент

$$s=RT_{кр}/(p_{кр}V_{кр})=e^2/2=3{,}695,$$

что хорошо согласуется с опытными данными для многих веществ, для которых значение s колеблется в пределах от 3,5 до 3,95. Критический коэффициент, полученный для уравнения Ван-дер-Ваальса, равен 2,67.

Уравнение Дитеричи при больших объемах V непосредственно переходит в уравнение Ван-дер-Ваальса. Действительно, разлагая $\exp[-a/(RTV)]$ по величине $a/(RTV)$, малой при больших V, и ограничиваясь вторым членом разложения, получаем из уравнения Дитеричи, что

$$p(V-b)=RT[1-a/(RTV)],\quad \text{или}\quad p(V-b)=RT-a/V$$

При больших V значения a/V и b/V малы, поэтому $\frac{a}{V}\approx\frac{a}{V}\left(1-\frac{b}{V}\right)$. Тогда

$$(p+a/V^2)(V-b)=RT.$$

1.11. Критические параметры $p_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$ для вещества, уравнением состояния которого является второе уравнение Дитеричи

$$(p-a/V^{5/3})(V-b)=RT,$$

находим, решая это уравнение совместно с уравнениями $(\partial p/\partial V)_T=0$, $(\partial^2 p/\partial V^2)_T=0$. Тогда

$$p_{кр}=a/[4(4b)^{5/3}],\quad V_{кр}=4b,\quad T_{кр}=5ab/[4R(4b)^{5/3}].$$

Критический коэффициент

$$s = RT_{кр}/(p_{кр}V_{кр}) = 3{,}75,$$

что хорошо согласуется с опытными данными для «нормальных веществ», у которых значение s колеблется в пределах от 3,5 до 3,95. В этом отношении второе уравнение Дитеричи дает лучший результат, чем уравнение Ван-дер-Ваальса, которое приводит к значению критического коэффициента $s = 2{,}67$.

1.12. Подставляя в уравнение Ван-дер-Ваальса

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT$$

вместо p, V, T соответственно $\pi p_{кр}$, $\varphi V_{кр}$, $\tau T_{кр}$ и вместо a, b, R их выражения через $p_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$, мы получим приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса

$$(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau,$$

которое не содержит никаких постоянных, зависящих от природы вещества. Это уравнение выражает *закон соответственных состояний: если две из приведенных переменных* π, φ, τ *для разных веществ совпадают, то третья переменная также совпадает и состояния этих веществ будут соответственными.*

Вещества, подчиняющиеся закону соответственных состояний и удовлетворяющие одному и тому же приведенному уравнению состояния, называются *термодинамически подобными веществами.* Термодинамическое подобие позволяет делать выводы о свойствах одного вещества, если известны свойства другого (принцип гермодинамического подобия).

Аналогично, подставляя в первое уравнение Дитеричи

$$p(V - b) = RT\exp - [a/(RTV)]$$

вместо p, V, T соответственно $\pi p_{кр}$, $\varphi V_{кр}$, $\tau T_{кр}$ и вместо a, b, R их выражения через критические параметры $p_{кр}$, $V_{кр}$ и $T_{кр}$, получаем приведенное первое уравнение Дитеричи

$$\pi(2\varphi - 1) = \tau\exp\{2[1 - 1/(\tau\varphi)]\}.$$

Приведенное уравнение можно получить для всякого уравнения состояния, в котором содержится не более трех постоянных, зависящих от природы вещества. Это следует из того, что при определении критических параметров $p_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$ из трех уравнений

$$p = p(V, T),\ (\partial p/\partial V)_{T_{кр}} = 0,\ (\partial^2 p/\partial V^2)_{T_{кр}} = 0$$

мы получаем для них значения, выраженные через входящие в уравнение состояния постоянные, и если этих постоянных, зависящих от природы вещества, больше трех, то выразить их только через $p_{кр}$, $V_{кр}$ и $T_{кр}$, очевидно, нельзя.

Приведенное уравнение позволяет более точно указать критерии, при которых уравнение состояния идеального газа может быть хорошим приближением к действительности. Покажем, например, что во всех случаях, когда объем газа велик по сравнению с его критическим объемом, уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение Клапейрона — Менделеева и, следовательно, в этих случаях приближение идеального газа хорошо соответствует действительности.

Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса

$$(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau$$

в случае $\varphi = V/V_{кр} \gg 1$ приближенно можно записать в виде $\pi\varphi = 8\tau/3$. А так как для газа Ван-дер-Ваальса критический коэффициент $s = RT_{кр}/(p_{кр}V_{кр})$ равен 8/3, то это уравнение преобразуется:

$$\pi\varphi = RT_{кр}\tau/(p_{кр}V_{кр}) \text{ или } \frac{p}{p_{кр}}\frac{V}{V_{кр}} = \frac{RT_{кр}}{p_{кр}V_{кр}}\frac{T}{T_{кр}}$$

и, следовательно, $pV = RT$.

1.13. Уравнение

$$\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T = 0 \qquad (1)$$

определяет кривую Бойля. При $p=0$ из уравнения (1) находим температуру Бойля.

Уравнение состояния в вириальной форме

$$pV = RT\left[1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \ldots\right]$$

запишем в виде

$$pV = RT\left[1 + \frac{Bp}{pV} + \frac{Cp^2}{(pV)^2} + \frac{DV^3}{(pV)^3} + \ldots\right]$$

Дифференцируя обе части этого уравнения по p при постоянной T и полагая

$$\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T = 0 \text{ и } p = 0,$$

получаем $B=0$ (при температуре Бойля второй вириальный коэффициент реального газа равен нулю).

В случае газа Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad pV = \frac{RTpV}{pV-pb} - \frac{ap}{pV},$$

$$\left(\frac{RT}{pV-pb} - 1\right)(pV)^2 = ap.$$

После дифференцирования последнего уравнения по p при $\left[\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)\right]_T = 0$ и $p=0$ получаем

$$T_Б = a/(Rb).$$

1.14. В вириальной форме уравнения состояния газа

$$pV = RT\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \ldots\right)$$

величины B, C, D, ... называются соответственно вторым, третьим и т. д. *вириальными коэффициентами.* Очевидно, что для идеального газа все вириальные коэффициенты равны нулю. Представляя уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса в вириальной форме, можно найти выражения для вириальных коэффициентов этого газа. Из $p = RT/(V-b) - a/V^2$ получаем

$$pV = \frac{RT}{1-b/V} - \frac{a}{V}.$$

Так как $b/V \ll 1$, то

$$\frac{RT}{1-b/V} = RT\left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^2}{V^3} + \ldots\right)$$

и, следовательно,

$$pV = RT\left(1 + \frac{b - a/(RT)}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \ldots\right),$$

откуда второй и третий вириальные коэффициенты газа Ван-дер-Ваальса равны $B = b - a/(RT)$, $C = b^2$.

При температуре Бойля $B = 0$, поэтому для газа Ван-дер-Ваальса эта температура равна $T_Б = a/(Rb)$. При температуре выше $T_Б$ сжимаемость реального газа при всех давлениях меньше сжимаемости идеального газа.

1.15. Подставляя в формулу (1.7) потенциал $\Phi(r)$ взаимодействия твердых сфер, получаем

$$B(T) = -2\pi N\left\{\int_0^\sigma \left[e^{-\Phi(r)/(kT)} - 1\right] r^2\,dr + \right.$$

$$\left. + \int_0^\infty \left[e^{-\Phi(r)/(kT)} - 1\right] r^2\,dr\right\} = \frac{2}{3}\pi N\sigma^3.$$

Модель межмолекулярного взаимодействия твердых непроницаемых сфер часто используется в вычислениях благодаря ее простоте, но она дает лишь грубое представление о больших короткодействующих силах отталкивания. Эта модель хорошо оправдывается при высокой температуре, когда взаимное притяжение молекул становится несущественным (например, в случае горячих пороховых газов). Величина σ определяется методом приравнивания объема сферы объему молекулы по уравнению Ван-дер-Ваальса.

Подставляя в формулу (1.7) потенциал $\Phi(r)$, график которого имеет вид прямоугольной потенциальной ямы, находим

$$B(T) = -2\pi N\left\{\int_0^\sigma \left[e^{-\Phi(r)/(kT)} - 1\right] r^2\,dr + \int_\sigma^{R\sigma} \left[e^{-\Phi(r)/(kT)} - 1\right] r^2\,dr + \right.$$

$$\left. + \int_{R\sigma}^\infty \left[e^{-\Phi(r)/(kT)} - 1\right] r^2\,dr\right\} = \frac{2}{3}\pi N\sigma^3\left[1 - (R^2 - 1)\left(e^{-\varepsilon/(kT)} - 1\right)\right]$$

Модель такого межмолекулярного взаимодействия представляет твердую сферу диаметром σ, окруженную слоем с полем притяжения ε, который простирается до расстояния $R\sigma$. Эта модель учитывает в простейшем виде как силы отталкивания, так и силы притяжения; она особенно удобна для газов из сложных молекул, так как содержит три подбираемых параметра, но неприменима к ним при высокой температуре.

1.16. Из уравнения состояния идеального парамагнетика

$$J = f\left(\frac{H}{T}\right) \quad (f(0) = 0)$$

при малом отношении H/T приближенно имеем

$$J = \frac{H}{T} f'(0).$$

Для парамагнетиков $J=\varkappa H$, поэтому температурная зависимость магнитной восприимчивости идеальных парамагнетиков в этих условиях определяется установленным в 1895 г. законом Кюри:

$$\varkappa=\frac{f'(0)}{T}=\frac{C}{T}.$$

Закону Кюри подчиняются газы, молекулы которых имеют постоянные магнитные моменты μ (N_2, NO), пары щелочных металлов, разбавленные жидкие растворы парамагнитных солей редкоземельных элементов и некоторые парамагнитные соли в кристаллическом состоянии. В сильных магнитных полях и при низких температурах закон Кюри не выполняется.

2.1. Первое начало термодинамики позволяет получить *правило Гесса* (*закон постоянства тепловых сумм*), открытое им в 1840 г. еще до установления первого начала: *тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объеме V или при постоянном давлении p, не зависит от промежуточных реакций, а определяется лишь начальным и конечным состояниями реагирующих веществ.*

Это правило является следствием первого начала термодинамики. Действительно, если $V=\text{const}$, то из $\delta Q=\mathrm{d}U+p\,\mathrm{d}V$ получаем $Q=U_2-U_1$, т. е. количество теплоты не зависит от пути перехода из первого состояния во второе. Если реакция проходит при $p=\text{const}$, то

$$\delta Q=\mathrm{d}U+p\,\mathrm{d}V=\mathrm{d}(U+pV),$$

и количество теплоты

$$Q=(U_2+pV_2)-(U_1+pV_1)$$

также не зависит от пути.

Правило Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты таких реакций, которые непосредственно или совсем не происходят, или для которых они непосредственно не могут быть измерены. В таких случаях составляют термохимические уравнения, решая которые определяют тепловой эффект искомой реакции.

Термохимические уравнения представляют собой уравнения химической реакции, в которых вместо символов реагирующих веществ записывают внутренние энергии этих веществ и тепловые эффекты реакций. При этом, так как вещество в различных агрегатных состояниях (с различной внутренней энергией) изображается одним и тем же символом, принято обозначать внутреннюю энергию твердых веществ в квадратных скобках, жидкостей — в круглых скобках и газообразных веществ — в фигурных скобках. Так, символы $[H_2O]$, (H_2O) и $\{H_2O\}$ означают соответственно внутреннюю энергию льда, воды и водяного пара.

Приведем пример решения термохимических уравнений для вычисления теплового эффекта реакции неполного сгорания твердого углерода в окись углерода. Это количество теплоты не может быть непосредственно измерено потому, что при окислении углерода образуется смесь окислов CO и CO_2.

Известно, что при полном сгорании углерода выделяется 394 кДж/моль, а при сгорании окиси углерода CO_2 выделяется 283 кДж/моль. Термохимические уравнения этих реакций имеют вид

$$[C]+\{O_2\}-\{CO_2\}=394\ \text{кДж},$$

$$\{CO\}+{}^1/_2\{O_2\}-\{CO_2\}=283\ \text{кДж}.$$

Вычитая из первого уравнения второе, получаем

$$[C]+{}^1/_2\{O_2\}-\{CO\}=111\ \text{кДж},$$

т. е. при неполном сгорании углерода выделяется 111 кДж на моль CO.

Тепловой эффект реакции зависит от температуры и давления, при которых протекает реакция. Обычно, если не сделано никаких оговорок, считается, что давление нормальное атмосферное и температура 25° С.

Характер температурной зависимости теплового эффекта реакции определяется уравнением Кирхгофа, которое легко установить на основании первого начала термодинамики (см. задачу 2.3).

2.2. Надо определить теплоту образования водяного пара из элементов, т. е. Q, из термохимического уравнения

$$\{H_2\} + {}^1/_2\{O_2\} - \{H_2O\} = Q.$$

Термохимические уравнения образования и испарения воды

$$\{H_2\} + {}^1/_2\{O_2\} - (H_2O) = Q_1, \quad (H_2O) - \{H_2O\} = -Q_2.$$

Складывая эти уравнения, получаем

$$\{H_2\} + {}^1/_2\{O_2\} - \{H_2O\} = Q_1 - Q_2.$$

Отсюда теплота образования водяного пара из его элементов равна

$$Q = Q_1 - Q_2 = 247 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, при образовании водяного пара из элементов теплота выделяется ($Q > 0$).

2.3. Зависимость теплоты реакции от температуры определяется уравнением Кирхгофа, которое легко установить, дифференцируя по температуре выражение для Q, даваемое первым началом термодинамики.

Если реакция происходит при $V = \text{const}$, то по первому началу $Q = U_2 - U_1$, а тепловой эффект реакции $\bar{Q} = -Q = U_1 - U_2$. Дифференцируя это выражение по T, получаем уравнение Кирхгофа для температурной зависимости теплоты реакции при изохорных процессах:

$$\left(\frac{\delta\bar{Q}}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V = (C_V)_1 - (C_V)_2.$$

При изобарных превращениях

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 \quad \text{и} \quad \bar{Q} = H_1 - H_2,$$

где $H = U + pV$.

Производная от H по T при $p = \text{const}$ равна C_p; в самом деле, $\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = d(U + pV) - V\,\mathrm{d}p = \mathrm{d}H - V\,\mathrm{d}p = (\partial H/\partial T)_p\,\mathrm{d}T + [(\partial H/\partial p)_T - V]\,\mathrm{d}p$, откуда

$$C_p = (\delta Q/\partial T)_p = (\partial H/\partial T)_p.$$

Таким образом, уравнение Кирхгофа для температурной зависимости теплоты реакции при изобарных процессах

$$(\delta\bar{Q}/\partial T)_p = (\partial H_1/\partial T)_p - (\partial H_2/\partial T)_p = (C_p)_1 - (C_p)_2$$

(индексы 1 и 2 означают соответствующие теплоемкости системы перед реакцией и после реакции).

Для нахождения температурного изменения теплоты сгорания моля водорода с образованием жидкой воды вычтем из теплоемкости $(C_p)_1$ смеси, состоящей из моля водорода и ${}^1/_2$ моля кислорода, теплоемкость $(C_p)_2$ моля воды. Для двухатомных газов (кислород, водород) $C_V = 20{,}95$ Дж/(К · моль); $C_p = C_V + R = 29{,}26$ Дж/(К · моль). Поэтому $(C_p)_1 = 47{,}89$ Дж/(К · моль); $(C_p)_2 = 75{,}42$ Дж/(К · моль) и $(\delta Q/\mathrm{d}T)_p = -27{,}43$ Дж/(К · моль), т. е. с увеличением

температуры на 1 К выделение теплоты при сгорании моля водорода с образованием жидкой воды уменьшается на 27,43 Дж.

2.4. При распространении звука среда находится в стационарном, но не равновесном состоянии Поэтому термодинамически определенной величиной является скорость звука предельно низкой (нулевой) частоты u_0. Скорость звука u при любой другой частоте зависит от времени релаксации и других характеристик процесса. Считая процесс распространения звука слабонеравновесным, примем $u \approx u_0$.

В упругой среде скорость распространения продольных волн

$$u=\sqrt{K/\rho},$$

где K — модуль упругости, ρ — плотность среды. Быстрота сжатия и разрежения упругой среды при распространении звука так велика, что за период теплообмен не успевает произойти, поэтому процесс распространения звука является адиабатным и, следовательно,

$$u=\sqrt{\frac{K_S}{\rho}}=\sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S}=\sqrt{\gamma\frac{K_T}{\rho}}=V\sqrt{-\frac{\gamma}{M}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T},$$

так как $K_S/K_T=\gamma$, $K_S=-V(\partial p/\partial V)_S$, $K_T=-V(\partial p/\partial V)_T$.

Производную $(\partial p/\partial V)_T$ можно найти, если известно термическое уравнение состояния газа.

В случае идеального газа

$$pV=RT,\ (\partial p/\partial V)_T=-RT/V^2,\ u=\sqrt{\gamma RT/M}.$$

Принимая для воздуха $\gamma=1{,}4$, при 0° С получаем $u=331{,}6$ м/с, что находится в согласии с результатами опытов.

Изменение скорости звука с температурой $\mathrm{d}u/\mathrm{d}T=u/(RT)$ при 0 °С равно 0,6 м/(с · К).

2.5. Согласно уравнению (2.6),

$$C_A-C_a=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T+A\right]\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A$$

Для парамагнетика $A=-H$, $a=J$, поэтому

$$C_H-C_J=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial J}\right)_T-H\right]\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H$$

В случае идеального парамагнетика, когда $(\partial U/\partial J)_T=0$, используя термическое уравнение состояния $J=\varkappa H$, где парамагнитная восприимчивость, по закону Кюри, равна $\varkappa=C/T$ (C — постоянная Кюри), получаем

$$C_H-C_J=CH^2/T^2.$$

2.6. Из общего уравнения адиабаты

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \mathrm{d}A+\gamma\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \mathrm{d}a=0$$

в случае парамагнетика, когда $A=-H$ и $a=J$, находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_J \mathrm{d}H+\gamma\left(\frac{\partial T}{\partial J}\right)_H \mathrm{d}J=0.$$

Так как для идеального парамагнетика $J=\varkappa H=CH/T$ (C — постоянная Кюри) и $(\partial T/\partial H)_J=C/J$, $(\partial T/\partial J)_H=-CH/J^2$, то дифференциальное уравнение его адиабаты

$$\frac{dH}{H}=\gamma\frac{dM}{J},$$

откуда, считая $\gamma=C_H/C_J=\text{const}$, после интегрирования получаем уравнение

$$HJ^{-\gamma}=\text{const}, \tag{1}$$

аналогичное уравнению адиабаты идеального газа

$$pV^{\gamma}=\text{const}. \tag{2}$$

Из сравнения уравнений (1), (2) видно, что при переходе от одной термодинамической системы к другой замена $p\to -H$, $V\to J$ возможна лишь в дифференциальных уравнениях термодинамики и, вообще говоря, невозможна после интегрирования этих уравнений.

2.7. По первому началу термодинамики,

$$\delta Q=dU+p\,dV=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]dV,$$

откуда

$$C=\frac{\delta Q}{dT}=C_V+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]\frac{dV}{dT}.$$

Для идеального газа $(\partial U/\partial V)_T=0$, поэтому

$$C_x=C_V+p(\partial V/\partial T)_x.$$

Теплоемкость моля идеального газа в процессах при различных $x=\text{const}$ равна:

а) при $x=pV^2=\text{const}$

$$pV=RT,\ pV^2=RTV,\ V=\frac{x}{RT},\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x=-\frac{x}{RT^2}=-\frac{V}{T},$$

$$C_{pV^2}=C_V-\frac{pV}{T}=C_V-R;$$

б) при $x=p^2V=\text{const}$

$$pV=RT,\ p^2V\cdot V=(RT)^2,\ V=(RT)^2/x,$$

$$(\partial V/\partial T)_x=2R^2T/x=2V/T,\ C_{p^2V}=C_V+2pV/T=C_V+2R;$$

в) при $x=p/V=\text{const}$

$$pV=RT,\ xV^2=RT,\ V=\sqrt{RT/x},$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{R}{Tx}}=\frac{V}{2T},\ C_{p/V}=C_V-\frac{pV}{2T}=C_V+\frac{1}{2}R.$$

Задачу можно решить и другим способом. Все рассматриваемые процессы представляют собой политропные процессы ($pV^n=\text{const}$) с различными показателями политропы

$$n=(C_p-C)/(C_V-C)=(C_V+R-C)/(C_V-C)$$

и соответствующими теплоемкостями

$$C=C_V-R/(n-1).$$

В случае а) $pV^2=\text{const}$, $n=2$, поэтому $C_{pV^2}=C_V-R$.

В случае б) $p^2V=\text{const}$ или $pV^{1/2}=\text{const}$, $n=1/2$ и $C_{p^2V}=C_V+2R$.

В случае в) $p/V=pV^{-1}=\text{const}$, $n=-1$, $C_{p/V}=C_V+{}^1/_2R$.

2.8. При сообщении каждому шару количества теплоты δQ центр тяжести левого шара поднимется, а правого — опустится. Часть количества теплоты, сообщенного левому шару, пойдет на работу поднятия шара, поэтому он меньше нагреется, чем левый. Следовательно, $C_{p_1} > C_{p_2}$.

2.9. При тепловом равновесии температура газа в цилиндре всюду одна и та же, а давление p падает с высотой h. При этом

$$\mathrm{d}p = -\rho g\,\mathrm{d}h, \tag{1}$$

где ρ — плотность газа; g — ускорение свободного падения.

Из уравнения состояния идеального газа $pV = mRT/M$ находим

$$p = \frac{m}{V}\frac{RT}{M} = \rho\frac{RT}{M}, \quad \mathrm{d}p = \frac{RT}{M}\mathrm{d}\rho. \tag{2}$$

Подставляя выражение (2) в (1), после интегрирования получаем

$$\rho = \rho_0 \exp\left[-Mgh/(RT)\right] \text{ и } p = p_0 \exp\left(-Mgh/(RT)\right].$$

Если S — сечение цилиндра, то потенциальная энергия моля газа в цилиндре, помещенном в однородное поле тяжести,

$$V_n = \int_0^\infty \rho g S h\,\mathrm{d}h = \rho_0 S g \int_0^\infty \exp\left[-Mgh/(RT)\right] h\,\mathrm{d}h = RT,$$

так как $M = \int_0^\infty \rho S\,\mathrm{d}h = \rho_0 S \int_0^\infty \exp\left[-Mgh/(RT)\right]\mathrm{d}h.$

При нагревании газа необходимо сообщать теплоту не только на увеличение внутренней энергии (температуры) идеального газа, но и на увеличение его потенциальной энергии (центр тяжести газа в цилиндре поднимается). Полная энергия столба газа равна сумме внутренней и потенциальной энергий:

$$E = U(T) + V_n = U(T) + RT,$$

откуда

$$C = (\partial E/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_V + R = C_V + R = C_p.$$

Таким образом, теплоемкость не ограниченного сверху столба идеального газа, находящегося в однородном поле тяжести, равна теплоемкости газа при постоянном давлении.

2.10. Газ расширяется политропно, поэтому $p_1V_1^n = p_2V_2^n$ или $4V^n = (3V)^n$, откуда показатель политропы $n = \ln 4/\ln 3 = 1{,}26$.

Работа при политропном процессе

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,\partial V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{const}}{V^n}\mathrm{d}V = \frac{\mathrm{const}}{1-n}\left| V^{1-n}\right|_{V_1}^{V_2} =$$

$$= \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{1-n} = \frac{1}{0{,}26}\left(4\cdot 5\cdot 10^4 - 15\cdot 10^4\right)\text{кДж} = 1884{,}54\ \text{кДж}.$$

Теплота при политропном процессе

$$Q = mc(t_2 - t_1),$$

где m — масса газа; c — политропная удельная теплоемкость, которую можно выразить через показатель политропы. Как известно, $n = (c_p - c)/(c_V - c)$, откуда

$$c = c_V(n-\gamma)/(n-1).$$

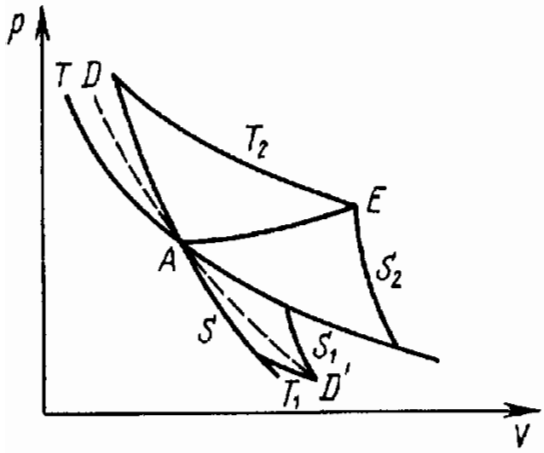

Рис. 54.

Таким образом,

$$Q = mc_V(t_2 - t_1)(n-\gamma)/(n-1).$$

Но $mc_V(t_2 - t_1) = \Delta U$ — изменение внутренней энергии газа, которое по первому началу равно $\Delta U = Q - W$, поэтому $Q = (Q - W)(n-\gamma)/(n-1)$, откуда ($\gamma = 1{,}4$)

$$Q = W(\gamma - n)/(\gamma - 1) = 659{,}59 \text{ кДж},$$

$$\Delta U = Q - W = 1225 \text{ кДж}.$$

Работа расширения совершается газом за счет сообщения ему теплоты и уменьшения его внутренней энергии.

2.11. Пусть процесс изображается политропой AD' (рис. 54). Проведем через D' адиабату S_1 и изотерму T_1. Изотерма T лежит на диаграмме V, p выше изотермы T_1, поэтому, как следует из $pV = RT$, ей соответствует более высокая температура. Из уравнения адиабаты $pV^\gamma = \text{const} = C$ ($\gamma = C_p/C_V > 1$) следует, что более высокой адиабате соответствует большее C. Кроме того, по первому началу, для идеального газа $\delta Q = C_V\,\mathrm{d}T + p\,\mathrm{d}V$, и так как из $pV = RT$

$$\mathrm{d}T = (1/R)(p\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}p),$$

то

$$R\delta Q = C_V V\,\mathrm{d}p + C_p p\,\mathrm{d}V = C_V pV\left(\frac{\partial p}{p} + \gamma\frac{\partial V}{V}\right) = C_V pV\,\mathrm{d}(\ln pV^\gamma) = C_V pV\,\mathrm{d}\ln C,$$

откуда видно, что переход к более высокой адиабате (когда C растет) сопровождается поглощением теплоты.

Таким образом, при политропном процессе AD', когда мы переходим от низшей адиабаты к высшей и от высшей изотермы к низшей, $\delta Q > 0$, $\mathrm{d}T < 0$ и, следовательно, при таком процессе теплоемкость $C = \delta Q/\mathrm{d}T$ отрицательна. При процессе $D'A$ или AD теплоемкость также отрицательна, так как при этом $\delta Q < 0$, а $\mathrm{d}T > 0$. При процессах с отрицательной теплоемкостью работа, совершаемая системой, больше количества получаемой ею теплоты ($\delta Q > 0$, $\mathrm{d}T < 0$) или, наоборот, работа над системой больше отдаваемого количества теплоты ($\delta Q < 0$, $\mathrm{d}T > 0$).

При процессе AE происходит поглощение теплоты и повышение температуры, так $T_2 > T$ и $S_2 > S$. Следовательно, этот процесс происходит при положительной теплоемкости.

2.12. Когда воздух поднимается вверх (опускающимися холодными массами или при ветре на горных массивах), он, попадая в области меньших давлений, расширяется. Это расширение можно считать адиабатным, поскольку воздух плохой проводник теплоты. При адиабатном процессе

$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const},$$

откуда после логарифмирования и дифференцирования находим

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{1-\gamma}{\gamma}\frac{\mathrm{d}p}{p} = 0.$$

С другой стороны, изменение давления с высотой равно

$$\mathrm{d}p = -\rho g\,\mathrm{d}h,$$

где ρ — плотность воздуха.

Из уравнения состояния идеального газа $\rho \equiv m/V = Mp/(RT)$, поэтому

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT}dh, \quad \frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma}\frac{Mg}{R}.$$

Для воздуха $\gamma = 1{,}4$; $M = 0{,}029$ кг/моль и высотный градиент температуры в атмосфере

$$\frac{dT}{dh} = -9{,}8 \cdot 10^{-5}\ \text{К/см} \approx -0{,}01\ \text{К/м}. \qquad (1)$$

Полученное значение больше наблюдаемого среднего изменения температуры воздуха с высотой (1 К на каждые 200 м). Различие определяется главным образом неучетом влажности воздуха (мы считали его совершенно сухим). Когда при некоторой температуре воздух окажется насыщенным влагой, с дальнейшим понижением температуры начнется конденсация водяных паров и выделение теплоты конденсации. По этой причине понижение температуры будет происходить медленнее, чем следует из формулы (1).

Адиабатное охлаждение восходящих токов воздуха, вызывая понижение температуры с высотой, приводит к тому, что в местностях, где массивы гор заставляют воздушные течения устремляться кверху, выпадает большое количество атмосферных осадков вследствие происходящей при этом конденсации паров. Это наблюдается на всех горных цепях, стоящих на пути влажных морских ветров (Альпы, Гималаи и др.). Так как эти ветры, перевалив через гребни гор, опускаются вниз и при этом вследствие адиабатного сжатия воздух нагревается, то здесь он всегда имеет малую относительную влажность.

Заметим в заключение, что широко распространены три ошибочных объяснения понижения температуры атмосферы с увеличением высоты.

1. Атмосфера очень слабо нагревается лучами Солнца, а получает теплоту от нагретой Земли путем теплопроводности, поэтому верхние слои воздуха холоднее, чем нижние.

Это объяснение неверно потому, что в газе и жидкости теплопроводность невелика и ею можно пренебречь по сравнению с конвекцией, при конвекции же температура в различных местах выравнивается. Поэтому если бы атмосфера была жидкой, то при нагревании снизу она имела бы всюду одну и ту же температуру. Хотя в атмосфере тоже происходит перемешивание воздушных масс при нагревании ее от Земли, однако это не приводит к выравниванию температуры, так как воздух, поднимающийся вверх, адиабатно расширяется и охлаждается, а воздух, опускающийся вниз, адиабатно сжимается и нагревается. В результате верхние слои воздуха имеют более низкую температуру, чем нижние.

2. Воздух, поднимаясь вверх против силы тяжести, затрачивает в адиабатных условиях на производимую при этом работу свою внутреннюю энергию, вследствие чего его температура падает. Так, каждый килограмм воздуха, поднимаясь в восходящем потоке на 427 м, должен терять энергию 4184 Дж, поэтому его температура будет понижаться на $\Delta T = 4184$ Дж$/C_p = 4$ °С, поскольку удельная теплоемкость воздуха $C_p = 1046$ Дж/(кг · К). Таким образом, поднятие воздуха на 100 м должно сопровождаться понижением его температуры на 1 К, что близко к наблюдаемому в действительности.

Полученное удовлетворительное количественное согласие с опытом является случайным, так как приведенное объяснение основано на недоразумении и поэтому совершенно ошибочно. В самом деле, согласно изложенному, при подъеме в поле тяжести некоторой массы воздуха его внешний параметр (объем) не меняется. Поэтому совершаемая в адиабатных условиях работа поднятия воздуха (а не работа воздуха!), как целого, производится не за счет внутренней энергии,

а вследствие уменьшения внешней энергии — падения другой (холодной) массы воздуха. Такое движение воздуха, как целого, без изменения его внешних параметров и обмена теплотой не может вызвать изменение его температуры, подобно тому как это не имеет места в случае брошенного вверх камня, поскольку работа поднятия камня совершается за счет его кинетической энергии движения, как целого, а не за счет его внутренней энергии.

Если же учесть увеличение объема воздуха при его поднятии в область с меньшим давлением, следовательно, производимую им при этом адиабатную работу, то мы придем к наблюдаемому охлаждению воздуха с высотой.

3. С подъемом каждой молекулы воздуха на высоту h ее кинетическая энергия уменьшается по закону

$$mv_0^2/2 - mv^2/2 = mgh.$$

Поэтому и средняя кинетическая энергия частиц, а следовательно, и температура наверху меньше, чем внизу. Такое уменьшение температуры воздуха с высотой не связано с восходящими потоками атмосферы и должно происходить при термодинамически равновесном состоянии газа, например в комнате.

Однако этот вывод является ошибочным. Дело в том, что для определенной группы молекул их общая кинетическая энергия при подъеме вверх убывает, но в той же пропорции убывает и общее число молекул за счет выпадения медленных молекул. На высоту h будут проникать только те молекулы, для которых $mv_0^2/2 \geqslant mgh$. Поэтому средняя энергия на одну молекулу, а следовательно, и температура атмосферы на любой высоте сохраняются постоянными.

2.13. В системе, состоящей из льда, воды и ее пара, возможны различные изотермические процессы: превращение воды в лед или пар, превращение воды частично в лед, частично в пар и др. При изотермическом ($t = 0{,}01$ °С) сжатии системы давление ($p = 609{,}2$ Па) изменяться не будет, но часть пара перейдет в жидкость, а выделившаяся при этом теплота может быть по нашему усмотрению использована в определенном количестве или на плавление льда, или отдана термостату. Таким образом, при изобарно-изотермическом сжатии пар и лед будут превращаться в воду. Пусть 1 г воды образуется из a граммов пара и b граммов льда, тогда $a + b = 1$ и $a = 1 - b$. Если удельная теплота сжижения пара λ_1 ($\lambda_1 < 0$), а теплота таяния льда λ_2 ($\lambda_2 > 0$), то теплота образования 1 г воды

$$Q = a\lambda_1 + b\lambda_2 = \lambda_1 + b(\lambda_2 - \lambda_1).$$

Эта теплота равна нулю и, следовательно, изобарно-изотермический процесс сжатия системы будет также и адиабатным, если при образовании каждого грамма воды расплавляется b граммов льда:

$$b = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} = \frac{|\lambda_1|}{|\lambda_1| + \lambda_2}$$

2.14. а) $$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(p,\ S)}{\partial(V,\ S)} = \frac{\partial(p,\ S)}{\partial(p,\ T)}\frac{\partial(p,\ T)}{\partial(V,\ S)} =$$

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \frac{\partial(p,\ T)}{\partial(V,\ T)}\frac{\partial(V,\ T)}{\partial(V,\ S)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

б) $$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)^2 = \frac{\partial(\partial U/\partial V,\ \partial U/\partial S)}{\partial(V,\ S)} = \frac{\partial(-p,\ T)}{\partial(V,\ S)} =$$

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

3.1. Такой процесс возможен, но в соответствии со вторым началом термодинамики он также связан с компенсацией. Компенсация при превращении теплоты в работу может состоять не только в передаче части теплоты теплоприемнику, но и в изменении состояния рабочего тела, если процесс не круговой. Например, в случае идеального газа, для которого внутренняя энергия не зависит от объема, теплота, взятая у теплоотдатчика при изотермическом процессе, целиком превращается в работу расширения; компенсацией при таком процессе будет изменение объема газа. Если мы, ликвидируя это изменение, сожмем газ до прежнего объема, то при этом придется затратить полученную ранее работу, отдав взятую у теплоотдатчика теплоту.

3.2. Это представление ошибочно потому, что в отличие от превращения потенциальной энергии опускающегося вниз весомого тела переход теплоты от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой невозможен без компенсации.

3.3. Опыт не только не противоречит второму началу, но и был специально придуман Дарлингом для наглядной иллюстрации этого закона.

Движение капли анилина обусловлено тем, что при нагревании стакана анилин вследствие большого теплового расширения становится легче воды и всплывает на ее поверхность; здесь, соприкасаясь с воздухом, он охлаждается, становится снова тяжелее воды и опускается на дно стакана. Потом весь процесс повторяется снова. Это своего рода тепловой двигатель, в котором теплоотдатчиком является песчаная баня, а теплоприемником — атмосферный воздух.

3.4. При испарении воды с мокрой головки птички температура ее немного понижается; вследствие этого упругость паров в головной части становится меньше упругости паров в секторе *A* (см. рис. 13), жидкость поднимается к головке и головка опускается. При наклоне ствола конец его выходит из жидкости и давления в *A* и стволе выравниваются. Жидкость вытекает из головки, и она поднимается. Так продолжается до тех пор, пока головка будет мокрой. В этом «двигателе» источником теплоты и массы испаряющихся молекул является вода в стаканчике, а теплоприемник — окружающая атмосфера, которой отдается теплота при испарении воды с головки птички. Компенсацией превращения теплоты в работу служит здесь отдача части теплоты атмосфере. Если птичку и стаканчик с водой закрыть стеклянным колоколом, то через некоторое время, пока образуются насыщенные пары под колоколом и не будет создаваться разность температур, колебания птички прекратятся. После снятия колокола птичка самостоятельно начнет колебаться. При низкой температуре или при повышенной влажности воздуха (например, после дождя) она сильно замедляет свое движение и может остановиться.

«Птичка Хоттабыча», «колесо Минто» и «работающий сам по себе насос П. А. Радченко» превращают теплоту в работу при непременном изменении состояния окружающих тел, т. е. в полном соответствии со вторым началом, а не вопреки ему, как это иногда утверждается*). Громадные запасы внутренней энергии морей и океанов нельзя использовать без привлечения для этих целей других тел, которые при этом изменяют свое состояние. Использование же внутренней энергии этих колоссальных источников с одновременным охлаждением или изменением состояния других тел не противоречит второму началу.

3.5. В случае термически неоднородной равновесной системы принцип адиабатной недостижимости, а следовательно, и голономность могут не иметь

---

*) См.: **Мамонтов М. А.** Оковы Прометея. Тула, 1976.

места. Покажем это на простом примере, приведенном Т. А. Афанасьевой-Эренфест.

Рассмотрим в замкнутой оболочке два идеальных газа с различными теплоемкостями C_1 и C_2 и температурами T_1 и T_2, взятых каждый в количестве одного моля и отделенных друг от друга поршнем, не пропускающим теплоты. Для такой системы

$$\delta Q=\delta Q_1+\delta Q_2=C_1\,\mathrm{d}T_1+p\,\mathrm{d}V_1+C_2\,\mathrm{d}T_2+p\,\mathrm{d}V_2=$$
$$=(C_1+R)\,\mathrm{d}T_1+(C_2+R)\,\mathrm{d}T_2-(R/p)(T_1+T_2)\,\mathrm{d}p, \qquad (1)$$

где p — общее давление системы.

Независимыми параметрами являются T_1, T_2 и p. Легко проверить, что условие полного дифференциала для формулы (1) не выполняется. Следовательно, она неголономна. Этот результат для термически неоднородной системы означает, что энтропия такой системы требует специального определения. Обычно под энтропией термически неоднородной системы понимают сумму энтропий ее термически однородных частей

3.6. По закону Дальтона, давление идеальной газовой смеси равно сумме парциальных давлений отдельных газов: $p=\sum_i p_i$. Поэтому энтропия смеси идеальных газов равна

$$S=\int\frac{\mathrm{d}U+p\,\mathrm{d}V}{T}=\sum_i\int\frac{\mathrm{d}U_i+p_i\,\mathrm{d}V}{T}=\sum_i S_i,$$

что выражает теорему Гиббса для энтропии идеальной газовой смеси.

3.7. Температура T по шкале Кельвина является «абсолютной» в смысле независимости от свойств любого термометрического вещества. Таковым является и отношение $T(t_2)/T(t_1)$ [см. (3.20)], но не разность $T(t_2)-T(t_1)$. Отсюда следует, что равные интервалы ΔT не являются эквивалентными; разность температур, например, между 10^{-3} и 10^{-5} К эквивалентна разности температур между 3 и 300 К. К. п. д. циклов Карно между этими разностями температур будут одинаковыми

3.8. В переменных p, V уравнение адиабаты электронного газа, для которого

$$pV={}^2/_3\,U, \qquad (1)$$

можно найти, пользуясь лишь первым началом: $\delta Q=\mathrm{d}U+p\,\mathrm{d}V=0$, ${}^3/_2\,p\,\mathrm{d}V+{}^3/_2\,V\,\mathrm{d}p+p\,\mathrm{d}V=0$, откуда

$$pV^{5/3}=\mathrm{const}. \qquad (2)$$

Для получения уравнения адиабаты электронного газа в переменных T, V необходимо также и второе начало:

$$\delta Q=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]\mathrm{d}V=0,$$

откуда

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V}=-\frac{(\partial U/\mathrm{d}V)_T+p}{(\partial U/\partial T)_V}.$$

Используя второе начало, находим $\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V}=-\dfrac{T(\partial p/\partial T)_V}{(\partial U/\partial T)_V}$. Из условия (1) получаем $V\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\dfrac{2}{3}\left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, поэтому $\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V}=-\dfrac{2T}{3V}$ и

$$TV^{2/3}=\text{const}. \qquad (3)$$

Из формул (2) и (3) видно, что при адиабатных процессах идеальный электронный газ ведет себя как обычный одноатомный идеальный газ с $\gamma=5/3$.

3.9. $\delta Q=\mathrm{d}U+p\,\mathrm{d}V=C_V\,\mathrm{d}T+[(\partial U/\partial V)_T+p]\,\mathrm{d}V=C_V\,\mathrm{d}T+T(\partial p/\partial T)_V\,\mathrm{d}V$. Но $(\partial p/\partial T)_V=\alpha/\beta$, поэтому

$$\delta Q=C_V\,\mathrm{d}T+(T\alpha/\beta)\,\mathrm{d}V$$

При адиабатном процессе ($\delta Q=0$)

$$\mathrm{d}T=-[T\alpha/(C_V\beta)]\,\mathrm{d}V$$

Отсюда видно, что вода в интервале $0^\circ\,\mathrm{C}<t<4^\circ\,\mathrm{C}$, когда у нее $\alpha<0$, при адиабатном сжатии ($\mathrm{d}V<0$) охлаждается.

3.10. Основное уравнение термодинамики

$$T\,\mathrm{d}S=\mathrm{d}U+p\,\mathrm{d}V \qquad (1)$$

в применении к изотермическому циклу *abcdea* дает

$$T\oint\mathrm{d}S=\oint\mathrm{d}U+\oint p\,\mathrm{d}V.$$

Но $\oint\mathrm{d}S=0$ и $\oint\mathrm{d}U=0$, поэтому $\oint p\,\mathrm{d}V=0$, откуда следует, что площади *abca* и *cdec* одинаковы.

Заметим, что мы использовали основное уравнение равновесной термодинамики для всех состояний (метастабильных и нестабильных), поскольку по условию для них принимается справедливым уравнение Ван-дер-Ваальса. Заметим также, что основное уравнение термодинамики (1) нельзя применять к циклу *abca*, так как при переходе с участка *bc* на прямолинейный участок *ca* в точке *c* происходит необратимый процесс превращения вещества из однофазного в двухфазное состояние и вместо уравнения (1) надо пользоваться основным неравенством термодинамики.

3.11. $S=\int\frac{\mathrm{d}U+p\,\mathrm{d}V}{T}=\int\frac{C_V\,\mathrm{d}T+T(\partial p/\partial T)_V\,\mathrm{d}V}{T}=\int\frac{C_V\,\mathrm{d}T}{T}+\int\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}V$. Из $p=RT/(V-b)-a/V^2$ производная $(\partial p/\partial T)_V=R/(V-b)$, поэтому

$$S=\int\frac{C_V\,\mathrm{d}T}{T}+R\ln(V-b)+S_0.$$

Поскольку C_V слабо зависит от температуры, то $S=C_V\ln T+R\ln(V-b)+S_0$. Для адиабатного процесса $S=\text{const}$, поэтому $T(V-b)^{R/C_V}=\text{const}$ или $\left(p+\frac{a}{V}\right)\times(V-b)^{(C_V+R)/C_V}=\text{const}$

3.12. $C_p-C_V=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-T\frac{(\partial p/\partial T)_V^2}{(\partial p/\partial V)_T}$. Из $p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$ находим: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V-b}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=-\frac{RT}{(V-b)^2}+\frac{2a}{V^3}$.

Таким образом,

$$C_p-C_V=\frac{R}{1-2a(V-b)^2/(RTV^3)}.$$

Для не очень плотного газа, удерживая в этом выражении линейные относительно a и b члены, получаем

$$C_p-C_V=R[1+2a/(RTV)].$$

3.13. Из дифференциального соотношения между термическим и калорическим уравнениями состояния

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p$$

в случае $p=f(V)\,T$ находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0.$$

3.14. Идеальный парамагнетик определяется термическим уравнением состояния

$$J=f\left(\frac{H}{T}\right), \tag{1}$$

где J — намагниченность, H — напряженность внешнего магнитного поля, $f\left(\frac{H}{T}\right)$ — некоторая функция аргумента, удовлетворяющая условию $f(0)=0$.

Дифференциальное соотношение между термическим $A=A(T,\ a)$ и калорическим $U=U(T,\ a)$ уравнениями состояния

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

для магнетика ($A=-H,\ a=J$) имеет вид

$$-T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_J=\left(\frac{\partial U}{\partial J}\right)_T-H. \tag{2}$$

Так как T и J — независимые переменные, то из (1) для идеального парамагнетика находим

$$T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_J=H. \tag{3}$$

Подставляя (3) в (2), получаем $\left(\frac{\partial U}{\partial J}\right)_T=0$.

3.15. Из формул (2.6) и (3.26) находим

$$C_A-C_a=T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A,$$

где A и a — сопряженные величины, так что $\delta W=A\,\mathrm{d}a$.

Работа растяжения $\delta W=-f\,\mathrm{d}l=-ES\,\mathrm{d}l$, где S — площадь сечения стержня; l — его длина; E — напряжение. Отсюда $a=l,\ A=-ES$. Таким образом,

$$C_F-C_\lambda=-TSl\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\lambda\left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_E,$$

где $\lambda=\mathrm{d}l/l$ — деформация.

3.16. $C_A-C_a=T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A$. Для резины $a=l,\ A=-f$, так как $\delta W=-f\,\mathrm{d}l$. Поэтому

$$C_f-C_l=Cl_0\frac{\left[l/l_0-(l_0/l)^2\right]^2}{1+2(l_0/l)^3}.$$

откуда видно, что $C_f - C_l$ не зависит от температуры и $C_f > C_l$. Из уравнения

$$T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a = \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A, \tag{1}$$

связывающего термическое и калорическое уравнения состояния, в данном случае имеем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = -T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l + f = 0,$$

т. е. внутренняя энергия U резины зависит только от температуры.

Из формулы (1) также следует, что внутренняя энергия вещества с термическим уравнением состояния вида $A = T\varphi(a)$ не зависит от a. Из основного уравнения термодинамики

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U - f\,\mathrm{d}l = C_l\,\mathrm{d}T - f\,\mathrm{d}l$$

для резины находим, что при растяжении она нагревается:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = \frac{f}{C_l} > 0,$$

так как $f > 0$ и $C_l > 0$ по определению (как $C_V > 0$ и вообще $C_a > 0$).

3.17. Полагая в формуле

$$C_A - C_a = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A$$

$a = D$ и $A = -E/(4\pi)$, получаем $C_E - C_D = -\dfrac{1}{4\pi}\left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_D \left(\dfrac{\partial D}{\partial T}\right)_E$

Так как $\left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_D = \dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{D}{\varepsilon}\right)_D = -\dfrac{E}{\varepsilon}\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial T}$, $\left(\dfrac{\partial D}{\partial T}\right)_E = E\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial T}$, то $C_E - C_D = \dfrac{TE^2}{4\pi\varepsilon}\left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)^2 > 0$ и, следовательно, $C_E > C_D$.

3.18. Из выражения дифференциала энтропии

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V\,\mathrm{d}T + T(\partial p/\partial T)_V\,\mathrm{d}V}{T}$$

находим

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \text{или} \quad \frac{\partial C_V}{\partial V} = T\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}.$$

Отсюда видно, что если p линейно зависит от температуры T, то $(\partial C_V/\partial V)_T = 0$, т. е. C_V не зависит от объема. Такова C_V идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса, так как в обоих этих случаях давление является линейной функцией температуры. У газа Ван-дер-Ваальса C_p зависит от V.

3.19. В соответствии с действительностью давление воздуха в комнате принимаем равным наружному. Вследствие постоянного давления и расширения воздуха при нагревании значительная его часть при этом выходит из комнаты. В результате оказывается, что внутренняя энергия комнатного воздуха и его энтропия при отоплении комнаты уменьшаются, а внесенное в комнату холодное тело нагревается не за счет энергии комнатного воздуха (которая при этом сама увеличивается), а за счет энергии приходящего в комнату наружного воздуха.

В самом деле, так как энергия, сообщаемая 1 кг воздуха при отоплении комнаты, $u - u_0 = C_V(T - T_0)$, а изменение энтропии этой массы $s - s_0 = C_p \ln(T/T_0)$, то энергия и энтропия, отнесенные к объему воздуха, соответственно равны:

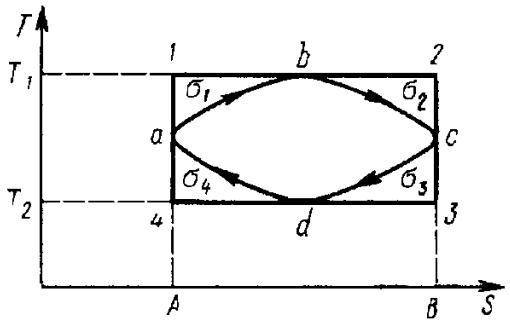

Рис. 55.

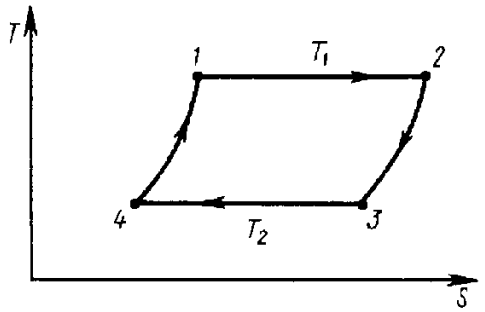

Рис. 56.

$$u_1 = \rho u = C_V \rho T + \rho (u_0 - C_V T_0),$$

$$s_1 = \rho s = C_p \rho \ln T + \rho (s_0 - C_p \ln T_0).$$

Подставляя сюда выражение для плотности воздуха из уравнения состояния $p = \rho RT/M$, получаем:

$$u_1 = \frac{C_V \mu p}{R} + \frac{\mu p (u_0 - C_V T_0)}{RT}, \quad s_1 = \frac{C_p \mu p}{RT} \ln T + \frac{\mu p (s_0 - C_p \ln T_0)}{RT}.$$

Из этих выражений видно, что внутренняя энергия и энтропия воздуха комнаты при его нагревании уменьшаются. Энергия, которая вводится в комнату при отоплении, уходит через поры в стенках наружу. Таким образом, зимой помещения отапливаются для того, чтобы поддерживать в них определенную температуру. При этом используется понижение энтропии, а не увеличение энергии.

3.20. Пусть на энтропийной диаграмме S, T некоторый цикл $abcd$ ограничен предельными изотермами T_1 и T_2 (рис. 55). Его к.п.д.

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = \frac{\oint T\,dS}{\int\limits_{(abc)} T\,dS} = \frac{\text{пл. } abc\,da}{\text{пл. } A\,abc\,BA} = \frac{\text{пл. } 12341 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4}{\text{пл. } A12BA - \sigma_1 - \sigma_2}.$$

Учитывая, что при прибавлении к числителю и знаменателю правильной дроби положительного числа дробь увеличивается, получаем:

$$\eta = \frac{(T_1 - T_2)(S_2 - S_1) - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4}{T_1 (S_2 - S_1) - \sigma_1 - \sigma_2} < \frac{(T_1 - T_2)(S_2 - S_1) - \sigma_1 - \sigma_4}{T_1 (S_2 - S_1)} <$$

$$< \frac{(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)}{T_1 (S_2 - S_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\text{Карно}}.$$

Таким образом, цикл Карно обладает наибольшим к.п.д. по сравнению со всеми другими циклами в тех же температурных пределах.

3.21. На энтропийной диаграмме цикл Стирлинга изображен на рис. 56. По определению,

$$\eta \equiv W/Q_1,$$

$$W = \oint T\,dS = \int\limits_1^2 T\,dS - \int\limits_2^3 T\,dS + \int\limits_3^4 T\,dS + \int\limits_4^1 T\,dS,$$

$$Q_1 = \int\limits_{412} T\,dS = \int\limits_4^1 T\,dS + \int\limits_1^2 T\,dS.$$

Для идеального газа $dS=(C_V/T)dT+(R/V)dV$, поэтому

$$W=T_1R\ln(V_2/V_1)+C_V(T_2-T_1)+T_2R\ln(V_1/V_2)+C_V(T_1-T_2)=$$
$$=R(T_1-T_2)\ln(V_2/V_1),\quad Q_1=C_V(T_1-T_2)+RT_1\ln(V_2/V_1),$$
$$\eta=\frac{R(T_1-T_2)\ln(V_2/V_1)}{RT_1\ln(V_2/V_1)+C_V(T_1-T_2)}=\frac{T_1-T_2}{T_1+C_V(T_1-T_2)/R\ln(V_2/V_1)}.$$

Отсюда видно, что

$$\eta<\frac{T_1-T_2}{T_1}=\eta_{\text{Карно}},$$

т. е. к. п. д. цикла Стирлинга меньше к. п. д. цикла Карно в тех же температурных пределах. Кроме того, в отличие от цикла Карно к. п. д. цикла Стирлинга зависит от природы рабочего вещества.

3.22. Из основного уравнения термодинамики

$$TdS=dU+p\,dV=C_V\,dT+T(\partial p/\partial T)_V\,dV$$

находим, что изменение температуры при адиабатном расширении системы

$$dT=-\frac{T(\partial p/\partial T)_V}{C_V}dV.$$

Поэтому наклон адиабаты на плоскости V, T определяется формулой

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\frac{T(\partial p/\partial T)_V}{C_V},$$

и так как $(\partial p/\partial T)_V=\alpha/\beta$, то $(\partial T/\partial V)_S=-\alpha T/(\beta C_V)$.

Отсюда видно, что при $t>4$ °C наклон адиабаты отрицателен ($\alpha>0$), при $t<4$ °C — положителен ($\alpha<0$) и при $t=4$ °C касательная к адиабате горизонтальна. Таким образом, не существует адиабаты, соединяющей изотермы $t=6$ °C и $t=2$ °C, и, следовательно, указанный в задаче цикл Карно невозможен.

3.23. По определению,

$$\eta=W/Q_1.$$

В цикле Ленуара $W=\oint TdS=\int_1^2 TdS+\int_3^1 TdS$, $Q_1=\int_1^2 TdS$, поэтому

$$\eta=1-\frac{\int_1^3 TdS}{\int_1^2 TdS}.$$

Считая рабочее тело идеальным газом, находим:

$$dS=\frac{C_V}{T}dT+R\frac{dV}{V_2}=\frac{C_p}{T}dT-R\frac{dp}{p},$$

$$\int_1^3 TdS=C_p(T_3-T_1),\quad \int_1^2 TdS=C_V(T_2-T_1);\quad \eta=1-\frac{T_3-T_1}{T_2-T_1}$$

Но $T_1/p_1 = T_2/p_2$, $T_2/T_1 = p_2/p_1 = \delta$, $T_2 p_2^{(1-\gamma)/\gamma} = T_3 p_1^{(1-\gamma)/\gamma}$, $T_3/T_2 = (p_2/p_1)^{(1-\gamma)/\gamma} = \delta^{(1-\gamma)/\gamma}$, $T_3/T_1 = T_3 T_2/(T_2 T_1) = \delta^{1/\gamma}$.

Таким образом, $\eta = 1 - \dfrac{\gamma(\delta^{1/\gamma} - 1)}{\delta - 1}$.

3.24. Работа в двигателях внутреннего сгорания производится не за счет теплоты извне, а за счет внутренней энергии рабочего вещества (горючей смеси). В цикле Отта горючая смесь, вошедшая в цилиндр, адиабатно сжимается (*1—2*); воспламененная искрой, изохорно сгорает (*2—3*); адиабатно расширяется (*3—4*) и выбрасывается в атмосферу (*4—1*).

К. п. д. цикла

$$\eta = W/Q_1,$$

где

$$W = \oint T\,dS = \int_2^3 T\,dS + \int_4^1 T\,dS, \quad Q_1 = \int_{A23B} T\,dS = \int_2^3 T\,dS.$$

Поэтому $\eta = 1 - \int_1^4 T\,dS \Big/ \int_2^3 T\,dS$.

Считая смесь идеальным газом, находим:

$$dS = \frac{C_V}{T}\,dT + R\,\frac{dV}{V}, \quad \int_1^4 T\,dS = C_V(T_4 - T_1),$$

$$\int_2^3 T\,dS = C_V(T_3 - T_2), \quad \eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Выразим η через ε. Из уравнения адиабаты $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ находим $T_3 = T_4(V_4/V_3)^{\gamma-1} = T_4\varepsilon^{\gamma-1}$ и $T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\gamma-1} = T_1\varepsilon^{\gamma-1}$. Таким образом, $\eta = 1 - 1/\varepsilon^{\gamma-1}$. Практически ε находится в интервале от 3,5 до 7 и $\eta \sim 25\%$.

3.25. По определению, $\eta \equiv W/Q_1$. В цикле Дизеля

$$W = \oint T\,dS = \int_2^3 T\,dS + \int_4^1 T\,dS, \quad Q_1 = \int_2^3 T\,dS,$$

поэтому $\eta = 1 - \int_1^4 T\,dS \Big/ \int_2^3 T\,dS$.

Считая рабочее тело идеальным газом, находим:

$$dS = \frac{C_V}{T}\,dT + R\,\frac{dV}{V} = \frac{C_p}{T}\,dT - R\,\frac{dp}{p}, \quad \int_1^4 T\,dS = C_V(T_4 - T_1),$$

$$\int_2^3 T\,dS = C_p(T_3 - T_2), \quad \eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\,\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Но $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$, $T_1/T_2 = (V_2/V_1)^{\gamma-1} = 1/\varepsilon^{\gamma-1}$, $T_2/V_2 = T_3/V_3$, $T_3/T_2 = V_3/V_2 = \rho$, $T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}$, $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$, откуда $\dfrac{T_4}{T_1} = \dfrac{T_3}{T_2}\left(\dfrac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \rho\rho^{\gamma-1} = \rho^\gamma$ и окончательно $\eta = 1 - \dfrac{1}{\gamma\varepsilon^{\gamma-1}}\,\dfrac{\rho^\gamma - 1}{\rho - 1}$.

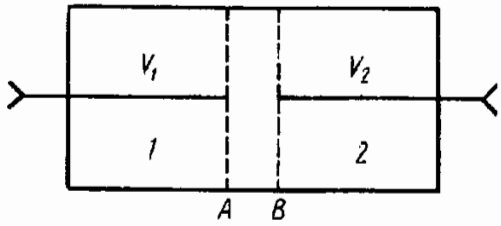

Рис. 57.

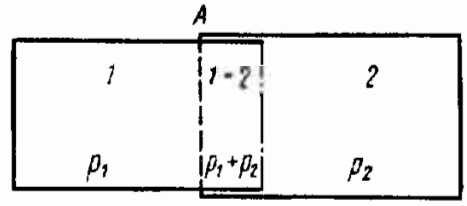

Рис. 58.

3.26. Обратимое смешение и разделение идеальных газов можно, в частности, осуществить применяя полупроницаемые перегородки. При этом возможны двоякого рода устройства. В одних смешивающиеся газы имеют одинаковую температуру, но объемы меньшие, чем объем смеси, поэтому им предоставляется возможность обратимо расширяться до объема смеси и совершать работу, в других — такой возможности газы не имеют и смешение (разделение) осуществляется без совершения работы.

Установка, соответствующая первому случаю, изображена на рис. 57. Газ *1* отделяется от газа *2* в цилиндре посредством двух избирательно проницаемых поршней: *A*, свободно проницаемого для газа *1*, но непроницаемого для газа *2*, и *B*, проницаемого для *1*. Поршень *A* будет перемещаться под давлением газа *2*, а поршень *B* — под давлением газа *1*. Если эти давления газов на поршни уравновешены внешними давлениями на поршни и весь аппарат погружен в большую ванну с температурой *T*, смешение может быть проведено изотермически и обратимо. Путем давления на поршни смесь газов может быть обратимо разделена на составные части.

Работа, совершаемая при расширении газов, очевидно, равна

$$W=\int\limits_{V_1}^{V_1+V_2} p_1\,\mathrm{d}V+\int\limits_{V_2}^{V_1+V_2} p_2\,\mathrm{d}V=\nu_1 RT\ln\frac{V_1+V_2}{V_1}+\nu_2 RT\ln\frac{V_1+V_2}{V_2},$$

где ν_1 и ν_2 — числа молей газов *1* и *2*. При $\nu_1=\nu_2=1$ и $V_1=V_2$ работа $W=2RT\ln 2$.

В установке, соответствующей второму случаю (рис 58), смесь из двух газов занимает объем *V*, создаваемый двумя входящими один в другой цилиндрами с полупроницаемыми стенками, помещенными в термостат.

Левая стенка *A* правого сосуда проницаема только для первого газа, правая стенка левого сосуда — только для второго. Когда сосуды сдвинуты, в них находится смесь обоих газов. При раздвижении сосудов в части *1* давление p_1, в части *1+2* давление p_1+p_2 и в части *2* давление p_2. На левую и правую стенки левого сосуда действует давление p_1. Следовательно, на весь левый сосуд действует сила, равная нулю, и поэтому работа при перемещении сосуда также равна нулю. Количество теплоты $\delta Q=\mathrm{d}U+\delta W$, получаемое при этом от термостата, тоже равно нулю, поскольку внутренняя энергия идеального газа при постоянной температуре не зависит от объема и $\delta W=0$. Смешение газов одинаковой температуры, проведенное подобным образом, также будет обратимым, но при этом объем смеси и объем каждой компоненты смеси до смешения и после смешения один и тот же.

Этот результат о возможности смешения идеальных газов, взятых при одинаковой температуре, обратимым путем без сообщения теплоты и затраты работы приводит к тому, что если каждый газ до смешения занимал объем *V* и обладал энтропией соответственно S_1 и S_2, то после такого обратимого смешения энтропия смеси, занимающей объем *V*, будет S_1+S_2. Таким образом,

энтропия разделимой на первоначальные части смеси идеальных газов равна сумме энтропий этих газов, когда каждый из них в отдельности имеет температуру и объем смеси (теорема Гиббса).

3.27. Изменение энтропии при смешении двух молей одного и того же газа, имеющих температуру T и объем V, найдем, используя выражение для энтропии (3.40).

До смешения энтропия системы

$$S_{\text{I}}=2\left[C_V\ln T+R\ln(V/N)+S^0\right].$$

После удаления перегородки и смешения энтропия системы

$$S_{\text{II}}=2\left\{C_V\ln T+R\ln\left[2V/(2N)\right]+S^0\right\}.$$

Поэтому изменение энтропии при смешении двух порций одного и того же газа с одинаковыми T и p равно нулю: $S_{\text{II}}-S_{\text{I}}=0$. Из выражения для энтропии идеального газа

$$S=\nu\left[C_V\ln T+R\ln(V/N)+S^0\right] \qquad \textbf{(1)}$$

непосредственно следует аддитивность энтропии. Действительно, если в объеме V содержится N частиц, то, представляя этот объем состоящим из двух объемов V_1 и $V_2(V_1+V_2=V)$ с числом частиц соответственно N_1 и $N_2(N_1+N_2=N)$, получаем, что энтропия всего газа равна сумме энтропий его частей:

$$(N/N_0)\left[C_V\ln T+R\ln(V/N)+S^0\right]=(N_1/N_0)\left[C_V\ln T+R\ln(V_1/N_1)+S^0\right]+$$
$$+(N_2/N_0)\left[C_V\ln T+R\ln(V_2/N_2)+S^0\right],$$

поскольку $V/N=V_1/N_1=V_2/N_2$.

Выражение (1) можно представить в виде

$$S=\nu(C_V\ln T+R\ln V+S_0), \qquad \textbf{(2)}$$

где $S_0=S^0-\nu R\ln N=S^{10}-kN\ln N$ зависит от числа N частиц. Забвение этого обстоятельства и привело к ошибке в задаче. В самом деле, энтропия двух молей газа до смешения

$$S_{\text{I}}=2\left(C_V\ln T+R\ln V+S_0\right),$$

а после смешения, когда каждый газ занимает объем $2V$,

$$S_{\text{II}}=2\left(C_V\ln T+R\ln 2V+S'_0\right).$$

Величину S'_0 можно найти из свойства аддитивности энтропии: энтропия всего газа в объеме $2V$ после смешения равна сумме энтропий двух частей по молю газа в каждой:

$$2\left(C_V\ln T+R\ln 2V+S'_0\right)=2\left(C_V\ln T+R\ln V+S_0\right),$$

откуда

$$S'_0=-R\ln 2+S_0,$$

$$S_{\text{II}}=2\left(C_V\ln T+R\ln 2V+S_0\right)-2R\ln 2,\quad S_{\text{II}}-S_{\text{I}}=0.$$

Конфигурационная часть энтропии газа из N частиц равна $kN\ln(V/N)$, а не $kN\ln V+\text{const}$, как это ошибочно принимается в условии задачи.

Таким образом, если в выражении (2) в противоречии с действительностью величину S_0 считать не зависящей от числа N частиц, то удаление перегородки приводит к увеличению энтропии $\Delta S=kN\ln 2$ не только для разных газов, но также и для одинаковых газов, хотя термодинамическое состояние в последнем

случае не изменяется. На самом же деле здесь имеет место не парадокс, а паралогизм — недоразумение, которое устраняется, если пользоваться правильным выражением (1) для энтропии. Действительный смысл парадокса Гиббса состоит в скачкообразном изменении энтропии ΔS при переходе от смеси, разделимой на первоначальные части сколь угодно близких по своим свойствам газов, к смеси одинаковых газов. Этот скачок ΔS существует объективно, поэтому его нельзя устранить*).

3.28. В задаче 3.26 показано, что возможно смешение (разделение) идеальных газов одинаковой температуры обратимым путем без сообщения теплоты и затраты работы. Это приводит к *теореме Гиббса об энтропии газовой смеси: энтропия разделимой на первоначальные части смеси идеальных газов равна сумме энтропий составляющих газов, каждый из которых имеет в отдельности температуру и объем смеси.*

В случае тождественных газов сдвигание сосудов с такими газами приводит не к смешению, а к сжатию газа, что при наличии термостата связано с отдачей теплоты ΔQ и, следовательно, с уменьшением энтропии на $\Delta Q/T$. Таким образом, для тождественных газов теорема Гиббса не справедлива. Вследствие этого изменение энтропии при смешении двух идентичных газов нельзя получить в предельном случае смешения двух различных газов, поскольку при рассмотрении различных газов используется теорема Гиббса, не имеющая места в предельном случае. Для тождественных газов энтропии «смеси» после обратимого смешения равна не сумме энтропий смешивающихся частей, вычисленных в предположении, что каждая часть занимает объем V, а сумме этих энтропий без величины

$$\frac{|\Delta Q|}{T}=\frac{W}{T}=\frac{2\nu RT\ln(2V/V)}{T}=2\nu R\ln 2,$$

где ν — число молей в каждой части газа до смешения, когда объем каждой части равен V и обеих частей $2V$.

3.29. Конфигурационная часть энтропии идеального газа из N частиц в объеме V равна

$$S=kN\ln(V/N).$$

Поэтому энтропия газов A и B до смешения

$$S_{\mathrm{I}}=k\sum_{i=1}^{2}N_i\ln(V/N_i),$$

а после их смешения

$$S_{\mathrm{II}}=k(N_1+N_2)\ln\left[2V/(N_1+N_2)\right] \qquad (1)$$

Изменение энтропии системы в результате необратимого процесса изотермической диффузии

$$\Delta S=S_{\mathrm{II}}-S_{\mathrm{I}}=k\sum_{i=1}^{2}N_i\ln\frac{N_i}{N_1+N_2}+k(N_1+N_2)\ln 2. \qquad (2)$$

Это изменение энтропии называется *эффектом Гей-Люссака*. Нетрудно установить, что при заданном общем числе $N_1+N_2=2N$ частиц системы выражение для ΔS имеет минимум при $N_1=N_2=N$. Это минимальное значение ΔS равно нулю. При изменении N_1 от 0 до $2N$ величина ΔS изменяется в интервале

---

*) См.: **Базаров И. П.** Методологические проблемы статистической физики и термодинамики. М., 1979.

$$0 \leqslant \Delta S \leqslant 2kN \ln 2. \qquad (3)$$

Это соотношение указывает на пределы изменения энтропии в процессе Гей-Люссака при непрерывном изменении давлений p_1 и p_2 смешивающихся порций одного и того же газа с заданным общим числом частиц $2N$ и, как совершенно очевидно, никакого отношения к парадоксу Гиббса не имеет.

Обе порции газа в данном примере состоят из одних и тех же частиц, но отличаются друг от друга внутренним параметром — давлением p. При всех значениях параметра близости порций газа

$$\eta = \frac{|p_2 - p_1|}{p_1 + p_2},$$

изменяющегося от 0 до 1, смеси этих порций неразделимы и, следовательно, случай с $\eta = 0$ не обладает физической особенностью по сравнению с любыми другими случаями со сколь угодно малым значением η

3.30. Газы A и B представляют собой однородные смеси из частиц C и D различных газов: газ A содержит $N_1 = Nx_1$ частиц газа C и $N'_1 = Nx_2$ частиц газа D, а газ $B - N_2 = Ny_1$ частиц C и $N'_2 = Ny_2$ частиц $D (x_1 + x_2 = y_1 + y_2 = 1)$. В качестве непрерывного параметра, характеризующего степень близости таких смесей, выберем величину $\eta = |x_1 - y_1| = |x_2 - y_2|$. При $\eta = 0$ $(x_1 = y_1, x_2 = y_2)$ обе смеси A и B абсолютно одинаковы, а при $\eta = 1$ $(x_1 y_1 = x_2 y_2 = 0)$ мы имеем дело с двумя предельно различимыми газами C и D. До удаления перегородки между газами A и B энтропия системы по теореме Гиббса равна сумме энтропий, отдельно занимающих объем V четырех порций чистых газов из N_1, N'_1, N_2, N'_2 частиц соответственно. После удаления перегородки энтропия системы равна сумме энтропий газов C и D, когда каждый из них занимает объем $2V$, т. е. сумме энтропии S_{II}, вычисленной по формуле (1) предыдущей задачи, всего газа сорта C из $N_1 + N_2$ частиц (получающегося в результате изотермического необратимого процесса диффузии частиц сорта C при различной начальной концентрации их в газах A и B) и энтропии S'_{II} всего сорта D из $N'_1 + N'_2$ частиц (получающегося в результате изотермического необратимого процесса диффузии частиц этого сорта). Изменение энтропии газа C при изотермической диффузии его частей, согласно формуле (2) предыдущей задачи, равно

$$\Delta S^0 = k \sum_{i=1}^{2} N_i \ln [N_i/(N_1 + N_2)] + k(N_1 + N_2) \ln 2,$$

а изменение энтропии при изотермической диффузии порций газа D

$$\Delta S' = k \sum_{i=1}^{2} N'_i \ln [N'_i/(N'_1 + N'_2)] + k(N'_1 + N'_2) \ln 2.$$

Согласно формуле (3) предыдущей задачи, ΔS^0 и $\Delta S'$ изменяются в интервалах

$$0 \leqslant \Delta S^0 \leqslant k(N_1 + N_2) \ln 2, \quad 0 \leqslant \Delta S' \leqslant k(N'_1 + N'_2) \ln 2,$$

поэтому увеличение энтропии $\Delta S = \Delta S^0 + \Delta S'$ всей системы, образовавшейся после диффузии смесей A и B, изменяется в зависимости от η (или числа частиц каждого сорта) в интервале

$$0 \leqslant \Delta S \leqslant 2kN \ln 2, \qquad (1)$$

поскольку $N_1 + N_2 + N'_1 + N'_2 = 2N$.

Выражение (1) совпадает с формулой (3) предыдущей задачи. Как и в предыдущей задаче, интервал изменения энтропии (1) при смешении газов A и B обус-

ловлен процессом Гей-Люссака каждого сорта частиц C и D при изменении их концентраций в смесях A и B, и поэтому выражение (1), подобно (3) предыдущей задачи, к парадоксу Гиббса отношения не имеет. Это видно также из того, что смесь газов A и B, как и в случае смеси двух порций одного и того же газа, невозможно разделить ни при их тождественности ($N_1 - N_2 = 0$, $N'_1 - N'_2 = 0$), ни при их различии ($N_1 - N_2 \neq 0$, $N'_1 - N'_2 \neq 0$). Поэтому теорема Гиббса к газам A и B неприменима и энтропию смеси этих газов нельзя вычислять по теореме Гиббса для смеси разных газов A и B.

На основе результата (1) для интервала изменения ΔS при смешении газов A и B некоторые авторы приходят к выводу об отсутствии парадокса Гиббса и считают, что при непрерывном изменении параметра различия газов изменение энтропии ΔS при диффузии газов изменяется непрерывно.

Этот вывод, однако, неправилен, поскольку, как показано выше, результат (1), подобно (3) предыдущей задачи, обусловлен процессом Гей-Люссака (смешения двух порций одного и того же газа разной концентрации) и не имеет отношения к парадоксу Гиббса. В рассматриваемом случае смеси газов A и B, как и в случае смеси двух порций одного и того же газа, отсутствует само физическое основание парадокса Гиббса — особенность неразделимости смеси газов A и B только при их тождественности (когда параметр различия $\eta = 0$), поскольку ее нельзя разделить и при сколь угодно малом различии газов A и B.

Проведенное рассмотрение смешения газов приводит к установлению существования двух совершенно различных видов изотермического смешения идеальных газов. К первому виду относится такое смешение двух порций по N частиц, при котором изменение энтропии совершенно не зависит от различия газов (теорема Гиббса) и равно

$$\Delta S = 2kN \ln 2. \tag{2}$$

Получаемую при этом смесь можно разделить (с помощью полупроницаемых перегородок или внешних полей) на порции смешиваемых газов.

При втором виде смешения порций газов получаемую смесь принципиально нельзя разделить на смешиваемые порции. В отличие от первого вида смешения во втором виде изменение энтропии при смешении (*энтропия смешения*) зависит от степени различия свойств смешиваемых газов, изменяясь в интервале (1). Второй вид смешения был известен значительно раньше, чем первый. Он имеет место в процессе адиабатного расширения газа (смесей газов) в область с тем же газом (смесью тех же газов) меньшего давления, но одинаковой с ним температурой (процесс Гей-Люссака). Получаемую при этом смесь невозможно разделить на первоначальные порции, а энтропия ΔS смешения непрерывно изменяется в интервале (1).

Нетрудно найти закон изменения ΔS с изменением параметра различия порций газов. Пусть в объеме V содержится N_1 частиц газа, а в другом объеме той же величины $2N - N_1$ частиц того же газа. Энтропия системы, очевидно,

$$S_{\mathrm{I}} = N_1 \ln (V/N_1) + (2N - N_1) \ln [V/(2N - N)],$$

а после удаления перегородки между сосудами энтропии системы

$$S_{\mathrm{II}} = 2N \ln [2V/(2N)] = 2N \ln (V/N).$$

Таким образом, энтропия смешения газов (эффект Гей-Люссака)

$$\Delta S = S_{\mathrm{II}} - S_{\mathrm{I}} = 2kN \{\ln [2 - N_1/N] - N_1/(2N) \ln [2N/N_1 - 1]\}.$$

Вводя в качестве непрерывного параметра различия смешиваемых порций газов изменяющуюся от 0 до 1 величину

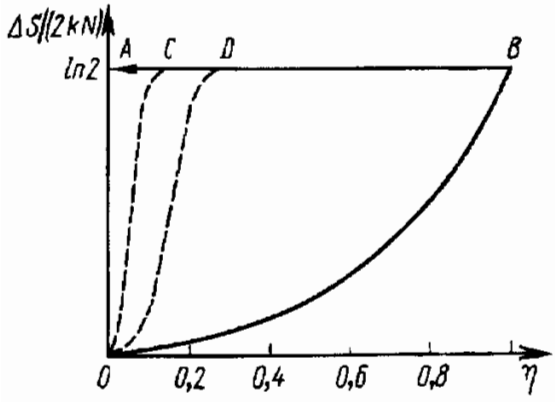

Рис. 59.

$\eta = \frac{|p_2 - p_1|}{p_1 + p_2}$, получаем

$$\Delta S = 2kN\{\ln(1+\eta) - (1-\eta)/2\ln[(1+\eta)/(1-\eta)]\}. \quad (3)$$

Совершенно очевидно, что непрерывное изменение энтропии смешения (3) при непрерывном изменении степени различия смешиваемых газов в процессе Гей-Люссака (т. е. при смешении второго вида) не противоречит неизменности величины (2) при изменении степени различия газов в процессе изотермического смешения первого вида. Результат (3) не имеет отношения к выводу (2), так как он относится к другому виду смешения. Поэтому нельзя утверждать, что, выбрав непрерывный параметр при смешении газов в процессе Гей-Люссака и получив формулу (3), мы исправили формулу (2) и устранили особенность смешения, определяемую этой формулой, окончательно решив парадокс Гиббса, т. е. доказав его отсутствие.

Из изложенного видно, что в общем случае изотермического смешения идеальных газов кривая зависимости энтропии смешения ΔS от параметра различия смешиваемых газов состоит из двух ветвей. Одна из них BA [см. (2)] соответствует смешению первого вида, а другая OB [см. (3)] — смешению второго вида (рис. 59).

Изотермическое смешение порций одного и того же газа принадлежит к множеству смешений второго вида (смешение Гей-Люссака), а не первого (смешение Гиббса). Поэтому смешение тождественных газов нельзя рассматривать как предельный случай смешения двух различных (разделимых из смеси) газов. Это явление называется *парадоксом Гиббса: при переходе от смеси сколь угодно близких по своим свойствам (и разделимых из смеси) газов к смеси одинаковых порций тождественных газов энтропия смешения ΔS испытывает скачок* [см. (2)]. Математическим и физическим обоснованием парадокса Гиббса является отличие атомов смешиваемых газов. Смешение тождественных газов принадлежит к множеству смешений неразделимых газов, а не к множеству смешений сколь угодно близких и разделимых газов. Вследствие этого оно физически выделено, обладает своеобразной особенностью по сравнению со смешением сколь угодно близких разделимых газов.

Существование смешения Гей-Люссака и непрерывное изменение энтропии смешения ΔS в этом случае ни в коей мере не исключают смешения Гиббса и никакого отношения к парадоксу Гиббса не имеют. Таково разъяснение (или решение) парадокса Гиббса.

Возникает вопрос: насколько легко экспериментально обнаружить теоретически установленный Гиббсом парадокс?

Для ответа на этот вопрос рассмотрим пример из механики. Как известно, неограниченно долгое прямолинейное и равномерное движение тела возможно только в идеализированных условиях полного отсутствия какого-либо действия других тел на движущееся тело. Практически влияние других тел (трение, сопротивление и т. д.), устраняемое лишь с какой-то степенью точности, не означает ограниченности традиционного подхода к закону инерции и тем более его отсутствия. Учет этого внешнего влияния приводит только к изменению движения тела, но не к изменению закона инерции.

Аналогично, вывод о скачке ΔS при переходе от смешения газов из одинаковых атомов к смешению газов с отличающимися по какому-то признаку

атомами (парадокс Гиббса) имеет место в идеализированных условиях разделения смеси при сколь угодно малой разнице параметра различия атомов.

То, что практически «опознающее устройство» будет делать ошибки при разделении смеси из близких по своим свойствам атомов и не полностью отделять их друг от друга, ни в коей мере не означает недостаточности традиционного подхода к парадоксу Гиббса и тем более его отсутствия. При учете ошибок опознающего устройства при разделении трудно различимых компонент особенность смешения тождественных газов исчезает (устройство полностью не разделяет и близкие по свойствам атомы!). Это приводит к непрерывному изменению ΔS в зависимости от степени различия атомов, но не к отсутствию парадокса Гиббса, имеющему место (как и закон инерции) в предельном случае отсутствия ошибок опознающего устройства (отсутствия влияния внешних тел на движущееся тело).

Величина ΔS, определяемая при учете ошибок опознающего устройства, зависит не только от степени различия атомов, но и от природы самого устройства. Таким образом, экспериментальное обнаружение парадокса Гиббса связано с некоторой трудностью, так как он проявляется при работе с предельно точным определяющим устройством (подобно тому, как экспериментальное обнаружение неограниченно долгого прямолинейного и равномерного движения тела связано с затруднением полного устранения влияния на это движение других тел)*).

Непрерывное поведение ΔS с учетом ошибок опознающего устройства выражается через интеграл ошибок**). Более точному устройству (с меньшей дисперсией σ) соответствует пунктирная кривая OC (отсюда видно, что парадокс Гиббса обнаруживается при работе с предельно точным прибором). Эта кривая не имеет ничего общего с кривой OB, соответствующей смешению Гей-Люссака, при котором невозможно разделение смеси даже в идеальном случае опознающего устройства.

3.31. Изменение энтропии при диффузии двух разных газов в количестве ν_1 и ν_2 молей, занимающих соответственно объемы V_1 и V_2 и имеющих одинаковую температуру, согласно формуле (3.41), равно

$$S_{II}-S_I=\nu_1 R\ln\left[(V_1+V_2)/V_1\right]+\nu_2 R\ln\left[(V_1+V_2)/V_2\right].$$

В нашем случае $V_1=V_2=3$ м^3, $\nu_1=\nu_2=\nu=300/1,12$ (поскольку при 2020 ГПа и 0° С объем моля равен $1{,}12\cdot10^{-2}$ м^3), поэтому

$$S_{II}-S_I=2\nu R\ln 2=2\cdot300/1{,}12\cdot2\ln2\approx2891 \text{ Дж/К}.$$

3.32. Энтропия ν молей идеального газа в объеме V при температуре T

$$S=\nu\left[C_V\ln T+R\ln(V/\nu)+S_0\right],$$

где S_0 — не зависящая от ν постоянная величина для данного газа.

Так как $V/\nu=RT/p$, то

$$S=\nu(C_p\ln T-R\ln p+S'_0)\quad(S'_0=S_0+R\ln R).$$

1. Энтропии системы до и после смешения равны

$$S_I=\nu(C_p\ln T_1-R\ln p+S'_0)+\nu(C_p\ln T_2-R\ln p+S'_0)=\nu(C_p\ln T_1T_2-2R\ln p+2S'_0),$$

$$S_{II}=2\nu(C_p\ln T-R\ln p+S'_0),$$

где $T=(T_1+T_2)/2$.

---

*) Согласно термодинамике, невозможность практического осуществления того или иного мысленного эксперимента не уменьшает его доказательной силы, если только оно не противоречит началам термодинамики.

) См.: **Варшавский Ю. С., Шейнин А. Б. ДАН СССР. 1963. **148**. С. 1099.

Поэтому изменение энтропии в результате смешения

$$\Delta S = S_{II} - S_I = \nu C_p (T_1 + T_2)^2 / (4T_1 T_2).$$

Так как $(T_1 + T_2)^2 \geqslant 4T_1 T_2$, то $\Delta S \geqslant 0$.

При фиксированной температуре одной порции газа (например, $T_1 = \text{const}$), изменении температуры T_2 второй порции (в предположении, что идеальный газ существует при любых температурах) ΔS изменяется в интервале

$$0 \leqslant \Delta S \leqslant \infty.$$

Нулевое значение ΔS имеет при $T_1 = T_2$, когда после снятия перегородки между газами в системе не происходит термодинамического процесса. Неограниченное значение ΔS приобретает при $T_1 = 0$ К и $T_2 = \infty$.

2. До и после смешения газов энтропии системы равны

$$S_I = \nu (C_p \ln T - R \ln p_1 + S'_0) + \nu (C_p \ln T - R \ln p_2 + S'_0) =$$

$$= \nu (2C_p \ln T - R \ln p_1 p_2 + 2S'_0).$$

$$S_{II} = 2\nu (C_p \ln T - R \ln p + S'_0),$$

где $p = 2p_1 p_2 / (p_1 + p_2)$, что следует из уравнений $V_1 = \nu RT / p_1$, $V_2 = \nu RT / p_2$ и $V_1 + V_2 = \nu RT (1/p_1 + 1/p_2) = 2\nu RT / p$. Поэтому

$$\Delta S = S_{II} - S_I = \nu R \ln [(p_1 + p_2)^2 / (4p_1 p_2)].$$

Наименьшее (нулевое) значение ΔS имеет при $p_1 = p_2$, когда после снятия разделяющей газы перегородки в системе никакого термодинамического процесса не происходит.

3.33. Пусть в одном из двух равных объемов V находится N атомов идеального газа A, а в другом — столько же атомов газа B. Температуры газов одинаковы.

До смешения внутренняя энергия системы

$$U_I = NC_{V_1} T + U_{01} + NC_{V_2} T + U_{02}.$$

После смешения каждый из газов занимает объем $2V$ при неизменной температуре T, поэтому

$$U_{II} = NC_{V_1} T + U_{01} + NC_{V_2} T + U_{02}$$

и изменение внутренней энергии при изотермическом перемешивании газов $\Delta U = U_{II} - U_I = 0$. Такой результат будет как в случае разных, так и в случае одинаковых газов, т. е. никакого скачка ΔU при переходе от смеси разных газов к смеси идентичных газов не испытывает.

Аналогично, энтальпия $H = U + pV$ системы до смешения $H_I = U_I + 2pV$, а после смешения $H_{II} = U_{II} + p_1 2V + p_1 2V = U_{II} + 2pV$, поскольку $p_1 = p/2$.

Изменение энтальпии при смешении идеальных газов $\Delta H = H_{II} - H_I = 0$ независимо от свойств смешиваемых газов. Таким образом, никакого аналога парадокса Гиббса аддитивные функции состояния идеального газа U и H не обнаруживают.

3.34. Представим себе два одинаковых объема V, разделенных теплопроницаемой перегородкой и заполненных газами A и B из N частиц каждый. Плотность числа частиц газа A до и после смешения равна $n_1 = N/V$, $n_2 = N/(2V)$. Таким образом, в результате смешения плотность газа A уменьшилась:

$$\Delta n_1 = n_2 - n_1 = -n_1/2, \qquad \textbf{(1)}$$

причем это уменьшение не зависит от природы и концентрации другого газа, если только газы A и B различны по какому-либо параметру и после смешения разделимы на первоначальные порции.

С другой стороны, если оба объема заполнены одним и тем же газом, плотность газа A после удаления перегородки сохранится: $n_2^0 = 2N/(2V) = n_1$. Изменение плотности газа в результате смешения равно нулю: $\Delta n_1^0 = n_2^0 - n_1 = 0$. Отсюда видно, что смешение двух порций одного и того же газа нельзя рассматривать по формуле (1) как предельный случай смешения двух различных газов. Это пример диалектического перехода количества в качество, когда при достижении количественного равенства свойств обоих газов происходит скачкообразный переход от одного качества (смесь с измененной плотностью газов) к другому качеству (смесь с сохранившейся плотностью газов).

Этот переход настолько очевиден, что не представляется в какой-то степени необычным. Однако он приводит к следствиям, которые кажутся парадоксальными.

Скачок изменения плотности газа при переходе от его смешения со сколь угодно близким по своим свойствам газом к смешению с одинаковым газом $\Delta n = \Delta n_1^0 - \Delta n_1 = n_1/2$ обусловлен тем, что только в предельном случае смешения одинаковых газов плотность газа A не изменяется и в два раза больше, чем после смешения его со сколь угодно близким газом*). Этот эффект возникает при отличии одного газа от сколь угодно близкого другого**), не связан с корпускулярно-волновым характером движения частиц, понятен по своему происхождению и его необходимо учитывать при определении изменения тех или иных термодинамических функций газа при переходе от смешения разных газов к смешению одинаковых газов.

Ясно также, что скачкообразное изменение плотности Δn не связано с дискретностью различия атомов смешиваемых газов и возникает как при непрерывном, так и при дискретном отличии газов друг от друга.

Заметим, что помимо подобного вида смешения возможно также смешение термодинамически различных газов, при котором изменение плотности газа A зависит от плотности газа B. Действительно, пусть в объемах V находятся газы из одних и тех же атомов при различных давлениях (или смеси газов C и D различных концентраций) и пусть термодинамическое различие этих газов определяется параметром η (например, относительной разностью давлений). Тогда плотности газа A до и после смешения соответственно равны $n_1 = N/V$ и $n_2 = (N+N')/(2V)$, где N' — число атомов газа B.

Изменение плотности газа A в результате смешения

$$\Delta n_1 = n_2 - n_1 = (N' - N)/(2V). \tag{2}$$

Оно непрерывно зависит от параметра термодинамического различия газов A и B ($\eta \sim N' - N$), не обнаруживая скачка при переходе от смешения

---

*) Рассматриваемый скачок изменения плотности газа при переходе от его смешения со сколь угодно близким по своим свойствам газом к смешению с одинаковым газом аналогичен известному скачку теплоемкости, коэффициента расширения и сжимаемости в точке фазового перехода второго рода при непрерывном изменении параметра порядка.

**) Смешение одинаковых газов, таким образом, физически выделено по сравнению со смешением любых газов. Если учитывать, что экспериментально трудно различить близкие газы друг от друга, то, очевидно, рассматриваемого скачка плотности газа не будет. Но это ни в коей мере не устраняет тех следствий теории, которые получаются в идеальном случае полной возможности установления различия сколь угодно близких газов (скачок плотности газа, парадокс Эйнштейна, парадокс Гиббса и др.).

термодинамически разных газов ($N' \neq N$) к смешению тождественных газов ($N' = N$).

Такой второй вид смешения газов имеет место тогда, когда газы A и B после смешения нельзя разделить (полностью или частично) на первоначальные порции. При этом непрерывном по плотности смешении газов не испытывают скачков и другие термодинамические функции газа.

Совершенно очевидно, что существование смешения второго вида не исключает описанного выше смешения первого вида и что их нельзя путать.

Рассмотрим теперь парадокс Гиббса в случае слабо вырожденного газа, используя приведенное в условии задачи выражение его энтропии. Энтропия газов A и B с массами атомов m_1 и m_2 до смешения

$$S_{\mathrm{I}} = 2kN\left[\ln\frac{V}{N} - \frac{\delta}{64}\frac{Nh^3}{V(\pi kT)^{3/2}}\left(\frac{1}{m_1^{3/2}} + \frac{1}{m_2^{3/2}}\right)\right], \tag{3}$$

а после их изотермического смешения

$$S_{\mathrm{II}} = 2kN\left[\ln\frac{2V}{N} + \frac{\delta}{128}\frac{Nh^3}{V(\pi kT)^{3/2}}\left(\frac{1}{m_1^{3/2}} + \frac{1}{m_2^{3/2}}\right)\right]. \tag{4}$$

При изотермическом смешении сколь угодно близких газов ($m_2 \approx m_1 = m$)

$$S'_{\mathrm{II}} = 2kN\left[\ln\frac{2V}{N} + \frac{\delta}{64}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right], \tag{5}$$

$$\Delta S' = S'_{\mathrm{II}} - S_{\mathrm{I}} = 2kN\left[\ln 2 - \frac{\delta}{64}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right].$$

С другой стороны, согласно термодинамике, энтропия двух одинаковых порций одного и того же газа ($m_2 = m_1 = m$)

$$S^0_{11} = 2kN\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{\delta}{32}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right]. \tag{6}$$

что не совпадает с результатом (5). Это означает, что непосредственно переходить к пределу $m_2 = m_1 = m$ в формуле (4) нельзя, поскольку она не учитывает происходящего при таком предельном переходе скачка плотности газов.

Для того чтобы с помощью формулы (4) найти энтропию системы в предельном случае смешения тождественных газов, надо в ней, согласно вышеизложенному, при переходе к пределу $m_2 = m_1 = m$ заменить плотность N/V на $2N/V$. Тогда

$$S^0_{\mathrm{II}} = \lim_{\left|\substack{m_2 = m_1 = m \\ N/V \to 2N/V}\right|} S_{\mathrm{II}} = 2kN\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{\delta}{32}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right]$$

Поэтому изменение энтропии при смешении тождественных газов

$$\Delta S^0 = S^0_{\mathrm{II}} - S_{\mathrm{I}} = 0,$$

а при переходе от смеси сколь угодно близких газов к смеси тождественных вырожденных газов величина изменения энтропии скачком увеличивается на

$$\Delta S = \Delta S' - \Delta S^0 = 2kN\left[\ln 2 - \frac{\delta}{64}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right], \tag{7}$$

что составляет парадокс Гиббса для слабо вырожденного идеального газа. В классическом случае ($h \to 0$) скачок величины не зависит от природы газа:

$$\Delta S = 2kN \ln 2. \quad (8)$$

Таким образом, парадокс Гиббса имеет место как в квантовом, так и в классическом случаях, причем в квантовой области изменение энтропии при смешении газов зависит от их природы, а в классическом пределе эта зависимость исчезает.

Как отмечалось в § 16, в литературе известна точка зрения на парадокс Гиббса, согласно которой решение этого парадокса связывается с дискретным различием смешиваемых газов. Парадокс Гиббса сводится к скачку в поведении ΔS при непрерывном сближении параметров различия газов. Но в реальном физическом мире различие между газами определяется отличием друг от друга их атомов, каким-либо дискретным квантовым числом (зарядом, числом нуклонов и т. д.), которое по самому смыслу понятия дискретности не может изменяться непрерывно. Предполагая непрерывное изменение различий между газами, мы вступаем в противоречие с законами физики и в результате приходим к парадоксу Гиббса: «Если перейти к предельному случаю смеси тождественных молекул, то формула (8) не изменяется. Это нелепо, так как при удалении перегородки между газами, состоящими из совершенно одинаковых молекул, не может быть и речи ни о каком процессе диффузии. Следовательно, *предельный переход здесь недопустим*. Он противоречит атомизму вещества и тому факту, что между различными видами атомов (например, атомами H и He) нет никакого непрерывного перехода»*). Таким образом, согласно этой точке зрения, значение S_{II}^0 для энтропии после смешения тождественных газов нельзя получить из формулы (4) потому, что незаконен предельный переход $m_2 \to m_1$, поскольку m изменяется дискретно.

В квантовом случае ΔS зависит от величины различия газов (разность масс их атомов) и поэтому можно указать на «незаконный» шаг при переходе к смешению тождественных газов. В классическом случае в выражение для ΔS не входит какая-либо величина, характеризующая различие газов. Это, очевидно, означает, что величина скачка ΔS не зависит от того, как изменяется параметр различия газов — прерывно или непрерывно. Однако сторонники излагаемой точки зрения в этом случае утверждают, что будто бы сами макроскопические законы термодинамики отражают дискретную структуру микроскопического мира, так что непрерывный переход к тождественным газам противоречит термодинамике**). Выше мы показали, как из формулы (4) получить энтропию S_{II}^0 после смешения тождественных газов; для этого нужно в выражении (4) при подстановке $m_2 = m_1 = m$ заменить N/V на $2N/V$, т. е. учесть происходящий при переходе к тождественным газам скачок плотности газа A. Без учета этого скачка плотности газа формулу (4) применять к смешению тождественных газов нельзя. Однако сторонники точки зрения дискретности различия газов эту невозможность применения формулы (4) перекладывают на незаконность непрерывного перехода к пределу $m_2 = m_1$, поскольку в природе нельзя добиться сколь угодно близких газов.

Конечно, при дискретном изменении параметра близости смешиваемых квантовых газов скачком изменяется и энтропия смешения и происходит скачок ΔS_g при переходе от смешения предельно близких газов к смешению тождественных газов. Однако учет дискретности различия смешиваемых газов, во-первых, не позволяет получить из выражения (4) для энтропии S_{II} после смешения

---

*) **Зоммерфельд А.** Термодинамика и статистическая физика. М., 1955.
) См.: **Кубо Р. Статистическая механика. М., 1967. С. 209.

разных газов энтропию S_{II}^0 после смешения тождественных газов и, во-вторых, скачок энтропии ΔS_g — это не тот скачок, который выражает парадокс Гиббса. В самом деле, определяя по формулам (3) и (4) энтропию смешения ΔS^n предельно близких газов ($m_1 = m$, $m_2 = 2m$) и используя выражение для энтропии смешения тождественных газов $\Delta S^0 = 0$, находим, что скачок энтропии смешения $\Delta S_g = \Delta S^n - \Delta S^0$ равен

$$\Delta S_g = 2kN\left[\ln 2 - \frac{\delta}{128}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\left(1 + 2^{3/2}\right)\right].$$

Отсюда видно, что скачок энтропии смешения ΔS_g, обусловленный дискретностью различия смешиваемых квантовых газов, не совпадает со скачком энтропии смешения (7), возникающим при непрерывном сближении параметров различия газов и выражающим парадокс Гиббса. Приведенное рассмотрение показывает, что парадокс Гиббса не связан с дискретностью различия смешиваемых газов, а обусловлен скачком плотности газа при переходе от смешения сколь угодно близких газов к смешению тождественных газов. Дискретность различия смешиваемых газов не играет роли в происхождении парадокса Гиббса, и существование этого парадокса ни в коей степени не отражает дискретной природы микроскопического мира и не затрагивает справедливости термодинамики. Поэтому при решении парадокса Гиббса рассматривается идеализированный случай достижения сколь угодно малого различия между газами

Перейдем к парадоксу Эйнштейна. В своей первой работе по квантовой теории идеального газа Эйнштейн обратил внимание на парадокс, к которому приводит эта теория Он состоит в том, что смесь вырожденных газов из N_1 атомов с массой m_1 и N_2 атомов с массой m_2 (как угодно мало отличающейся от m_1) при данной температуре имеет иное давление, чем простой газ с числом атомов $N_1 + N_2$, обладающий практически той же массой атомов и находящийся в том же объеме.

В этой работе Эйнштейн писал, что ему не удалось разъяснить этот парадокс. Однако в следующем сообщении по квантовой теории идеального газа он отметил, что упомянутый парадокс обусловлен волновыми свойствами микрочастиц. Как известно, интерференция волн происходит только при условии полной тождественности этих волн и скорости их распространения. Волны де Бройля удовлетворяют этому условию только в том случае, если они принадлежат атомам тождественной массы и одинаковой скорости. Таким образом, интерференционное взаимодействие наблюдается только между тождественными атомами и исчезает даже при очень малом отличии природы смешиваемых газов. В этом коренится, по Эйнштейну, физическая причина обнаруженного парадокса. Впоследствии *И. Е. Тамм* использовал ту же идею интерференции волн де Бройля для разъяснения парадокса Гиббса. А несколько позднее *Э. Шредингер* в книге «Статистическая термодинамика» писал, что всегда считалось, что парадокс Гиббса таит в себе глубокий смысл, однако то, что он оказывается тесно связанным с чем-то чрезвычайно важным и совершенно новым, едва ли можно было предвидеть.

В действительности же, как мы увидим, непосредственной физической причиной парадокса Эйнштейна, как и парадокса Гиббса, является не волновая природа микрочастиц, а скачок изменения плотности газа при переходе от его смешения со сколь угодно близким газом к смешению с тождественным газом, происходящий при смешении как квантовых, так и классических идеальных газов. Правда, парадокс Эйнштейна существует только в квантовом случае, и это, казалось бы, позволяет связывать его с волновым характером движения

частиц. Однако и в квантовом случае без учета скачка плотности газа при переходе к смешению тождественных газов и физической выделенности этого смешения получается выражение для внутренней энергии смеси этих газов, противоречащее термодинамике. Что же касается парадокса Гиббса, то он возникает как в квантовой области, так и в классическом пределе и, следовательно, не имеет отношения к интерференции волн де Бройля и не содержит в себе ничего чрезвычайно важного и совершенно нового (по отношению к классической физике).

Используя известное для идеального газа соотношение

$$pV = {}^2/_3\, U,$$

где p — давление газа в объеме V и U — его внутренняя энергия, сформулируем *парадокс Эйнштейна*: *изменение внутренней энергии ΔU при изотермическом смешении вырожденных идеальных газов хотя и зависит от природы смешиваемых газов, но при переходе от смеси сколь угодно близких газов к смеси тождественных газов ΔU испытывает скачок.*

Внутренняя энергия слабо вырожденного идеального газа из N частиц в объеме V при температуре T

$$U = \frac{3}{2} NkT \left[1 + \frac{\delta}{16} \frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}} \right].$$

Пусть массы атомов газов A и B соответственно равны m_1 и m_2 и параметр различия газов $\eta = \frac{|m_1 - m_2|}{m_1 + m_2}$ $(0 \leqslant \eta \leqslant 1)$. Тогда до их смешения внутренняя энергия системы

$$U_{\mathrm{I}} = 3NkT \left[1 + \frac{\delta}{32} \frac{Nh^3}{V(\pi kT)^{3/2}} \left(\frac{1}{m_1^{3/2}} + \frac{1}{m_2^{3/2}} \right) \right],$$

а после смешения, когда каждый газ занимает объем $2V$,

$$U_{\mathrm{II}} = 3NkT \left[1 + \frac{\delta}{64} \frac{Nh^3}{V(\pi kT)^{3/2}} \left(\frac{1}{m_1^{3/2}} + \frac{1}{m_2^{3/2}} \right) \right]. \qquad \textbf{(9)}$$

Тогда изменение внутренней энергии системы при изотермическом смешении

$$\Delta U = U_{\mathrm{II}} - U_{\mathrm{I}} = -\frac{3\delta}{64} \frac{N^2 h^3}{V \pi^{3/2} (kT)^{1/2}} \left(\frac{1}{m_1^{3/2}} + \frac{1}{m_2^{3/2}} \right). \qquad \textbf{(10)}$$

Отсюда видно, что ΔU при смешении вырожденных газов зависит от их природы.

При смешении сколь угодно близких газов $(m_2 \approx m_1 = m)$

$$U'_{\mathrm{II}} = 3NkT \left[1 + \frac{\delta}{32} \frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}} \right],$$

$$\Delta U' = U'_{\mathrm{II}} - U_{\mathrm{I}} = -\frac{3\delta}{32} \frac{N^2 h^3}{V(\pi m)^{3/2} (kT)^{1/2}}.$$

Непосредственно переходить к пределу $m_2 = m_1 = m$ в формуле (9) нельзя, поскольку она не учитывает происходящего при этом предельном переходе скачка плотности газов.

Для того чтобы с помощью формулы (9) найти внутреннюю энергию системы U_{II}^0 в предельном случае смешения тождественных газов, надо при

переходе к пределу $\eta=0$ заменить плотность N/V на $2N/V$. Тогда в соответствии с термодинамикой

$$U_{\text{II}}^{0}=\lim_{\substack{\eta=0\\ \frac{N}{V}\to\frac{2N}{V}}} U_{\text{II}}=3NkT\left[1+\frac{\delta}{16}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right].$$

Поэтому изменение внутренней энергии при смешении тождественных газов $\Delta U^0=U_{\text{II}}^0-U_{\text{I}}=0$ и при переходе от смеси сколь угодно близких газов к смеси тождественных газов изменение внутренней энергии вырожденных идеальных газов скачком изменяется на величину

$$\Delta U'-\Delta U^0=-\frac{3\delta}{32}\frac{N^2h^3}{V(\pi m)^{3/2}(kT)^{1/2}},$$

что и составляет парадокс Эйнштейна.

Для Бозе-газа этот скачок равен

$$\Delta U=\frac{3}{32}\frac{N^2h^3}{V(\pi m)^{3/2}(kT)^{1/2}},$$

а скачок давления соответственно будет

$$\Delta p=\frac{3}{2}\frac{\Delta U}{V}=\frac{9}{64}\frac{N^2h^3}{V^2(\pi m)^{3/2}(kT)^{1/2}}.$$

Из сказанного следует, что источником парадокса Эйнштейна, как и парадокса Гиббса, является скачок изменения плотности газов при переходе от его смешения со сколь угодно близким газом к смешению с тождественным газом. Учет этого скачка разъясняет парадоксы Эйнштейна и Гиббса.

В классическом случае ($h\to 0$) скачок ΔU равен нулю, т. е. парадокс Эйнштейна не имеет классического аналога. Это обусловлено независимостью внутренней энергии классического идеального газа от его плотности N/V. В отличие от U плотность внутренней энергии этого газа $u=U/V$ зависит от плотности газа и поэтому испытывает скачок при переходе от смешения близких газов к смешению тождественных газов. Это убедительно показывает, что парадоксы Гиббса и Эйнштейна не связаны с дискретностью различия смешиваемых газов; в противном случае получалось бы, что для определения изменения внутренней энергии идеального газа непрерывный переход к тождественным газам допустим, а для определения изменения плотности его внутренней энергии такой переход противоречит законам физики.

Заметим, что вообще термодинамические величины, не зависящие от плотности идеального газа, не испытывают скачка при переходе от смешения различающихся газов к смешению тождественных газов; те же величины, которые зависят от плотности газа, такой скачок испытывают вследствие соответствующего скачка плотности.

Рассмотрим изменение внутренней энергии и энтропии при втором виде изотермического смешения слабо вырожденных газов, когда после смешения газы A и B принципиально нельзя выделить из смеси.

В простейшем случае такого смешения газы A и B термодинамически отличаются друг от друга плотностью. Пусть плотности газов A и B соответственно равны N_1/V и N_2/V, общее число атомов $N_1+N_2=2N$ и параметр различия (близости) газов $\eta=\dfrac{|N_1-N_2|}{N_1+N_2}$ $(0\leqslant\eta\leqslant 1)$.

До смешения внутренняя энергия и энтропия таких газов

$$U_I=\frac{3}{2}kT\sum_{i=1}^{2}N_i\left[1+\frac{\delta}{16}\frac{N_ih^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right],$$

$$S_I=k\sum_{i=1}^{2}N_i\left[\ln\frac{V}{N_i}+\frac{\delta}{32}\frac{N_ih^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right].$$

После смешения, когда газ из $2N$ атомов занимает объем $2V$, внутренняя энергия и энтропия системы

$$U_{II}=3NkT\left[1+\frac{\delta}{16}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right],$$

$$S_{II}=2kN\left[\ln\frac{V}{N}+\frac{\delta}{32}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right].$$

Изменения внутренней энергии и энтропии системы при смешении

$$\Delta U=U_{II}-U_I=-\frac{3\delta}{16}\eta^2\frac{N^2h^3}{V(\pi m)^{3/2}(kT)^{1/2}},$$

$$\Delta S=S_{II}-S_I=2kN\left[\ln(1+\eta)-\frac{1-\eta}{2}\ln\frac{1+\eta}{1-\eta}\right]-\frac{\delta}{16}\eta^2\frac{kN^2h^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}.$$

Непрерывное изменение при смешении плотностей газов A и B, т. е. параметра их близости η, приводит к непрерывному изменению ΔU и ΔS квантовых газов в интервалах

$$0\leqslant\Delta U\leqslant-\frac{3\delta}{16}\frac{N^2h^3}{V(\pi m)^{3/2}(kT)^{1/2}},$$

$$0\leqslant\Delta S\leqslant 2kN\left[\ln 2-\frac{\delta}{32}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right].$$

Отсюда видно, что изменение ΔU и ΔS в предельных случаях ($\eta=0$ и $\eta=1$) смешения второго вида не совпадает с изменениями величин (10) и (7) в соответствующих предельных случаях смешения первого вида.

Как уже указывалось, физической причиной парадоксов Эйнштейна и Гиббса является скачок плотности газа при переходе от смешения сколь угодно близких (и разделимых из смеси) газов к смешению тождественных (и неразделимых после смешения) газов, когда, следовательно, смешение последних физически выделено.

При смешении второго рода нет этого физического основания, поэтому происходящие при таком смешении непрерывные изменения ΔU и ΔS не имеют отношения ни к парадоксу Эйнштейна, ни к парадоксу Гиббса.

3.35. Рассмотренный в предыдущей задаче парадокс Эйнштейна наблюдается при изотермическом смешении квантовых идеальных газов. При адиабатном смешении таких газов он отсутствует. Однако в этом случае обнаруживается новый парадокс — скачок изменения температуры при переходе от адиабатного смешения сколь угодно близких квантовых идеальных газов к смешению тождественных газов.

В самом деле, рассмотрим адиабатное смешение слабо вырожденных газов A и B по N частиц с массами соответственно m_1 и m_2 в одинаковых объемах V, разделенных теплопроницаемой перегородкой и имеющих, следовательно, одинаковую температуру T_0.

До смешения внутренняя энергия газов

$$U_1 = 3NkT_0\left[1+\frac{\delta}{32}\frac{Nh^3}{V(\pi kT_0)^{3/2}}\left(\frac{1}{m_1^{3/2}}+\frac{1}{m_2^{3/2}}\right)\right]$$

После удаления перегородки и адиабатного смешения газов, когда каждый газ занимает объем $2V$ при неизменной внутренней энергии системы, температура T газов будет другой и выражение для внутренней энергии смеси принимает вид

$$U_{II} = 3NkT\left[1+\frac{\delta}{64}\frac{Nh^3}{V(\pi kT)^{3/2}}\left(\frac{1}{m_1^{3/2}}+\frac{1}{m_2^{3/2}}\right)\right] \qquad (1)$$

При адиабатном смешении сколь угодно близких газов ($m_2 \approx m_1 = m$)

$$U_1' = 3NkT_0\left[1+\frac{\delta}{16}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT_0)^{3/2}}\right],\quad U_{II}' = 3NkT\left[1+\frac{\delta}{32}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right]. \qquad (2)$$

Происходящее при этом изменение температуры $T - T_0$ находим из условия $U_{II}' = U_1'$, т. е. из уравнения

$$T - T_0 = \frac{\delta}{32}\frac{Nh^3}{V(\pi mk)^{3/2}}\left(\frac{2}{\sqrt{T_0}}-\frac{1}{\sqrt{T}}\right). \qquad (3)$$

В предельном случае адиабатного смешения двух порций тождественного газа ($m_2 = m_1 = m$) выражение для внутренней энергии системы найдем из формулы (1), учитывая при этом происходящий скачок плотности:

$$U_{II}^0 = \lim_{\left|\substack{m_2=m_1=m \\ N/V\to 2N/V}\right|} U_{II} = 3NkT\left[1+\frac{\delta}{16}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right]. \qquad (4)$$

Из формул (2) и (4) замечаем, что при адиабатном смешении двух одинаковых порций одного и того же газа температура, как следовало ожидать, не изменяется.

Таким образом, при переходе от адиабатного смешения сколь угодно близких квантовых идеальных газов к смешению тождественных газов изменение температуры смешения испытывает скачок, определяемый уравнением (3). Этот парадокс для температуры при адиабатном смешении квантовых идеальных газов обусловлен скачком плотности газа при переходе от смешения сколь угодно близких газов к смешению тождественных газов.

Найденное же изменение температуры при адиабатном смешении квантовых идеальных газов является чисто квантовым эффектом.

Нетрудно убедиться, что при втором виде смешения, когда плотность газа изменяется непрерывно, изменение температуры при адиабатном смешении квантовых идеальных газов также изменяется непрерывно при переходе к смешению тождественных газов.

Заметим, что в отличие от парадокса Эйнштейна, который отсутствует при адиабатном смешении вырожденных газов, парадокс Гиббса имеет место и в этом случае.

3.36. Процесс расширения газа в пустоту является необратимым, поэтому, несмотря на его адиабатность, энтропия газа при этом увеличивается ($\Delta S = S_2 - S_1 > 0$). Учитывая, что энтропия является однозначной функцией состояния, изменение энтропии ΔS при необратимом процессе можно найти, переводя систему из начального состояния в конечное каким-либо равновесным путем и определяя ΔS по этому пути. В данном случае в качестве такого

пути можно взять изотермический процесс, поскольку температуры начального и конечного состояний одинаковы (так как одинаковы внутренние энергии, а они от объема газа не зависят). Поэтому

$$\Delta S=\int_1^2\frac{\delta Q}{T}=\int_{V_1}^{V_2}\frac{\mathrm{d}U+p\,\mathrm{d}V}{T}=R\ln\frac{V_2}{V_1}.$$

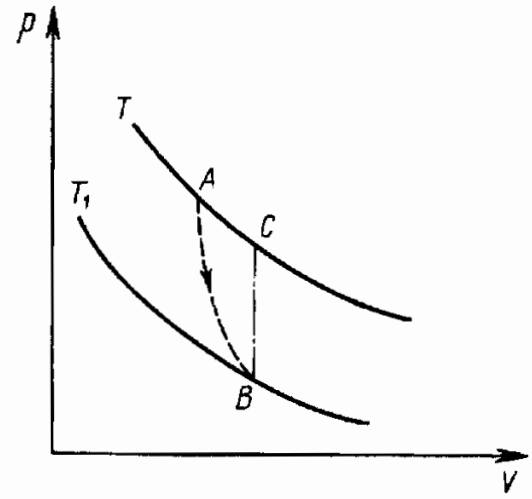

Рис. 60.

3.37. По второму началу термодинамики, из однозначности энтропии следует, что при равновесном изотермическом круговом процессе (т. е. при одном термостате) работа за цикл равна нулю. Однако если использовать в цикле неравновесный процесс, то можно осуществить при одном термостате круговой процесс с отличной от нуля работой, но обязательно отрицательной. В самом деле, пусть система имеет в начальный момент температуру T термостата (состояние A на рис. 60). Изолируем систему и заставим ее адиабатно расширяться до температуры T_1 (состояние B). Установим затем тепловой контакт системы с термостатом. Ее температура нестатически поднимается до прежней (T; отрезок BC). Сжимая систему изотермически, можно вернуть ее в начальное состояние. По направлению обхода контура на диаграмме видно, что работа за цикл будет отрицательной.

3.38. Процесс теплообмена между телами разной температуры является нестатическим (необратимым). Для вычисления происходящего при этом изменения энтропии системы проведем теплообмен равновесно.

Будем считать, что температуры тел из-за кратковременности теплообмена не изменяются. Выберем в качестве рабочего тела для рассматриваемой изолированной системы моль идеального газа. Пусть начальный его объем V_1 и температура T_1 (состояние *1*). При тепловом контакте газа с первым телом и изотермическом расширении газа до объема V_2 (состояние *2*) газ возьмет у тела количество теплоты $Q=RT_1\ln(V_2/V_1)$. Адиабатным расширением газ достигает температуры T_2 и занимает объем V_3 (состояние *3*). Приведя газ в контакт со вторым телом, изотермическим сжатием газа до объема V_4 (состояние *4*) отдаем второму телу то же количество теплоты $Q=RT_2\ln(V_3/V_4)$. Если теперь газ привести в начальное состояние *1*, то изменение его энтропии равно нулю, а изменение энтропии системы при этом равно ее изменению при неравновесном процессе теплопередачи в результате кратковременного теплового контакта. Поскольку процесс перехода газа из состояния *1* в *4* был равновесным (обратимым), то изменение энтропии всей изолированной системы (обоих тел и газа) при этом процессе равно нулю. Следовательно, изменение энтропии ΔS тел при их тепловом контакте и обмене теплотой равно изменению энтропии газа при его равновесном переходе из состояния *4* в *1*, т. е.

$$\Delta S=S_1-S_4=C_V\ln(T_1/T_2)+R\ln(V_1/V_4).$$

Так как, согласно полученным формулам для Q,

$$\frac{-Q}{T_1}+\frac{Q}{T_2}=R\ln\frac{V_1}{V_2}\frac{V_3}{V_4}=R\ln\frac{V_3}{V_2}+R\ln\frac{V_1}{V_4},$$

то

$$R\ln\frac{V_1}{V_4}=-\frac{Q}{T_1}+\frac{Q}{T_2}-R\ln\frac{V_3}{V_2},$$

$$\Delta S=-\frac{Q}{T_1}+\frac{Q}{T_2}+C_V\ln\frac{T_1}{T_2}-R\ln\frac{V_3}{V_2}.$$

Состояния *2* и *3* лежат на одной адиабате, поэтому

$$T_1V_2^{\gamma-1}=T_2V_3^{\gamma-1},\quad \ln\frac{V_3}{V_2}=\frac{1}{\gamma-1}\ln\frac{T_1}{T_2},$$

$$C_V\ln\frac{T_1}{T_2}-R\ln\frac{V_3}{V_2}=\left(C_V-\frac{R}{\gamma-1}\right)\ln\frac{T_1}{T_2}=0,$$

так как $C_V-R/(\gamma-1)=0$.

Таким образом, изменение энтропии при кратковременном тепловом контакте двух тел разной температуры, равное сумме изменений энтропий этих тел,

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=-\frac{Q}{T_1}-\frac{Q}{T_2}=Q\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right). \qquad (1)$$

Отсюда, однако, не следует, что $\Delta S_1=-Q/T_1$ и $\Delta S_2=Q/T_2$, как это принимается обычно во многих учебниках по термодинамике при выводе формулы (1), поскольку эти равенства справедливы только при равновесном теплообмене.

Формула (1), очевидно, будет иметь тот же вид и при $\Delta S_1=-Q/T_1-\alpha$, $\Delta S_2=Q/T_2+\alpha$, где $\alpha\neq0$.

Для вычисления изменения энтропии каждого тела при неравновесном теплообмене надо знать их начальные и конечные состояния.

3.39. По второму началу, для неравновесных процессов

$$\delta Q_{\text{нр}}-\delta Q=\delta W_{\text{нр}}-\delta W<0.$$

Отсюда видно, что состояние, достижимое из данного, адиабатно равновесно ($\delta Q=0$), недостижимое — адиабатно неравновесно ($\delta Q_{\text{нр}}=0$), так как в этом случае $\delta Q_{\text{нр}}-\delta Q=0$. Поэтому если система переходит из состояния *1* в *2* адиабатно равновесно, совершая работу $\delta W_{12}=-\mathrm{d}U$, то адиабатный неравновесный переход системы из состояния *1* возможен лишь в некоторое состояние *3*, не совпадающее с состоянием *2*; при этом вполне возможно, что $(\delta W_{13})_{\text{нр}}=-\mathrm{d}U$ и, следовательно, $\delta W_{12}=(\delta W_{13})_{\text{нр}}$, однако это не противоречит выводу из второго начала $\delta W_{12}>(\delta W_{12})_{\text{нр}}$.

3.40. По принципу Больцмана $S=f(W)$. Если система состоит из двух частей, то $S_1=f(W_1)$, $S_2=f(W_2)$ и на основании аддитивности энтропии $S=S_1+S_2=f(W_1)+f(W_2)=f'(W)$.

Для независимых систем $W=W_1W_2$, поэтому для определения $f(W)$ получаем функциональное уравнение

$$f(W_1)+f(W_2)=f(W_1W_2),$$

дифференцируя которое по W_1 и W_2 находим:

$$f'(W_1)=f'(W_1W_2)W_2\quad f'(W_2)=f'(W_1W_2)W_1,$$

откуда

$$f'(W_1)/f'(W_2)=W_2/W_1,\quad W_1f'(W_1)=W_2f'(W_2)=k,$$

где k — постоянная величина.

После интегрирования этого уравнения получаем соотношение

$$S=k\ln W,$$

которое часто называют *принципом Больцмана*.

Постоянная k определяется применением полученного уравнения к какому-нибудь частному случаю, например к идеальному газу; она оказывается равной постоянной Больцмана ($k=1{,}38\cdot10^{-23}$ Дж/К).

3.41. Общая энтропия обоих тел изменится на

$$\Delta S=\frac{1}{300}-\frac{1}{301}=\frac{1}{9}\cdot10^{-11}\ \text{Дж/К}.$$

Согласно принципу Больцмана, $\Delta S=k\ln(W_2/W_1)$, где W_1 — вероятность начального состояния обоих тел, W_2 — вероятность их конечного состояния в рассматриваемом процессе; поэтому

$$W_2=W_1e^{\Delta S/k}=W_1e^{10^{12}/12},$$

т. е. вероятность второго состояния в невообразимо большое число раз превышает вероятность первого состояния и при соприкосновении теплота переходит от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой практически во всех случаях. Из $W_2/W_1\approx1000^{10^{10}}$ случаев в среднем один раз теплота переходит от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой. Мы видим, что практически вероятность перехода теплоты, требуемая термодинамикой, не отличается от достоверности.

Однако результат будет иной при переходе значительно меньшего количества теплоты, чем 10^{-7} Дж. В случае $\Delta Q=1{,}2\cdot10^{-16}$ Дж получаем $W_2/W_1=e=2{,}7$, т. е. переход такого количества теплоты от холодного тела к горячему хотя и будет осуществляться более редко, чем обратный переход, однако частоты этих переходов одного порядка.

3.42. По условию, в состояниях 1 и 2 давления $p_1=p_2=2p$, а в состояниях *3* и *4* $p_3=p_4=p$. Рабочее тело получает теплоту при изобарном процессе *1—2*, а отдает — при изобарном процессе *3—4*. Поэтому

$$Q_1=C_p(T_2-T_1),\quad Q_2=C_p(T_3-T_4),$$

$$\eta=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=1-\frac{T_3-T_4}{T_2-T_1}.$$

При адиабатном процессе $Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}=\text{const}$, следовательно,

$$T_3p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}=T_2(2p)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}},\quad T_4p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}=T_1(2p)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}},$$

откуда

$$\frac{T_3-T_4}{T_2-T_1}=\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}\quad\text{и}\quad\eta=1-\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

Описанный в задаче результат обусловлен тем, что для идеального газа количество теплоты Q при изобарном процессе пропорционально совершенной работе W, поэтому, хотя $Q\neq W$, отношения Q_2/Q_1 и W_2/W_1 одинаковы. Действительно, $Q_1=C_p(T_2-T_1)$, $W_1=2p(V_2-V_1)$. Но $2pV_2=RT_2$, $2pV_1=RT_1$; следовательно,

$$W_1=R(T_2-T_1),\quad Q_1=\frac{C_p}{R}W_1,\quad Q_2=\frac{C_p}{R}W_2,$$

$$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{W_2}{W_1}$$

3.43. Такой вывод ошибочен. Дело в том, что живой организм — неравновесная, открытая система и в соответствии со вторым началом термодинамики его упорядоченность поддерживается оттоком энтропии в окружающую среду. Если изолировать организм вместе с веществами, необходимыми для его существования, то в этой изолированной системе энтропия будет возрастать.

3.44. Покажем, что на последнем этапе второго пути, когда с помощью света вызывается реакция между H_2 и Cl_2 в смеси с молем HCl и вся смесь переходит в два моля HCl, изменение энтропии равно $-q/(2T)-2R\ln 2$, а не $-q/(2T)$.

Поскольку все процессы изотермические, то для вычисления изменения энтропии при этих процессах можно исходить только из конфигурационной части энтропии идеального газа, которая для моля равна $S=R\ln(V/N)$.

Энтропия начального и конечного состояний смеси соответственно равна

$$S_1=R\ln(2V/N)+R\ln(2V/N)=2R\ln(2V/N),$$

$$S_2=2R\ln(V/N).$$

По условию, $\Delta S_1=S_2-S_1=-q/T$, откуда $-R\ln 2=-q/(2T)$.

Энтропия смеси в объеме $2V$ из H_2, Cl_2 и моля HCl равна

$$S_3=R\ln(4V/N)+R\ln(2V/N).$$

Поэтому энтропия на последнем этапе второго пути

$$S_2-S_3=-R\ln 2-2R\ln 2=-q/(2T)-2R\ln 2.$$

Таким образом, $\Delta S_2=-q/T=\Delta S_1$.

4.1. Докажем эквивалентность приведенных формулировок третьего начала термодинамики, показав, что если первая формулировка неверна, то неверна и вторая, и наоборот.

Предположим, что первое утверждение неверно, т. е. что при $T\to 0$ К энтропия S зависит от параметра V (рис. 61). Тогда можно достичь температуры 0 К, совершая обратимое адиабатное расширение из состояния *1* в *2*. При этом температура T_1 начального состояния должна быть такой, чтобы выполнялось соотношение $S(V_1, T_1)=S(V_2, 0)$.

Предположим теперь, что температуры 0 К можно достичь. Покажем, что разность значений энтропии для различных значений параметров будет при этом отлична от нуля. Это видно из рис. 62. Действительно, если процесс *1—2* возможен, то при 0 К энтропия системы, имеющей объем V_1, должна отличаться от ее значения для системы с объемом V_2, поскольку энтропия является монотонно возрастающей функцией от температуры при постоянном объеме $[(\partial S/\partial T)_V=C_V/T>0)]$.

4.2. Пусть $S_1(T_0)$ и $S_2(T_0)$ — энтропии при температуре перехода одного моля соответственно серого и белого олова. Очевидно, при переходе $\lambda=T_0(S_2-S_1)$.

Но по третьему началу термодинамики,

$$S_1(T_0)=\int_0^{T_0}\frac{C_1(T)}{T}\mathrm{d}T,\quad S_2(T_0)=\int_0^{T_0}\frac{C_2(T)}{T}\mathrm{d}T$$

и поэтому

$$\lambda=T_0\left[\int_0^{T_0}\frac{C_2(T)}{T}\mathrm{d}T-\int_0^{T_0}\frac{C_1(T)\mathrm{d}T}{T}\right];\quad \lambda=2158{,}64\ \text{Дж/моль}.$$

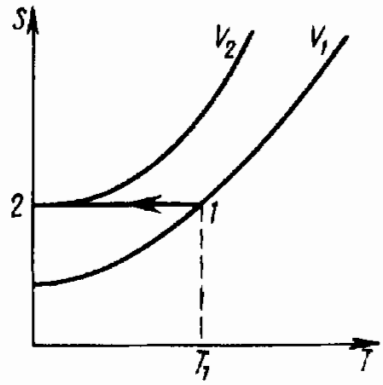

Рис. 61.

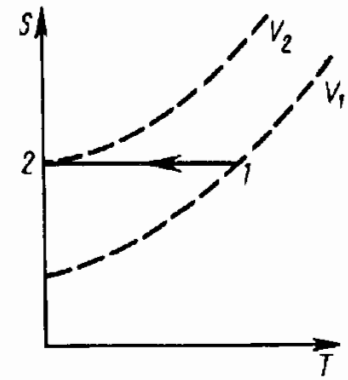

Рис. 62.

Соответственно между этой величиной и экспериментальным значением $\lambda = 2242$ Дж/моль можно рассматривать как хорошее подтверждение третьего начала. Небольшую разницу между этими величинами можно объяснить погрешностями опыта.

4.3. Основное уравнение термодинамики для парамагнетика

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U - H\,\mathrm{d}J.$$

Прибавив к обеим частям этого уравнения дифференциал $\mathrm{d}(-TS - HJ)$, получим

$$\mathrm{d}(U - TS - HJ) = -S\,\mathrm{d}T - J\,\mathrm{d}H,$$

откуда $(\partial S/\partial H)_T = (\partial J/\partial T)_H$. По закону Кюри, $J = \varkappa H = cH/T$, поэтому $(\partial S/\partial H)_T = -cH/T^2$. Отсюда при $T \to 0$ К получаем $(\partial S/\partial H)_T \to -\infty$, что противоречит третьему началу, согласно которому $(\partial S/\partial H)_T \to 0$ при $T \to 0$ К. Это противоречие указывает на неприменимость закона Кюри для сколь угодно низких температур парамагнетиков. Результаты опытов показывают, что при достаточно низкой температуре $\varkappa$ перестает зависеть от температуры и становится постоянной.

4.4. При адиабатных процессах $\mathrm{d}U = -p\,\mathrm{d}V$. Учитывая, что $pV = {}^2/_3 U$, получаем $\dfrac{\mathrm{d}U}{U} = -\dfrac{2}{3}\dfrac{\mathrm{d}V}{V}$, откуда

$$U = \mathrm{const} \cdot n^{2/3}, \qquad \textbf{(1)}$$

где $n = N/V$ — концентрация электронов.

По третьему началу, при 0 К адиабатный процесс совпадает с изотермическим, поэтому формула (1) дает зависимость «нулевой энергии» от концентрации электронов. Применение статистики Ферми к электронному газу приводит к такой же зависимости U от n и позволяет вычислить значение константы в формуле (1).

4.5. Для определения изменения температуры с изменением давления при адиабатном процессе запишем правую часть основного уравнения термодинамики при независимых переменных T и p:

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T +$$

$$+ p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T_p}\right)\right]\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]\mathrm{d}p, \qquad \textbf{(1)}$$

откуда

$$dS=\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dT+\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T+p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]dp,$$

$$\frac{\partial}{\partial p}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\right\}=\frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T+p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]\right\},$$

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

Поэтому уравнение (1) преобразуется:

$$T\,dS=C_p\,dT-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \tag{2}$$

или

$$T\,dS=C_p\,dT-\alpha TV\,dp.$$

Изменение температуры при адиабатном процессе ($T\,dS=0$)

$$dT=(T\alpha V/C_p)\,dp. \tag{3}$$

По третьему началу, при $T\to 0$ К $\alpha\to 0$ и $C_p\to 0$, но $\alpha V/C_p$ стремится к конечному пределу (см ниже). Поэтому из уравнения (3) находим, что при $T\to 0$ К для изменения температуры на конечное значение изменение давления должно неограниченно возрастать, т. е. что с помощью конечных изменений термодинамических параметров систему невозможно охладить до 0 К.

Из уравнения (2) получаем $(dS/\partial p)_T=-(\partial V/\partial T)_p$.

Поэтому

$$\alpha V\equiv\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\frac{\partial}{\partial p}\int_0^T\frac{C_p}{T}\,dT=-\int_0^T\frac{\partial C_p}{\partial p}\frac{dT}{T}. \tag{4}$$

При низкой температуре

$$C_p=T^n(a+bT+cT^2+\ldots), \tag{5}$$

где $n>0$, а коэффициенты a, b, c, ... зависят от давления. Дифференцируя выражение (5) по давлению и подставляя полученное выражение в (4), получаем

$$\alpha V=-\int_0^T dT(a'T^{n-1}+b'T^n+\ldots)=-T^n\left(\frac{a'}{n}+\frac{b'T}{n+1}+\frac{c'T^2}{n+2}+\ldots\right). \tag{6}$$

Разделив уравнение (6) на (5) и переходя к $T\to 0$ К, найдем, что

$$\alpha V/C_p\to\text{const}.$$

4.6. Возникновение разности уровней в наполненных жидкостью сосудах, соединенных капилляром, при поддержании в них разности температур называется термомеханическим эффектом и в обычных жидкостях представляет собой необратимое явление, аналогичное термоэлектрическому эффекту (на стыке двух различных проводников с разной температурой возникает термо-э. д. с.; см. § 69). Такого рода термомеханический эффект существует и в He II, однако в этом случае он перекрывается значительно превышающим его другим, специфическим для HeII, обратимым эффектом (который также называется термомеханическим).

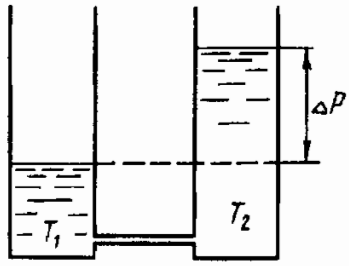

Рис. 63.

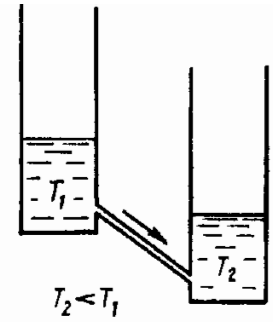

Рис. 64.

Как уже сказано в условии задачи, He II ведет себя как «смесь» двух жидкостей — сверхтекучей (s) и нормальной (n)*). Когда в сообщающихся сосудах с He II температура одинакова, «концентрации» сверхтекучего и нормального компонентов в обоих сосудах соответственно одинаковы. Если же температура в одном из сосудов увеличивается, то концентрация сверхтекучего (нормального) компонента в нем уменьшается (увеличивается), так как часть s-компонента при этом переходит в нормальную. Возникшая разность концентраций компонентов в разных сосудах будет выравниваться: s-компонент будет перетекать в более теплый сосуд, а нормальный — наоборот. Но s-компонент свободно перемещается по капилляру, движение же n-компонента связано с трением. В результате в сосуде с более низкой температурой жидкость поднимается, создавая разность давлений Δp (рис. 63).

Связь между Δp и вызвавшей ее ΔT найдем из условия «химического равновесия» гелия в сосудах, которое устанавливается в результате «обмена» s-компонентом. Такое равновесие наступает при равенстве химических потенциалов (которые мы будем относить к 1 г гелия):

$$\mu(p_1, T_1) = \mu(p_2, T_2), \tag{1}$$

где p_1, T_1 и p_2, T_2 — давление и температура в первом и втором сосудах.

Так как при одинаковых температурах в сосудах давления в них на одной и той же высоте одинаковы, то при небольшой разности температур $\Delta T = T_2 - T_1$ будет малой и разность давлений $\Delta p = p_2 - p_1$. Поэтому, разлагая $\mu(p_2, T_2)$ по степеням ΔT и Δp, из условия (1) получаем

$$\mu(p_2, T_2) - \mu(p_1, T_1) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T \Delta p + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \Delta T = 0$$

или

$$v\Delta p - s\Delta T = 0$$

(v и s — объем и энтропия 1 г He II), откуда $\Delta p / \Delta T = s/v$, или

$$\Delta p / \Delta T = \rho s, \tag{2}$$

где ρ — плотность He II при данной температуре.

Так как $ps > 0$, то $\Delta p / \Delta T > 0$ и, следовательно, при $\Delta T > 0$ разность давлений $\Delta p > 0$, т. е. жидкость поднимается в сосуде с более высокой температурой.

---

*) Такое рассмотрение He II является, конечно, как всякое классическое представление квантовых явлений, лишь удобным способом для выражения поведения квантовой жидкости, каковой является He II. Никакого разделения частиц гелия на «сверхтекучие» и «нормальные» не существует.

Формула (2) была впервые установлена в 1939 г. *Г. Лондоном* методом циклов, а двумя годами позже она была количественно подтверждена опытами *П. Л. Капицы* и получена методом термодинамических потенциалов *Л. Д. Ландау*.

Термомеханический эффект допускает обращение, т. е. если разность температур в He II вызывает появление разности давлений, то и разность давлений вызывает соответствующую разность температур. Обращенный термомеханический эффект называется *механокалорическим эффектом*. В He II он был исследован в 1939 г., когда было обнаружено, что течение He II через капилляр от более высокого уровня к более низкому сопровождается появлением разности температур в сосудах (рис. 64).

Количественно зависимость ΔT от Δp при механокалорическом эффекте определяется тем же соотношением (2), которое мы запишем теперь в виде

$$\Delta T/\Delta p = 1/(\rho s).$$

Из этой формулы видно, что в нижнем сосуде (с давлением $p_2 < p_1$, где p_1 — давление в верхнем сосуде), в который втекает He II, температура понижается: при $\Delta p = p_2 - p_1 < 0$ разность $\Delta T = T_2 - T_1 < 0$ и $T_2 < T_1$.

Этот результат определяется той же особенностью свободно втекающей через капилляр сверхтекучего компонента He II: энтропия этого компонента равна нулю и, следовательно, она, по третьему началу, «находиться» при температуре 0 К.

4.7. Содержание третьего начала определяется не только невырожденностью основного уровня, но и особенностью энергетического спектра макроскопического тела при малых возбуждениях. Действительно, если связать третье начало только с отсутствием вырождения основного состояния, то свойства тел, определяемые третьим началом, начали бы обнаруживаться лишь при очень низкой температуре T, определяемой из условия $T < T_1 = E_1/k$, где E_1 — первый энергетический уровень тела. Для кристалла в форме куба со стороной 1 см $T_1 \approx 10^{-5}$ К, в то время как и из эксперимента и из теории твердого тела известно, что теплоемкость кристаллов мала при температуре, меньшей дебаевской (десятки кельвин). Это означает, что при учете лишь невырожденности основного состояния действие третьего начала должно было бы сказываться при температурах примерно в 10^5 раз более низких, чем обнаруживается на опыте. Таким образом, неправильно связывать третье начало только с отсутствием вырождения основного уровня, необходим учет особенности энергетического спектра при малых возбуждениях.

5.1. Рассмотрим цикл Карно, в котором рабочим телом является система из жидкости и насыщенного пара. Изобразим этот цикл на диаграмме V, p (рис. 65). На участке 1—2 система изотермически (при температуре T)

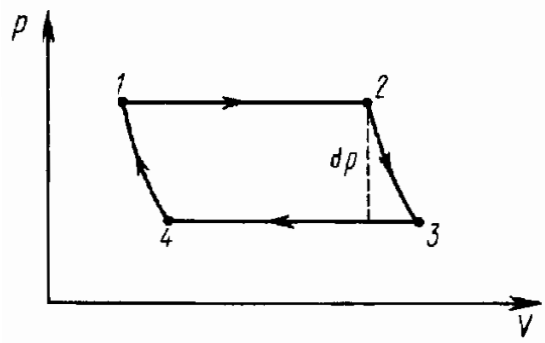

Рис. 65.

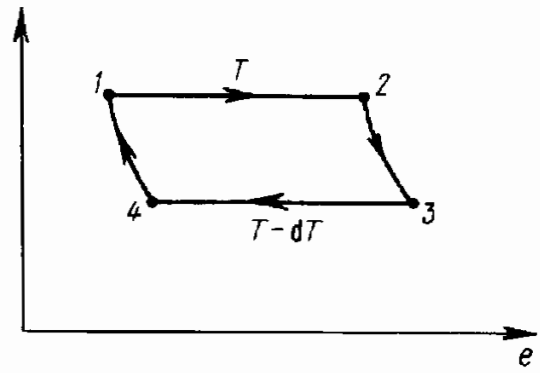

Рис. 66.

расширяется, при этом единица массы жидкости переходит в пар; давление не изменяется. Взятое у нагревателя количество теплоты равно $Q_1=\lambda$. При адиабатном расширении *2—3* температура и давление падают соответственно на $\mathrm{d}T$ и $\mathrm{d}p$. При изотермическом сжатии *3—4* холодильнику отдается теплота Q_2, а при адиабатном сжатии *4—1* температура повышается до T.

Работа за цикл равна $Q_1-Q_2=(v_2-v_1)\mathrm{d}p$, где v_2 и v_1 — удельные объемы пара и жидкости. Поэтому

$$\eta=(Q_1-Q_2)/Q_1=[(v_2-v_1)/\lambda]\mathrm{d}p.$$

Но для цикла Карно $\eta=\dfrac{T-(T-\mathrm{d}T)}{T}=\dfrac{\mathrm{d}T}{T}$ и, следовательно, $\dfrac{v_2-v_1}{\lambda}\mathrm{d}p=\dfrac{\mathrm{d}T}{T}$.

Таким образом, получаем уравнение Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\lambda}{T(v_2-v_1)}.$$

5.2. Проведем с обратимым гальваническим элементом цикл Карно, заставляя его работать сначала изотермически, потом адиабатно, а затем, пропуская через него ток от внешнего источника, совершим над ним работу также изотермически и адиабатно.

На диаграмме с осями e (заряд, прошедший через элемент) и $\mathscr{E}$ (э. д. с. элемента) цикл будет иметь указанный на рис. 66 вид. Количество теплоты, взятое у нагревателя, на изотерме *1—2* будет $Q_1=U_2-U_1+W$, где изотермическая работа $W=e\mathscr{E}$.

Изменение внутренней энергии U_1-U_2 равно тепловому эффекту химической реакции в элементе (если бы элемент не производил работу): $U_2-U_1=-qe$ (q — тепловой эффект, отнесенный к прошедшему заряду), так что $Q_1=e\mathscr{E}-qe$. При адиабатной работе *2—3* э. д. с. элемента уменьшится на $\mathrm{d}\mathscr{E}$, изменится и температура. Пропуская потом ток через элемент от внешнего источника, завершим этот цикл Карно. Работа за цикл равна площади цикла $e\mathrm{d}\mathscr{E}$, поэтому

$$\eta=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=\frac{e\mathrm{d}\mathscr{E}}{e\mathscr{E}-qe}=\frac{\mathrm{d}\mathscr{E}}{\mathscr{E}-q}$$

Но для цикла Карно $\eta=\dfrac{T-(T-\mathrm{d}T)}{T}=\dfrac{\mathrm{d}T}{T}$ и, следовательно, $\dfrac{\mathrm{d}\mathscr{E}}{\mathscr{E}-q}=\dfrac{\mathrm{d}T}{T}$, откуда получаем уравнение Гельмгольца (см. § 49)

$$\mathscr{E}=q+T(\partial\mathscr{E}/\partial T).$$

5.3. $F(T,V)=U-TS=C_VT+U_0-T(C_V\ln T+R\ln V+S_0)=C_VT(1-\ln T)-RT\ln V-$ $-TS_0+U_0$;

$$\Phi(T,p)=U-TS-pV=C_VT+U_0-T(C_p\ln T-R\ln p+S_0)+$$
$$+RT=C_pT(1-\ln T)+RT\ln p-TS_0+U_0;$$
$$H(S,p)=U+pV=C_VT+U_0+RT=C_pT+U_0,$$

но $S=C_p\ln T-R\ln p+S_0$, откуда $T=p^{1-1/\gamma}\exp[(S-S_0)/C_p]$. Поэтому

$$H(S,p)=C_pp^{1-1/\gamma}\exp[(S-S_0)/C_p]+U_0.$$

5.4. 1. $\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p$, откуда видно, что при независимых переменных p и H термодинамическим потенциалом является энтропия $S(H,p)$:

$$dS=\frac{1}{T}dH-\frac{V}{T}dp \text{ и } T=\frac{1}{(\partial S/\partial H)_p},\ V=-\frac{(\partial S/\partial p)_H}{(\partial S/\partial H)_p}.$$

2. $dF=-SdT-pdV$, откуда видно, что при независимых переменных T и F термодинамическим потенциалом является объем $V(T, F)$:

$$dV=-\frac{S}{p}dT-\frac{1}{p}dF \text{ и } p=-\frac{1}{(\partial V/\partial F)_T},\ S=\frac{(\partial V/\partial T)_F}{(\partial V/\partial F)_T}.$$

5.5. $C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$, $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T=T\frac{\partial^2 S}{\partial p\,\partial T}$. Из $\partial\Phi=-SdT+Vdp$ получаем $(\partial S/\partial p)_T=-(\partial V/\partial T)_p$. Поэтому

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p\,\partial T}=-\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \text{ и } \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p,$$

откуда видно, что у веществ, объем которых линейно зависит от температуры, теплоемкость C_p не зависит от давления.

5.6. $\varphi=S-\frac{U}{T}=-\frac{U-TS}{T}=-\frac{F}{T}$, $F(T, V)=-T\varphi(T, V)$, $U=T(S-\varphi)$.

Но $dF=-SdT-pdV$, поэтому термическое и калорическое уравнения состояния

$$p=-(\partial F/\partial V)_T=T(\partial\varphi/\partial V)_T,\ U=T\left[-(\partial F/\partial T)_V-\varphi\right]=T^2(\partial\varphi/\partial T)_V$$

можно найти, если термодинамический потенциал Масье известен, как функция V и T.

5.7.

$$\Phi=S-\frac{U+pV}{T}=-\frac{U-TS+pV}{T}=-\frac{G}{T}, \tag{1}$$

$$G=-T\Phi,$$

$$dG=-TdΦ-ΦdT=-\left[T\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p+\Phi\right]dT-T\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T dp.$$

Но $dG=-SdT+Vdp$, следовательно,

$$S=T(\partial\Phi/\partial T)_p+\Phi, \tag{2}$$

$$V=-T(\partial\Phi/\partial p)_T. \tag{3}$$

Уравнение (3) представляет собой термическое уравнение состояния, явный вид которого можно найти, зная $\Phi(T, p)$. Из соотношения (1) получаем

$$U=TS-T\Phi-pV.$$

Подставляя в это уравнение выражение (2) и (3), получаем калорическое уравнение состояния

$$U=T\left[T(\partial\Phi/\partial T)_p+p(\partial\Phi/\partial p)_T\right].$$

5.8. $dH=TdS+Vdp$, откуда

$$T=(\partial H/\partial S)_p. \tag{1}$$

Для уравнения адиабаты получаем выражение $V=(\partial H/\partial p)_S$, которое в случае идеального газа с заданной функцией H принимает вид

$$V=\frac{\gamma-1}{\gamma}C_p p^{-1/\gamma}\exp\left[(S-S_0)/C_p\right] \qquad (2)$$

или $pV^\gamma=\text{const}$.

Из уравнения (1) для идеального газа находим

$$T=p^{(\gamma-1)/\gamma}\exp\left[(S-S_0)/C_p\right] \qquad (3)$$

Разделив уравнения (2) на (3), получаем уравнение состояния

$$pV=RT.$$

5.9.

$$G=U-TS+pV, \qquad (1)$$

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p. \qquad (2)$$

Если потенциал G задан как функция T и p, то термическое уравнение состояния системы получаем простым дифференцированием этой функции:

$$V=(\partial G/\partial p)_T.$$

В данном случае $V=RT/p$ и $pV=RT$.

Калорическое уравнение состояния находим из уравнения (1), используя (2):

$$U=G+TS-pV=G-T(\partial G/\partial T)_p-p(\partial G/\partial p)_T.$$

При заданном G

$$U=aT(1-\ln T)+RT\ln p-TS_0+U_0-T\left[a(1-\ln T)-\right.$$
$$\left.-a+R\ln p-S_0\right]-RT=(a-R)T+U_0.$$

5.10. Смесь различных идеальных газов можно изотермически обратимо разделить на компоненты без сообщения теплоты и совершения работы и, следовательно, без изменения свободной энергии системы. Поэтому свободная энергия смеси идеальных газов равна сумме свободных энергий ее компонентов, каждый из которых занимает объем смеси:

$$F(T;\ V,\ \nu_1,\ \nu_2,\ \ldots,\ \nu_n)=\sum_{i=1}^{n}F_i(T,\ V,\ \nu_i)=$$
$$=\sum_{i=1}^{n}\nu_i\left[U_i-T\left(C_{V_i}\ln T+R\ln\frac{V}{\nu_i}+S_{0i}\right)\right]. \qquad (1)$$

Пользуясь этим выражением для свободной энергии, легко убедиться, что при изотермической диффузии свободная энергия уменьшается. Пусть имеется ν_1 молей одного и ν_2 молей другого газа, разделенных в сосуде перегородкой, так что каждый занимает соответственно объем V_1 и V_2. Тогда до диффузии свободная энергия системы

$$F_{\mathrm{I}}=\nu_1\{U_1-T\left[C_{V_1}\ln T+R\ln(V_1/\nu_1)+S_{01}\right]\}+$$
$$+\nu_2\{U_2-T\left[C_{V_2}\ln T+R\ln(V_2/\nu_2)+S_{02}\right]\},$$

а после диффузии, согласно формуле (1),

$$F_{\mathrm{II}}=\nu_1\{U_1-T\left[C_{V_1}\ln T+R\ln\left[(V_1+V_2)/\nu_1\right]+S_{01}\right]\}+$$
$$+\nu_2\{U_2-T\left[C_{V_2}\ln T+R\ln\left[(V_1+V_2)/\nu_2\right]+S_{02}\right]\}.$$

Тогда

$$\Delta F=F_{\mathrm{II}}-F_{\mathrm{I}}=-RT\{\nu_1\ln\left[(V_1+V_2)/V_1\right]+\nu_2\ln\left[(V_1+V_2)/V_2\right]\}<0.$$

Если $V_1=V_2$ и $\nu_1=\nu_2=1$, то $\Delta F=-2RT\ln 2$.

При смешении двух порций одного и того же газа $\Delta F=0$. Поэтому при переходе от смеси двух разных газов к смеси двух порций (по молю каждая) одного и того же газа ΔF изменяется скачком: $\Delta F=-2RT\ln 2$ (парадокс Гиббса).

5.11. Согласно формуле (5.49),

$$\begin{aligned} G(T,p,\nu_1,\nu_2)&=\nu_1\bar{G}_1(T,p_1)+\nu_2\bar{G}_2(T,p_2)=\\ &=\nu_1\left[U_1-T(C_{p_1}\ln T-R\ln p_1+S_{01})+p_1V\right]+\\ &+\nu_2\left[U_2-T(C_{p_2}\ln T-R\ln p_2+S_{02})+p_2V\right]=\nu_1\varkappa_1(T)+\\ &+\nu_1RT\ln p_1+\nu_2\varkappa(T)+\nu_2RT\ln p_2. \end{aligned} \tag{1}$$

где $\varkappa(T)=U(T)-TC_p\ln T+RT+S_0$, а p_1 и p_2 — давления первого и второго газов и смеси.

Пользуясь этим выражением для G смеси, легко убедиться, что при изотермической диффузии энергия Гиббса уменьшается. Пусть ν_1 молей одного газа и ν_2 молей другого газа разделены в сосуде перегородкой и имеют соответственно начальные давления $p_1^0=\nu_1RT/V_1$ и $p_2^0=\nu_2RT/V_2$. Тогда до диффузии потенциал системы

$$G_{\mathrm{I}}=\nu_1\varkappa_1(T)+\nu_1RT\ln p_1^0+\nu_2\varkappa_2(T)+\nu_2RT\ln p_2^0,$$

а после диффузии, согласно формуле (1),

$$G_{\mathrm{II}}=\nu_1\varkappa_1(T)+\nu_1RT\ln p_1+\nu_2\varkappa_2(T)+\nu_2RT\ln p_2,$$

где $p_1=\nu_1RT/(V_1+V_2)$ и $p_2=\nu_2RT/(V_1+V_2)$. Тогда

$$\Delta G=G_{\mathrm{II}}-G_{\mathrm{I}}=RT\left[\nu_1\ln(p_1/p_1^0)\nu_2\ln(p_2/p_2^0)\right]<0,$$

поскольку

$$\frac{p_1}{p_1^0}=\frac{V_1}{V_1+V_2}<1,\quad \frac{p_2}{p_2^0}=\frac{V_2}{V_1+V_2}<1$$

Если $V_1=V_2$ и $\nu_1=\nu_2=1$, то $\Delta G=-2RT\ln 2$.

При смешении двух порций одного и того же газа $\Delta G=0$. Поэтому при переходе от смеси двух разных газов к смеси двух порций (по молю каждая) одного и того же газа изменение ΔG скачком изменяется на $\Delta G=-2RT\ln 2$ (парадокс Гиббса).

5.12. По условию,

$$S=\alpha T. \tag{1}$$

Для определения $C_p-C_V=T(\partial p/\partial T)_V(\partial V/\partial T)_p$ из выражений $\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V$ и $\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p$ находим $(\partial p/\partial T)_V=(\partial S/\partial V)_T$, $(\partial V/\partial T)_p=-(\partial S/\partial p)_T$. Поэтому

$$C_p-C_V=-T(\partial S/\partial V)_T(\partial S/\partial p)_T.$$

Но из формулы (1) следует, что $(\partial S/\partial V)_T\sim T$, $(\partial S/\partial p)_T\sim T$ и, следовательно, $C_p-C_V\sim T^3$.

5.13. $C_p-C_V=T(\partial p/\partial T)_V(\partial V/\partial T)_p$. Из выражений $\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V$ и $\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p$ находим: $(\partial p/\partial T)_V=(\partial S/\partial V)_T$, $(\partial V/\partial T)_p=-(\partial S/\partial p)_T$, поэтому

$$C_p-C_V=-T(\partial S/\partial V)_T(\partial S/\partial p)_T.$$

Так как $C_V=T(\partial S/\partial T)_V=\alpha T^3$, то зависимость энтропии от температуры определяется формулой

$$S=\int_0^T\alpha T^2\mathrm{d}T=3\alpha T^3.$$

Поэтому $(\partial S/\partial V)_T \sim T^3$, $(\partial S/\partial p)_T \sim T^3$ и, следовательно, $C_p - C_V \sim T^7$. И вообще, если при $T \to 0$ К энтропия изменяется по закону $S = \alpha T^n$, то разность $C_p - C_V \sim T^{2n+1}$

6.1. Для идеального газа $\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \frac{R}{V}\mathrm{d}V$ Из выражения $\delta Q = C_V \mathrm{d}T + p_0 \mathrm{d}V$ при адиабатной изоляции $(\delta Q = 0)$ находим $C_V \mathrm{d}T = -p_0 \mathrm{d}V$, поэтому

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\frac{RT}{V} - p_0\right)\mathrm{d}V = \frac{1}{T}(p - p_0)\mathrm{d}V,$$

где $p = RT/V$ — давление газа. Отсюда видно, что равновесие $(\mathrm{d}S = 0)$ возможно только при $p = p_0$, причем, как мы сейчас покажем, энтропия в этом случае максимальная. Энтропия идеального газа равна

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

Пусть объем газа изменился на δV, а температура — на δT. Тогда

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T + \delta T}{T} + R \ln \frac{V + \delta V}{V} \approx C_V \frac{\delta T}{T} +$$

$$+ R\frac{\delta V}{V} - \frac{1}{2}\left[C_V \frac{\delta T^2}{T^2} + R\frac{\delta V^2}{V^2}\right] = \frac{1}{T}\left[\frac{RT}{V} - p_0\right]\delta V - \frac{1}{2}\left[C_V \frac{\delta T^2}{T^2} + R\frac{\delta V^2}{V^2}\right],$$

откуда $\delta S = (1/T)(p - p_0)\delta V$ и

$$\delta^2 S = -\left[C_V \frac{\delta T^2}{T^2} + R\frac{\delta V^2}{V^2}\right]. \qquad (1)$$

Из выражения (1) видно, что оно отрицательно при любых δT и δV. Следовательно, при равновесии энтропия максимальна.

6.2. Основное неравенство термодинамики для неравновесных процессов (3.59), приведенное к независимым переменным S и p, принимает вид

$$\mathrm{d}H < T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p,$$

откуда видно, что в системе с $S = \mathrm{const}$ и $p = \mathrm{const}$ равновесие наступает при минимуме энтальпии. Из основного неравенства (6.3)

$$\mathrm{d}U < T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

видим также, что в системе с постоянной энтропией и объемом равновесие наступает при минимуме внутренней энергии.

6.3. Имеем двухфазную систему, состоящую из разных веществ (например, вода и керосин). Энтропия такой системы

$$S = N_1 s_1 + N_2 s_2,$$

а внутренние параметры N_1, N_2, v_1 v_2, и u_1 и u_2 удовлетворяют условиям

$$N_1 = \mathrm{const}, \quad {}_2 = \mathrm{const}, \quad N_1 u_1 + N_2 u_2 = U = \mathrm{const}, \quad N_1 v_1 + N_2 v_2 = V = \mathrm{const}.$$

Таким образом, из шести параметров независимыми являются два, например v_1 и u_1.

Условие равновесия найдем из $\delta S = 0$ при дополнительных условиях $\delta N_1 = \delta N_2 = 0$, $N_1 \delta u_1 + N_2 \delta u_2 = 0$, $N_1 \delta v_1 + N_2 \delta v_2 = 0$. Имеем $N_1 \delta s_1 + N_2 \delta s_2 = 0$, или

$$N_1 \frac{\delta u_1 + p_1 \delta v_1}{T_1} + N_2 \frac{\delta u_2 + p_2 \delta v_2}{T_2} = 0, \quad N_1 \frac{\delta u_1 + p_1 \delta v_1}{T_1} - N_1 \frac{\delta u_1 + p_2 \delta v_1}{T_2} = 0,$$

откуда

$$\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)\delta u_1+\left(\frac{p_1}{T_1}-\frac{p_2}{T_2}\right)\delta v_1=0 \quad \text{и} \quad T_1=T_2,\ p_1=p_2.$$

На химические потенциалы никакое условие в данном случае не накладывается, так как у разных веществ не может быть обмена частицами.

6.4. По определению термодинамического равновесия, температура во всех частях тела будет одной и той же. Найдем второе условие равновесия для тела, находящегося в поле, в котором потенциальная энергия на одну частицу равна φ, исходя из минимума термодинамического потенциала при равновесии.

Различные части тела находятся в различных условиях при наличии поля. Изменение энергии малой части тела определяется не только, как раньше (при отсутствии поля), величиной $\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V+\mu\mathrm{d}N$, но еще и изменением потенциальной энергии частиц, входящих в рассматриваемую часть тела. Поэтому для системы в поле $\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V+\mu\mathrm{d}N+\varphi\mathrm{d}N$, откуда

$$\mathrm{d}G=-S\,\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p+(\mu+\varphi)\mathrm{d}N,\quad \mu+\varphi=(\partial\Phi/\partial N)_{p,T},$$

а термодинамический потенциал всего тела

$$G=\int(\mu+\varphi)\mathrm{d}N.$$

Из условия равновесия относительного распределения частиц

$$\delta G=\int(\mu+\varphi)\delta(\mathrm{d}N)=0$$

при сохранении полного числа частиц в теле $\int\delta(\mathrm{d}N)=0$ получаем, что при равновесии тела в поле должно соблюдаться условие $\mu+\varphi=\mathrm{const}$, т. е. «полные» потенциалы всех частей тела должны быть равны друг другу.

В поле тяготения φ является функцией координат x, y, z центра масс молекул, поэтому при равновесии

$$\mu(T,p)+\varphi(x,y,z)=\mathrm{const}. \qquad (1)$$

Отсюда видно, что давление в разных частях при равновесии системы в поле разное; при отсутствии поля p везде одно и то же. Дифференцируя выражение (1), получаем $\mathrm{d}\mu+\mathrm{d}\varphi=0$.

В случае однородного поля тяжести, когда $\varphi=mgz$,

$$v\,\mathrm{d}p+mg\,\mathrm{d}z=0,$$

и так как $m/v=\rho$ — плотность среды, то

$$\mathrm{d}p=-\rho g\,\mathrm{d}z$$

— обычное выражение для изменения гидростатического давления газа или жидкости с высотой.

6.5. Для системы в целом условия устойчивости (6.17) справедливы в случае однородной системы, когда давление во всех точках одинаково, а теплоемкость всей системы равна сумме теплоемкостей частей. Для неоднородной системы эти условия верны лишь локально и их нельзя перенести на всю систему в целом. При наличии поля, например, давление в разных местах разное, энергия, а следовательно, и теплоемкость не аддитивны. Поэтому из того, что $C_V>0$ для малой части звезды, не следует, что теплоемкость будет положительной у всей звезды в целом.

6.6. Устойчивые состояния, определяемые участками BC и FE кривой Ван-дер-Ваальса, в обычных условиях не наблюдаются. Их можно наблюдать

лишь в некоторых специальных условиях, что и указывает на их меньшую устойчивость (метастабильность). Состояния участка BC достигаются, например, быстрым охлаждением водяного пара, в результате чего при отсутствии в сосуде пыли и электрических зарядов в нем некоторое время будет существовать переохлажденный (пересыщенный) пар, соответствующий одной из точек участка BC. Состояния участка FE достигаются при медленном расширении жидкости в сосуде, закрытом вплотную поршнем (так что между жидкостью и паром нет никакой газовой прослойки), но они не соответствуют перегретой жидкости. Дело в том, что *перегретой* жидкостью, как известно, называется жидкость, нагретая выше температуры кипения (т. е. температуры, при которой упругость паров жидкости, находящейся под некоторым внешним давлением, например атмосферным, делается равной этому внешнему давлению), но не кипящая, т. е. не образующая под поверхностью пузырей пара, а лишь испаряющаяся с поверхности. Она, следовательно, может как испаряться, так и кипеть. Но это происходит лишь в случае, когда испаряющиеся молекулы удаляются из жидкости, т. е. когда сосуд будет или открыт, или закрыт подвижным поршнем, находящимся под постоянным давлением. Поэтому говорить о перегретой жидкости в закрытом сосуде и соответствии точек на ветви FE такому ее состоянию не имеет смысла. Изотерма за вычетом участка EC описывает равновесные состояния, которые при отсутствии возмущающих внешних факторов могут существовать сколь угодно продолжительное время. Перегретая же жидкость посредством испарения с поверхности постепенно переходит в пар.

6.7. Работа на единицу объема изотропного магнетика, совершаемая при изменении в нем индукции магнитного поля, равна

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}(\mathbf{H}, \mathrm{d}\mathbf{B}).$$

Так как $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{J}$, то $\delta W = -1/(4\pi)(\mathbf{H}, \mathrm{d}\mathbf{B}) = -1/(4\pi)(\mathbf{H}, \mathrm{d}\mathbf{H} + 4\pi\mathrm{d}\mathbf{J}) = -\mathrm{d}\left[\mathbf{H}^2/(8\pi)\right] - (\mathbf{H}, \mathrm{d}\mathbf{J})$.

Для парамагнетиков и ферромагнетиков $\mathbf{H} \uparrow\uparrow \mathbf{J}$, поэтому

$$(\mathbf{H}, \mathrm{d}\mathbf{J}) = H\,\mathrm{d}J, \quad \delta W = -\mathrm{d}\left[H^2/(8\pi)\right] - H\,\mathrm{d}J,$$

$$\mathrm{d}U' = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + H\,\mathrm{d}J.$$

Для диамагнетиков $\mathbf{J} \uparrow\downarrow \mathbf{H}$, поэтому $(\mathbf{H}, \mathrm{d}\mathbf{J}) = -H\,\mathrm{d}J$,

$$\delta W = -\mathrm{d}\left[H^2/(8\pi)\right] + H\,\mathrm{d}J \quad \text{и} \quad \mathrm{d}U' = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V - H\,\mathrm{d}J.$$

Следовательно, условие устойчивости для диамагнетиков имеет вид

$$\left(\frac{\partial H}{\partial J}\right)_{S,V} = \frac{1}{\varkappa} < 0,$$

что приводит в соответствии с опытом к $\varkappa < 0$.

Таким образом, сомневаться в правильности пользования для магнетиков величиной $\mathbf{J}$ вместо $\mathbf{B}$ нет оснований.

6.8. При тепловом равновесии количество электронов, испускаемых за 1 с, равно количеству поглощаемых. Равновесная плотность n электронов в объеме V при температуре T определяется из условия минимума свободной энергии.

Пусть $V = 1$. Внутренняя энергия электронного газа складывается из средней кинетической энергии и суммы работ выхода:

$$U = {}^3/_2 nkT + nl,$$

а его свободная энергия

$$F=U-TS={}^3/_2nkT+nl-Tnk({}^3/_2\ln T-\ln n-\ln b).$$

Из условия минимума $F\left[(\partial F/\partial n)_{T,V}=0\right]$ находим равновесную плотность электронного газа в полости:

$$n=bT^{3/2}e^{-l/(kT)},$$

где b — постоянная величина, равная $2(2\pi mk)^{3/2}/h^3$.

Пользуясь полученной формулой, можно найти число N электронов, выходящих из горячей металлической поверхности. Оно непосредственно определяет силу тока насыщения накаленного катода.

6.9. Из условий устойчивости равновесия $\left[T/C_V>0 \text{ и } T/C_p>0\right]$ непосредственно следует, что они будут выполняться при $T\to 0$ К, если при степенной температурной зависимости теплоемкостей $C=aT^n$ показатель $n\geqslant 1$.

Поскольку условия устойчивости получены из основного неравенства термодинамики для неравновесных процессов, которое объединяет первое и второе начала, то, следовательно, вывод об исчезновении теплоемкостей при $T=0$ К можно получить и из этих двух начал термодинамики, а не только из ее третьего начала. Более того, в то время как по третьему началу $n>0$, то исходя из первого и второго начал $n\geqslant 1$.

Следовательно, первые два начала термодинамики не приводят с необходимостью к выводу об обращении в бесконечность коэффициентов устойчивости T/C_V и T/C_p при $T=0$ К.

6.10. Два близких устойчивых равновесных состояния однородной системы связаны неравенством для детерминанта матрицы устойчивости:

$$\Delta T\Delta S-\Delta p\,\Delta V>0 \qquad \textbf{(1)}$$

Выберем в качестве независимых переменных параметры V и T, тогда $p=p(V,T)$ и при $T=\text{const}$ из неравенства (1) получаем

$$\Delta p\,\Delta V=\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T(\Delta V)^2+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T(\Delta V)^3+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T(\Delta V)^4+\ldots<0.$$

Если $(\partial p/\partial V)_T=0$, то

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T(\Delta V)^3+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T(\Delta V)^4+\ldots<0.$$

Это неравенство будет справедливо при любом ΔV (положительном и отрицательном), если

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

6.11. Будем характеризовать однородную систему независимыми переменными S, p; тогда $T=T(S,p)$ и из неравенства для матрицы устойчивости

$$\Delta T\Delta S-\Delta p\,\Delta V>0$$

при $p=\text{const}$ получаем

$$\Delta T\Delta S=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)(\Delta S)^2+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p(\Delta S)^3+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p(\Delta S)^4+\ldots>0,$$

а если $(\partial T/\partial S)_p=0$, то

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p (\Delta S)^3+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p (\Delta S)^4+\ldots>0.$$

Для того чтобы это неравенство было справедливо при любом ΔS, должно быть

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p=0,\ \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p>0.$$

6.12. Выберем в качестве независимых переменных однородной системы параметры V и p. Тогда $T=T(V,p)$ и $S=S(V,p)$. Из неравенства для матрицы устойчивости $\Delta T\Delta S-\Delta p\Delta V>0$ при $p=\text{const}$ получаем $\Delta T\Delta S>0$: следовательно, в этом случае при изменении объема V система переходит из одного устойчивого состояния в такое другое устойчивое состояние, в котором T_1 и S_1 или одновременно больше или одновременно меньше начальных значений соответственно T и S. Поэтому если $\Delta S>0$, то

$$\Delta T=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \Delta V+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p (\Delta V)^2+\ldots>0.$$

если же $\Delta S<0$, то

$$\Delta T=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \Delta V+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p (\Delta V)^2+\ldots<0.$$

Если в некотором устойчивом состоянии $(\partial T/\partial V)_T=0$, то в первом случае ($\Delta S>0$, что соответствует, например, $\Delta V>0$) имеем

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p (\Delta V)^2+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 T}{\partial V^3}\right)_p (\Delta V)^3+\ldots>0,$$

а во втором случае (при $\Delta S<0$, соответствующем $\Delta V<0$)

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p (\Delta V)^2+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 T}{\partial V^3}\right)_p (\Delta V)^3+\ldots<0.$$

Эти неравенства (одно при $\Delta V>0$, а другое при $\Delta V<0$) выполняются, если

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p=0,\ \left(\frac{\partial^3 T}{\mathrm{d}V^3}\right)_p>0.$$

Установленный положительный знак третьей производной связан с предположением, что с увеличением объема при постоянном давлении энтропия системы увеличивается ($\Delta S>0$ при $\Delta V>0$), при обратном предположении $(\partial^3 T/\partial V^3)_p<0$. Иначе говоря, при $(\partial T/\partial V)_p=0$ условия устойчивости равновесия не определяют знака третьей производной (этот знак может быть как положительным, так и отрицательным, если сама производная не равна нулю).

6.13. Выберем в качестве независимых переменных однородной системы T и S. Тогда $p=p(T,S)$ и $V=V(T,S)$. Из неравенства для матрицы устойчивости

$$\Delta T\Delta S-\Delta p\,\Delta V>0$$

при $T=\text{const}$ получаем $\Delta p\Delta V<0$ и, следовательно, в этом случае при изменении энтропии S система переходит из одного устойчивого состояния V, p в такое другое, в котором или $p_1>p$ и одновременно $V_1<V$, или $p_1>p$ и одновременно $V_1>V$. Поэтому если $\Delta V>0$ или $\Delta V<0$, то соответственно получаем:

$$\Delta p=\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \Delta S+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial S^2}\right)_T (\Delta S)^2+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial S^3}\right)_T (\Delta S)^3+\ldots<0,$$

$$\Delta p=\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \Delta S+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial S^2}\right)(\partial S)^2+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial S^3}\right)_T (\Delta S)^3+\ldots>0.$$

Если в некотором состоянии $(\partial p/\partial S)_T=0$, то в первом случае ($\Delta V>0$, что соответствует, например, $\Delta S>0$)

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial S^2}\right)_T (\Delta S)^2+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial S^3}\right)_T (\Delta S)^3+\ldots<0.$$

а в другом случае (при $\Delta V<0$, соответствующем $\Delta S<0$)

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial S^2}\right)_T (\Delta S)^2+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial S^3}\right)_T (\Delta S)^3+\ldots>0.$$

Для того чтобы выполнялись эти неравенства, необходимо, чтобы

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial S^2}\right)_T=0,\ \left(\frac{\partial^3 p}{\partial S^3}\right)_T<0.$$

Отрицательный знак третьей производной связан с предположением, что с увеличением энтропии при постоянной температуре объем системы увеличивается, при обратном предположении $(\partial^3 p/\partial S^3)_T<0$. Это означает, что при $(dp/\partial S)_T=0$ условия устойчивости допускают любой знак третьей производной (если она не равна нулю).

6.14. Выберем в качестве независимых переменных однородной системы параметры V и S. Тогда $p=p(V, S)$, $T=T(V, S)$ и при $S=\text{const}$ из неравенства $\Delta T\Delta S-\Delta p\Delta V>0$ для матрицы устойчивости получаем

$$\Delta p\,\Delta V=\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S (\Delta V)^2+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)(\Delta V)^3+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)(\Delta V)^4+\ldots<0.$$

Если в некотором состоянии $(\partial p/\partial V)_S=0$, то условиями устойчивости этого состояния являются

$$(\partial^2 p/\partial V^2)_S=0 \text{ и } (\partial^3 p/\partial V^3)_S<0.$$

6.15. Для решения задачи рассмотрим следующий изотермический цикл, протекающий при неизменном объеме. Пусть система находится в равновесном состоянии x_0. Включим бесконечно медленно такое силовое поле U, что система приобретает состояние x. Этот процесс обратимый и при наличии дополнительного силового поля U состояние x равновесное. Работа системы при этом процессе

$$W=\psi(x_0)-\psi(x).$$

Выключим мгновенно поле U. При этом совершается работа $W_1=U$, а система без поля оказывается в неравновесном состоянии. Постепенно и без совершения работы ($V=\text{const}$) она придет в состояние равновесия x_0. Так как вечный двигатель второго рода невозможен, то работа за цикл не может быть положительной, т. е.

$$W+W_1=\psi(x_0)-\psi(x)+U<0,$$

откуда

$$F(x)=\psi(x)-U>\psi(x_0)=F(x_0),\ F(x)>F(x_0)$$

или

$$\Delta F = F(x) - F(x_0) < 0.$$

что выражает общее условие равновесия системы в термостате при постоянном объеме.

7.1. Поскольку переход от положительной термодинамической температуры к отрицательной осуществляется не через 0 К, а через бесконечную температуру, то разность между положительной и отрицательной температурами всегда бесконечна. Это указывает на неудовлетворительность существующей термодинамической шкалы и на необходимость перехода к шкале $T = -1/T$, которая не обладает отмеченным недостатком.

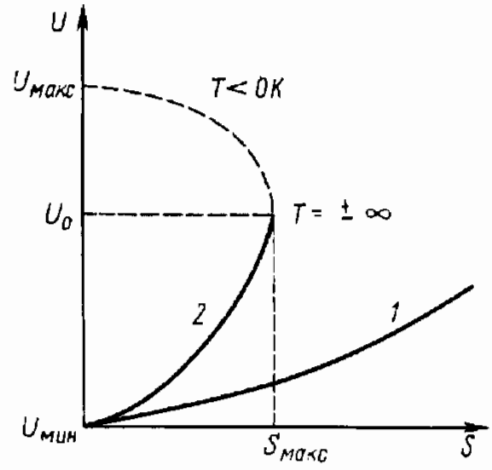

Рис. 67.

7.2. Из основного уравнения термодинамики находим

$$T = (\partial U/\partial S)_a. \qquad (1)$$

Принимая это равенство за определение термодинамической температуры, мы видим, что если внутренняя энергия системы в некоторой области состояний может быть такой, что частная производная по энтропии (1) оказывается отрицательной, то соответствующее состояние будет состоянием с отрицательной температурой.

В обычных системах не существует верхнего предела для значений энергии и функция $U(S)$ монотонно возрастает, так что температура T всегда положительна (рис. 67, кривая *1*). Однако у некоторых (необычных) систем энергия ограничена сверху, поэтому для этих систем

$$U_{мин} \leqslant U \leqslant U_{макс}.$$

Поскольку необычные системы могут иметь как положительную, так и отрицательную температуру, то функция $U(S)$ монотонно возрастает лишь до некоторого значения энергии U_0, в которой энтропия достигает максимального значения $S = S_{макс}$. При дальнейшем увеличении энергии производная $(\partial U/\partial S)_a$ будет отрицательной ($T < 0$ К, кривая *2*).

8.1. Преобразования Лоренца для давления можно получить исходя из определения давления, зная закон преобразования силы, действующей на поверхность тела, движущегося вдоль оси:

$$F_x = F_x^0, \quad F_y = F_y^0\sqrt{1-\beta^2}, \quad F_z = F_z^0\sqrt{1-\beta^2}.$$

Так как поверхность, перпендикулярная оси X, не испытывает сокращения Лоренца, а поверхности, перпендикулярные двум другим осям, сокращаются в отношении $\sqrt{1-\beta^2}$, то $p = p_0$.

Этот результат является частным случаем релятивистских преобразований компонент напряжений, когда они сводятся к нормальному давлению: $p = t_{xx} = t_{yy} = t_{zz}$, $t_{ij} = 0$ $(i \neq j)$.

8.2. В релятивистской термодинамике стенки, ограничивающие систему, играют существенную роль. Рассмотрим систему в цилиндре с площадью s торцовой стенки, коаксиальном с направлением движения. Пусть система движется со скоростью v относительно наблюдателя. Если давление внутри системы p, то задняя стенка цилиндра совершает за 1 с работу psv над системой, а система — такую же работу на передней стенке. Следовательно, энергия

протекает через систему вперед, возвращаясь обратно через боковые стенки. Этот поток энергии вперед через систему и обратный поток через стенки увеличивает импульс системы и уменьшает импульс стенок.

Импульс, переносимый этим потоком энергии, может быть подсчитан на основе простого мысленного эксперимента, который обнаруживает реальность такого потока. Допустим, что обе торцовые стенки одновременно в собственной системе цилиндра быстро убираются и мы приходим к «освобожденной» системе. В собственной системе отсчета рассматриваемая термодинамическая система будет бурно расширяться, симметрично вперед и назад относительно направления движения. Однако центр масс системы не изменит своего положения относительно центра масс стенок. Но наблюдателю весь этот процесс представляется совсем иначе. Он обнаружит, что задняя стенка удаляется раньше, а передняя стенка — позже, причем время запаздывания

$$\Delta t=\frac{\Delta t^{(0)}+(v/c^2)l^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}}=\frac{vl^{(0)}}{c^2\sqrt{1-\beta^2}},$$

где $l^{(0)}$ — длина цилиндра в собственной системе отсчета. Этот наблюдатель установит, что стенки сообщают системе импульс силы $-ps\,\Delta t=vpV^{(0)}/(c^2\sqrt{1-\beta^2})$. Тем не менее центры масс стенок и системы, как и раньше, совпадают. Это может быть только в том случае, если система в начальный момент обладает некоторым избытком импульса (тогда как у стенок есть некоторая нехватка импульса), который в точности компенсируется импульсом, передаваемым в течение промежутка времени Δt. Этот избыток импульса $\Delta g=pV^{(0)}/c^2\sqrt{1-\beta^2}$.

8.3. Пусть в цилиндре движутся два фотона в разных направлениях и в собственной системе отражаются от переднего и заднего торцов одновременно. По отношению к движущейся системе отсчета отражения этих двух фотонов не одновременны, а отличаются на промежуток времени $\Delta t=vl^{(0)}/(c^2\sqrt{1-\beta^2})$.

В течение этого промежутка оба фотона движутся вперед. Избыток импульса Δg фотонов, наблюдаемый относительно движущейся системы отсчета, равен импульсу этих фотонов.

Движущийся наблюдатель установит, что в течение промежутка времени Δt стенки сообщают фотонам импульс силы $ps\,\Delta t=vpV^{(0)}/(c^2\sqrt{1-\beta^2})$, вследствие чего их общий импульс

$$g=pV^{(0)}/(c^2\sqrt{1-\beta^2}).$$

9.1. Из уравнения

$$\delta Q=C_V\,\mathrm{d}T+T(\partial p/\partial T)_V\,\mathrm{d}V$$

находим, что при изотермическом процессе

$$\delta Q=T(\partial p/\partial T)_V\,\mathrm{d}V.$$

Зависимость производной $(\partial p/\partial T)_V$ от T и V, как и само уравнение состояния $p=p(V,T)$, нельзя определить исходя из первого и второго начал термодинамики. Поэтому на основании этих законов нельзя сделать однозначный вывод, что нулевая изотерма $(T=0)$ совпадает с адиабатой $(\delta Q=0)$ или не совпадает.

Действительно, если уравнение состояния системы таково, что $(\partial p/\partial T)_V\to\mathrm{const}$ при $T\to 0$ К (как, например, в случае идеального газа), то $\delta Q=0$ при $T=0$ К; если же система такова, что для нее $(\partial p/\partial T)_V\to\mathrm{const}/T$ при $T\to 0$ К (что будет иметь место, например, в случае системы с уравнением состояния $pV=a\ln bT$), то $\delta Q\neq 0$ при $T=0$ К. Вывод о совпадении изотермического процесса при

$T=0$ К с адиабатным можно сделать только на основании третьего начала, согласно которому $(\partial p/\partial T)_V=0$ при $T=0$ К для всех тел. Отсюда следует, что ни идеальный газ, ни вещество с уравнением состояния $pV=a\ln bT$ по третьему началу при $T\to 0$ К существовать не могут, хотя по первому и второму началам они возможны при любой температуре.

9.2. Ошибка в приведенном доказательстве состоит в том, что, принимая совпадение изотермы AB с осью энтропии, допускается возможность цикла Карно с $T_2=0$ К. А это противоречит второму началу (см. § 18).

9.3. Ошибка содержится в геометрическом доказательстве того, что при допущении $C_V^k=\infty$ элементарная площадка в вершине прямого угла, образованного критическими изохорой и изобарой на плоскости V, p, исчезает на плоскости S, T и, следовательно, в противоречии с первым началом якобиан D вырождается (равен нулю). В действительности же, как следует из простых вычислений, элементарная площадка $\mathrm{d}V\mathrm{d}p$ на плоскости V, p около критической точки, имеющая вид прямоугольника, преобразуется на плоскости S, T в вытянутый параллелограмм, у которого при $C_V^k\to\infty$ основание увеличивается во столько же раз (стремясь к бесконечности), во сколько раз уменьшается высота (стремясь к нулю, так что касательная к критической изохоре на S, T плоскости в пределе совпадает с касательной к критической изобаре), а площадь параллелограмма не изменяется, оставаясь равной площади прямоугольника $\mathrm{d}V\mathrm{d}p$. Поэтому $D=1$ в соответствии с первым началом термодинамики. Таким образом, допущение $C_V^k=\infty$ не противоречит этому закону (см. § 62).

В рамках термодинамики невозможно определять поведение C_V в критической точке. Ее законам не противоречит ни $C_V^k=\mathrm{const}$, ни $C_V^k\to\infty$. Так, газ Ван-дер-Ваальса имеет конечные значения теплоемкости C_V при подходе к критической точке с обеих сторон ($T<T_k$ и $T>T_k$), испытывая в этой точке конечный скачок. Однако это не противоречит термодинамике, хотя в настоящее время известно, что теория газа Ван-дер-Ваальса неправильно описывает характер сингулярности в критической точке.

9.4. Ошибку в приведенном доказательстве легко обнаружить ознакомившись с правильным вычислением к. п. д. цикла Стирлинга в решении задачи 3.21.

9.5. По второму началу термодинамики, энтропия системы является однозначной функцией ее состояния. Изменение энтропии при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от способа перехода — равновесного или неравновесного, если они оба возможны. В противном случае можно было бы построить вечный двигатель второго рода. Однако переход системы из одного состояния в другое, совершаемый адиабатно равновесно ($\delta Q=T\mathrm{d}S=0$), нельзя осуществить адиабатно неравновесно ($\delta Q_{\text{нр}}=0$, $\mathrm{d}S>0$), и наоборот, так как это противоречит второму началу об однозначности энтропии

9.6. При обратимом сообщении телу теплоты тело переходит в разные состояния, поскольку, по второму началу термодинамики, при обратимом сообщении теплоты δQ телу от теплоисточника с температурой T изменение энтропии тела равно $\mathrm{d}S=\delta Q/T$, а при необратимом $\mathrm{d}S'>\delta Q/T$.

9.7. Согласовать приведенные утверждения невозможно, так как одно из них ошибочно. Для фотонного газа адиабата описывается не уравнением Пуассона $pV^\gamma=\mathrm{const}$, где $\gamma=C_p/C_V={}^4/_3$, а уравнением $pV^{4/3}=\mathrm{const}$, в котором показатель степени ${}^4/_3$ не имеет ничего общего с отношением теплоемкостей γ.

9.8. По принципу Каратеодори не только вблизи, но и сколь угодно вдали от любого равновесного состояния термически однородной системы существуют состояния, в которые нельзя попасть при помощи адиабатного процесса, поскольку при этом процессе система проходит только через состояния с одинаковой энтропией и поэтому все другие состояния (независимо от их близости или дальности) для нее недостижимы.

10.1. Согласно уравнению Гиббса — Гельмгольца,

$$\mathscr{E}=\frac{Q_p}{zF}+T\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial T}\right)_p,$$

где Q_p — теплота реакции, отнесенная к молю, а $Q_p/(zF)$ — теплота, отнесенная к заряду (z — валентность, F — постоянная Фарадея).

При $t=25°$ С э. д. с. элемента $\mathscr{E}=0{,}96466$ В, причем за счет теплового резервуара доставляется

$$T(\partial\mathscr{E}/\partial T)_p=4{,}585\cdot10^{-2}\ \text{В}.$$

Теплота реакции на 1 Кл прошедшего через элемент заряда равна

$$Q_p/(zF)=\mathscr{E}-T(\partial\mathscr{E}/\partial T)_p=(0{,}96466-4{,}585\cdot10^{-2})\ \text{Дж/Кл}=0{,}9188\ \text{Дж/Кл}.$$

10.2. Предположим, что химическая реакция, происходящая при прохождении тока через элемент, сопровождается изменением объема. Пусть энергия Гельмгольца и объем имеют первоначальные значения F_1, V_1, а после протекания единицы заряда они равны F_2, V_2. Внешнее давление p и температура T постоянны. Убыль энергии Гельмгольца равна работе на перенесение единицы заряда и на увеличение объема: $\mathscr{E}$ и $p(V_2-V_1)$. Таким образом, $F_1-F_2=\mathscr{E}+p(V_2-V_1)$, откуда

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial p}\right)_T-\left(\frac{\partial F_2}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial p}\right)_T+p\left(\frac{\partial V_2}{\partial p}-\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_T+V_2-V_1.$$

Из выражения $\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}T$ находим $(\partial F/\partial p)_T=-p(\partial V/\partial p)_T$, поэтому

$$(\partial\mathscr{E}/\partial p)_T=V_1-V_2.$$

Эта формула указывает, что если химическая реакция в элементе сопровождается увеличением объема ($V_2>V_1$), то э. д. с. уменьшается при увеличении внешнего давления и наоборот. Если реакция протекает между жидкими или твердыми телами, то изменение объема незначительно и в этом случае э. д. с. практически не зависит от давления; в газовых же элементах зависимость э. д. с. от давления весьма существенна.

10.3. Из (10.8) в случае газа Ван-дер-Ваальса для температуры инверсии получаем уравнение

$$\frac{2a}{V^2}-\frac{RTb}{(V-b)^2}=0.$$

Если отсюда определить V и подставить в уравнение Ван-дер-Ваальса, то мы найдем T_i как функцию давления p:

$$T_i=\frac{8}{9Rb}\left(1\pm\frac{1}{2}\sqrt{1-\frac{3b^2}{a}p}\right)^2,$$

или, вводя критическую температуру $T_{\text{кр}}=8a/(27Rb)$ и критическое давление $p_{\text{кр}}=a/(27b^2)$,

$$T_i=3T_{\text{кр}}\left(1\pm\frac{1}{2}\sqrt{1-\frac{p}{9p_{\text{кр}}}}\right)^2 \qquad (1)$$

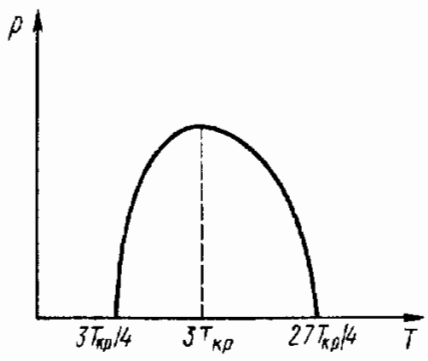

Рис. 68.

Из этой формулы видно, что при $p<9p_{\text{кр}}$ существуют две точки инверсии $T_i^{\text{в}}$

и $T_i^{н}$. С ростом давления $T_i^{в}-T_i^{н}=6T_{кр}\sqrt{1-p/(9p_{кр})}$ уменьшается и при $p=9p_{кр}$ обе точки инверсии сливаются в одну $T_i=3T_{кр}$. Наоборот, при малых давлениях

$$T_i^{н}=3T_{кр}/4=2a/(9Rb),\quad T_i^{в}=27/(4T_{кр})=2a/(Rb).$$

Для большинства газов нижняя точка инверсии находится в области жидкого состояния. На плоскости с осями T, p кривая инверсии [см. (1)] имеет куполообразную форму (рис. 68). Область положительного эффекта лежит внутри кривой. Качественно все это согласуется с опытом.

10.4. $C_p-C_V=T(\partial p/\partial T)_V(\partial V/\partial T)_p$. В точке инверсии $T(\partial V/\partial T)_p=V$, поэтому

$$C_p-C_V=V(\partial p/\partial T)_V.$$

10.5. Магнитокалорический эффект $(\partial T/\partial H)_S$ можно найти из выражения дифференциала энтальпии I, отнесенной к объему магнетика

$$\mathrm{d}I=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p-J\mathrm{d}H.$$

При постоянном давлении $(\partial T/\partial H)_S=-(\partial J/\partial S)_H$. Но $\left(\frac{\partial J}{\partial S}\right)_H=\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H=$ $=\frac{T}{C_H}\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H$, поэтому

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

Для веществ, подчиняющихся закону Кюри—Вейсса $I=CH/(T-\theta)$, получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S=\frac{CTH}{C_H(T-\theta)^2},$$

откуда видно, что магнитокалорический эффект велик вблизи точки Кюри, что в действительности и наблюдается.

10.6. Работа химических сил при изобарно-изотермических процессах равна убыли термодинамического потенциала и определяется уравнением Гиббса—Гельмгольца (10.2)

$$W_p=Q_p+T\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p,$$

где Q_p — тепловой эффект реакции. Известно, что

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p+\sum_i\mu_i\mathrm{d}N_i$$

и при изобарно-изотермических процессах

$$\mathrm{d}G=\sum_i\mu_i\mathrm{d}N_i=\mathrm{d}n\sum_i\mu_i\nu_i,$$

где $\mathrm{d}n$ — число «единичных реакций», определяемых одним набором молекул согласно уравнению реакции. Работа

$$W=-\Delta G=-\Delta n\sum_i\nu_i\mu_i=-\Delta n\sum_i\nu_i\left[kT\ln c_i+kT\ln p+\mu_{0i}(T)\right].$$

Из формулы (10.36) $kT\ln K_c(p,T)=-kT\sum_i\nu_i\ln p-\sum_i\nu_i\mu_{0i}(T)$, поэтому $W=\Delta nkT(\ln K_c-\sum_i\nu_i\ln c_i)$. Определяя отсюда $(\partial W/\partial T)_p$ и подставляя в формулы (10.2), находим

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_p = -\frac{Q_p}{RT^2},$$

т. е. влияние температуры на K_c, а следовательно, и на условие равновесия по отношению к некоторой химической реакции определяется тепловым эффектом Q_p этой реакции.

10.7. Рассмотрим гетерогенную систему из n фаз с k компонентами при постоянной температуре T и давлении p и найдем условия равновесия такой системы.

Общим условием равновесия в этом случае будет $\delta G = 0$. Термодинамический потенциал G гетерогенной системы равен сумме термодинамических потенциалов G^i каждой фазы:

$$G = \sum_{i=1}^{r} G^i(T, p, N_1^i, ..., N_k^i), \tag{1}$$

причем

$$\sum_{i=1}^{n} N_j^i = N_j \quad (j = 1, 2, ..., k). \tag{2}$$

Таким образом, нужно найти минимум выражения (1) при дополнительных связях (2). Для определения условий, при которых достигается этот минимум, решим совместно систему уравнений

$$\delta G = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{k} \frac{\partial G}{\partial N_j} \delta N_j^i = \sum_i \sum_j \mu_j^i \delta N_j^i = 0. \tag{3}$$

$$\sum_{i=1}^{n} \delta N_j^i = 0 \quad (j = 1, 2, ..., k). \tag{4}$$

Умножив каждое из уравнений (4) на соответствующий множитель λ_j и сложив полученные уравнения с уравнением (3), найдем

$$\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{k} (\mu_j^i + \lambda_j) \delta N_j^i = 0. \tag{5}$$

Вариации δN_j^i связаны k уравнениями (4), поэтому k из них зависимы, например δN_j^1 $(j = 1, 2, ..., k)$, т. е. вариации числа частиц каждого компонента, входящего в первую фазу. Выберем множители λ_j такими, чтобы коэффициенты при зависимых вариациях δN_j^1 в уравнении (5) обратились в нуль. Тогда $\lambda_j = -\mu_j^1$ и в уравнении останутся лишь члены с независимыми вариациями δN_j^i $(i \neq 1)$:

$$\sum_{i=2}^{n} \sum_{j=1}^{k} (\mu_j^i - \mu_j^1) \delta N_j^i = 0,$$

откуда

$$\mu_j^i = \mu_j^1 \quad (j = 1, 2, ..., k; \ i = 1, 2, ..., n)$$

или

$$\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = ... = \mu_1^{(n)},$$
$$\mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = ... = \mu_2^{(n)},$$
$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$
$$\mu_k' = \mu_k'' = \mu_k''' = ... = \mu_k^{(n)},$$

т. е. при равновесии гетерогенной системы химические потенциалы каждого компонента во всех фазах одинаковы.

10.8. Реакция образования водяного газа протекает без изменения числа молей. Поэтому

$$K_c = K_p = \frac{c_{H_2O} c_{CO}}{c_{CO_2} c_{H_2}} = \frac{9{,}46 \cdot 9{,}46}{0{,}7 \cdot 80{,}38} = 1{,}591.$$

10.9.

$$\nu_{H_2} = 1, \quad \nu_{I_2} = 1, \quad \nu_{HI} = 2, \quad c_{H_2} c_{I_2} / c_{HI}^2 = K_c = K_p.$$

Если x моль из $a = 8{,}1$ моль H_2 реагирует с тем же числом молей I_2 (из общего числа $b = 2{,}94$ моль) и образуется $2x$ моль HI, то при равновесии

$$c_{H_2} = \frac{a-x}{a+b} = \frac{8{,}1-x}{11{,}04}, \quad c_{I_2} = \frac{b-x}{a+b} = \frac{2{,}94-x}{11{,}04}, \quad c_{HI} = \frac{2x}{a+b} = \frac{2x}{11{,}04},$$

поэтому

$$(8{,}1 - x)(2{,}94 - x)/(4x^2) = 0{,}01984,$$

откуда $x = 2{,}82$. Число молей HI при равновесии $n_{HI} = 5{,}64$.

10.10. Из выражения $d\mu = -s\,dT + v\,dp$ находим $v = (\partial\mu/\partial p)_T$, а используя формулу (10.39), получаем

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{v}{kT}$$

и при изотермических условиях

$$kT \ln \frac{f_2}{f_1} = \int_{p_1}^{p_2} v\,dp. \qquad (1)$$

Это уравнение является основой метода определения летучести. Пусть известна изотерма реального газа $1-2$ (рис. 69) до таких давлений p_0, когда в пределах погрешности опыта поведения реального и идеального газов заметно не отличаются. Рассмотрим в некотором интервале давлений изотермы $v(p)$ реального и идеального газов

Для реального и идеального газов, согласно формуле (I),

$$kT \ln \frac{f}{f_0} = \int_{p_1}^{p} v\,dp = S_{pA2p_0},$$

где S — площадь.

Для идеального газа

$$kT \ln \frac{p}{p_0} = \int_{p_0}^{p} v\,dp = S_{pA'2p_0}.$$

По определению, давление p_0 выбирается таким, чтобы $p_0 = p^x \approx f_0$, поэтому летучесть f при произвольном p равна*)

$$\ln f - \ln p = \omega/(kT),$$

где ω — площадь $AA'2A$.

---

*) Значения f для разных давлений и температур приводятся в справочниках по термодинамике.

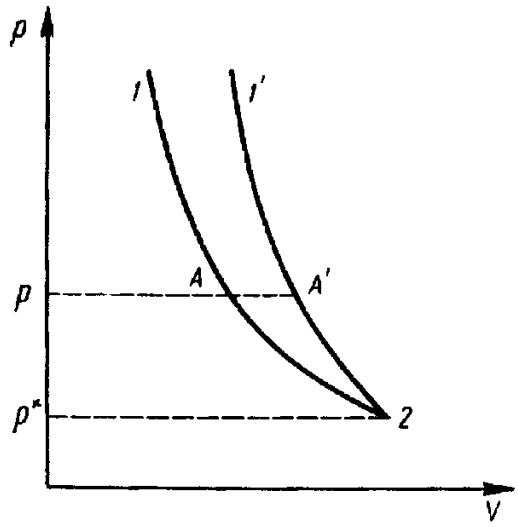

Рис. 69.

10.11. Третье начало термодинамики может быть косвенно использовано для нахождения энтропийной постоянной идеального газа. Действительно, рассмотрим твердое тело в равновесии с газом. Их химические потенциалы при этом должны быть одинаковы: $\mu_1=\mu_2$.

Но $\mu=u-Ts+pv$, поэтому химические потенциалы газа и твердого тела соответственно равны

$$\mu_1=u_1-T(c_p\ln T-R\ln p+s_0)+pv_1,$$
$$\mu_2=u_2-Ts_2+pv_2$$

и, следовательно,

$$RT\ln p=[u_2-u_1+p(v_2-v_1)]+$$
$$+c_pT\ln T-Ts_2+Ts_0,$$

где $s_2=\int\limits_0^T\frac{c_p}{T}\mathrm{d}T$ (по третьему началу термодинамики), а выражение в квадратных скобках представляет собой теплоту возгонки Q, поэтому

$$s_0=-\frac{Q}{T}-c_p\ln T+\int\limits_0^T\frac{c_p}{T}\mathrm{d}T+R\ln p.$$

Определяя экспериментально Q, c_p, p и T, можно вычислить энтропийную постоянную s_0 для газа.

10.12. Число термодинамических степеней свободы определяется уравнением $f=k+2-n$.

1. Имеем одну газообразную фазу (пар), одну жидкую (раствор) и две твердые: $n=4$; число компонентов равно числу химически независимых составных частей системы H_2O, NaCl и KCl – $k=3$. Следовательно, $f=1$. Система с одной степенью свободы называется *моновариантной*. Не изменяя числа фаз такой системы, можно изменять или температуру, или давление, или концентрацию одной из солей раствора.

2. $k=3$, $n=5$ (раствор, три кристалла, пары воды), следовательно, $f=k+2-n=0$.

3. $k=3$ (вода, сахар, керосин), $n=4$ (пар, два раствора, лед), следовательно, $f=1$.

10.13. Правило фаз не изменится. Действительно, если в целом во всех фазах системы недостает m компонентов, то это уменьшает число переменных на m, но одновременно на столько же уменьшится и число уравнений для химических потенциалов.

10.14. Функция u_ν зависит только от ν и T, но не зависит от свойств вещества стенок, окружающих полость. Это непосредственно следует из второго начала термодинамики. В самом деле, пусть даны две полости A и B, стенки которых состоят из разных веществ, но приведены в соприкосновение с тепловыми резервуарами одной и той же температуры T. Предположим, что в этих полостях для одного и того же определенного участка спектра установились

различные значения u_ν. Спроецируем небольшое отверстие, сделанное в A, на такое же отверстие, сделанное в стенке полости B. Прикроем отверстия цветными стеклами, так подобрав их, чтобы они пропускали свет только тех частот ν, которым соответствуют различные значения u_ν. Пусть, например, u_ν в полости A больше, чем в полости B. Тогда B получает от A больше энергии, чем излучает само в обратном направлении. Значит, температура резервуара, окружающего A, станет понижаться, а температура резервуара, окружающего B,— увеличиваться до тех пор, пока оба значения u_ν не сделаются равными. Возникшую разность температур можно было бы использовать с помощью тепловой машины для получения работы. Следовательно, различие значений u_ν для полостей A и B позволило бы построить вечный двигатель второго рода. Поэтому, по второму началу термодинамики, значения u_ν для всех частот в обеих полостях должны быть одинаковыми независимо от вещества стенок.

10.15. Как известно, отверстие в полости ведет себя как черная поверхность и излучение, покидающее через нее полость, по интенсивности и спектральному составу идентично излучению абсолютно черного тела с температурой T. Вычислим, какую энергию в интервале частот $d\nu$ испускает за 1 с полость через отверстие площадью dS при плотности излучения u_ν в полости.

Энергия излучения в интервале $d\nu$, выходящего из отверстия за 1 с по направлению нормали к dS в телесном угле $d\omega$, очевидно, равна доле $d\omega/(4\pi)$ от энергии в цилиндре с основанием dS и высотой c (c — скорость света): $u_\nu d\nu dS c d\omega/(4\pi)$, а энергия излучения, выходящего из отверстия под углом θ к нормали,

$$u_\nu d\nu dS c d\omega \cos\theta/(4\pi). \qquad (1)$$

Общая энергия в интервале $d\nu$, исходящая за 1 с из отверстия, определится интегрированием выражения (1) по полусфере.

Так как $d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, то искомая энергия равна

$$\frac{1}{4\pi} u_\nu d\nu dS c \int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} \cos\theta \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = \frac{1}{4} u_\nu d\nu dS c. \qquad (2)$$

С другой стороны, отверстие имеет ту же спектральную энергетическую светимость, что и черная поверхность той же площади, а именно

$$\varepsilon_\nu dS d\nu. \qquad (3)$$

Приравнивая выражения (2) и (3), получаем соотношение

$$\varepsilon_\nu = c u_\nu / 4$$

между спектральной энергетической светимостью черного тела и плотностью излучения той же частоты внутри полости.

10.16. Импульс фотона частоты ν равен $h\nu/c$. Если θ — угол падения фотона на зеркало, то изменение его импульса в результате удара о зеркало будет $2h\nu\cos\theta/c$, так как изменяется только нормальная его составляющая. Если падающее излучение полностью диффузное, то число фотонов, падающих со всех сторон на площадку, одно и то же. Поэтому, если в 1 см^3 содержится n фотонов, то плотность фотонов, направление движения которых заключено внутри телесного угла $d\omega$, равна $\rho d\omega$, где ρ не зависит от θ и определяется из того, что полная плотность $\rho = n/(4\pi)$. Таким образом, число фотонов, падающих на 1 см^2 в секунду в телесном угле $d\omega$ с осью, наклоненной под углом падения θ, равно $\rho c \cos\theta d\omega$, а давление этих фотонов

$$(2h\nu/c)\cos\theta\cdot\rho c\cos\theta\,d\omega=nh\nu\cos^2\theta\sin\theta\,d\theta.$$

Полное давление равновесного излучения найдем интегрированием этого выражения по всем углам падения:

$$p=nh\nu\int_0^{\pi/2}\cos^2\theta\sin\theta\,d\theta=\frac{nh\nu}{3}=\frac{u}{3},$$

где u — плотность энергии излучения.

10.17. Если на спектральный интервал, ограниченный длинами волн от λ до $\lambda+d\lambda$ или соответствующими частотами от ν до $\nu+d\nu$, приходится энергия излучения dE, то $dE=u_\lambda|d\lambda|=u_\nu|d\nu|$ и спектральная кривая распределения излучения строится как кривая зависимости u_λ от λ и u_ν от ν. Так как $\lambda=c/\nu$, то

$$|d\lambda|/\lambda=|d\nu|/\nu \quad \text{и} \quad u_\nu=\lambda^2u_\lambda/c.$$

Отсюда видно, что положения максимумов функций u_λ и u_ν не совпадают, поскольку различны те значения λ, при которых максимальны u_λ и λ^2u_λ и, следовательно, длина волны λ_m, на которую приходится максимум функции u_ν, и частота ν_m, на которую приходится максимум функции u_ν, не соответствуют друг другу $(\lambda_m\nu_m\neq c)$.

В этом можно также непосредственно убедиться, если определить ν_m из формулы Планка для спектральной плотности энергии по шкале частот:

$$u_\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,\frac{h\nu}{\exp[h\nu/(kT)]-1}=\frac{8\pi k^3T^3}{c^3h^3}\,\frac{x^3}{\exp x-1} \qquad (1)$$

из λ_m из формулы Планка для спектральной плотности энергии по шкале длин волн:

$$u_\lambda=\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\,\frac{1}{\exp[hc/(\lambda kT)]-1}=\frac{8\pi k^5T^5}{c^4h^4}\,\frac{x^5}{\exp x-1}, \qquad (2)$$

где $x=h\nu/(kT)=hc/(kT\lambda)$.

Дифференцируя формулу (1) по ν, получаем уравнение

$$\frac{x}{1-\exp(-x)}=3, \qquad (3)$$

которое имеет решение $x=2{,}8412$, приводящее к закону смещения

$$T/\nu_m=T\bar{\lambda}=0{,}005097\ \text{м}\cdot\text{К}.$$

Дифференцируя формулу (2) по λ, получаем уравнение

$$\frac{x}{1-\exp(-x)}=5, \qquad (4)$$

которое приводит к значению $x=4{,}9651$ или к закону Вина в его обычной форме

$$\lambda_mT=0{,}002896\ \text{м}\cdot\text{К}.$$

Отсюда следует, что максимум функции u_ν приходится на частоту ν_m, которой соответствует длина волны $\bar{\lambda}$ в $4{,}9651/2{,}8214=1{,}759$ раза больше, чем и длина волны λ_m, на которую приходится максимум u_λ.

То, что максимумы функций u_λ и u_ν не совпадают обусловлено тем, что равным интервалам длин волн не соответствуют равные интервалы частот.

Если разделить всю площадь, охватываемую кривыми u_λ и u_ν, на большое число вертикальных полос, то соотношение площадей полос в том и другом случаях представит некоторое распределение плотности энергии по спектру, которое будет определяться только выбором ширины этих полос. Функция u_λ дает спектральное распределение энергии по равным интервалам длин волн $d\lambda$. Функция u_ν дает другое распределение, когда равными интервалами являются разности частот $d\nu$, которые не равны $d\lambda$. Вообще, каждая новая функция длины волны, отложенная по оси абсцисс, дает свое решение вопросу о равенстве спектральных интервалов и свое собственное положение максимума излучения.

Для устранения этой произвольности в положении максимума излучения необходимо отложить по оси абсцисс безразмерную величину $\frac{d\lambda}{\lambda}=d(\ln\lambda)=$ $=\frac{|d\nu|}{\nu}=|d\ln\nu|$. Тогда $dE=u_\lambda\lambda\frac{|d\lambda|}{\lambda}=u_\nu\nu\frac{|d\nu|}{\nu}$ и соответствующие спектральные плотности излучения $u_{\ln}=u_\lambda\lambda=u_\nu\nu$ будут иметь совпадающие максимумы при таком $\lambda_m=c/\nu_m$, которое определяется из уравнения

$$\frac{x}{1-e^{-x}}=4. \qquad (5)$$

получающегося из приравнивания нулю или $\frac{d}{d\nu}(u_\nu\nu)$, или $\frac{d}{d\lambda}(u_\lambda\lambda)$.

Найдем корень уравнения (5). Записывая его в виде $4(1-e^{-x})=x$, замечаем, что корень близок к значению 4. Положив поэтому $x=4-\alpha$, получаем для α уравнение $4e^{-4}e^{\alpha}=\alpha$. Так как α — малая величина, то можно заменить e^{α} на $1+\alpha$, тогда

$$\alpha=\frac{1}{{}^1/_4e^4-1}=0{,}0793$$

и, следовательно.

$$x=h\nu_m/(kT)=hc/(\lambda_m kT)=4-\alpha=3{,}9207.$$

Поэтому

$$\lambda_m T=0{,}003668\ \text{м}\cdot\text{К}.$$

Аналогично решают уравнения (3) и (4).

10.18. По формуле Планка, плотность энергии излучения dE, приходящаяся на спектральный состав ν: $\nu+d\nu$ или λ: $\lambda+d\lambda$, равна

$$dE=u_\nu d\nu=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{d\nu}{\exp[h\nu/(kT)]-1},$$

или

$$dE=u_\lambda d\lambda=\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{d\lambda}{\exp[hc/(\lambda kT)]-1},$$

а полная плотность энергии излучения, по закону Стефана — Больцмана, равна $u=\sigma T^4$. Поэтому относительная спектральная плотность излучения, приходящаяся на спектральный участок ν; $\nu+d\nu$ или соответствующий ему интервал λ; $\lambda+d\lambda$, равна

$$\eta=\frac{u_\nu d\nu}{\sigma T^4}=\frac{8\pi k^4}{c^3h^3\sigma\nu}\frac{x^4}{\exp x-1}d\nu$$

или

$$\eta=\frac{u_\lambda d\lambda}{\sigma T^4}=\frac{8\pi k^4}{c^3h\sigma\lambda}\frac{x^4}{\exp x-1}d\lambda,$$

где $x=h\nu/(kT)=hc/(\lambda kT)$.

Дифференцируя любое из этих выражений по x (т. е. по температуре T) и приравнивая производную $d\eta/dx$ нулю, приходим к уравнению

$$\frac{x}{1-\exp(-x)}=4, \tag{1}$$

откуда $x=hc/(\lambda kT_m)=3.9207$ и $\lambda T_m=0{,}3668$ (T_m — температура, при которой на участок λ; $\lambda+d\lambda$ или соответственно ν; $\nu+d\nu$ приходится наибольшая относительная спектральная плотность излучения). Из выражений для η видно, что максимальное значение η, возможное при каждой длине волны λ, будет одинаково по всему спектру, если постоянно по всему спектру относительное значение $d\lambda/\lambda=|d\nu|/\nu=|d\ln\nu|$.

10.19. При адиабатном расширении системы без совершения работы ее внутренняя энергия не изменяется. Поэтому $U=\sigma T^4V=\sigma T_1^4(V+V_1)$, откуда $T/T_1=\sqrt[4]{(V+V_1)/V}$. Но $S=4\sigma T^3V/3=4U/(3T)$, $S_1=4U/(3T_1)$, поэтому

$$S_1/S=T/T_1 \quad \text{и} \quad S_1/S=\sqrt[4]{(V+V_1)/V}.$$

10.20. Закон Стефана — Больцмана $u=\sigma T^4$ и выражение $p=u/3$ справедливы и в гравитационном поле. Вместе с тем верно также, что давление и плотность излучения на нижнем уровне больше, чем на верхнем. Дело в том, что коэффициент σ в законе Стефана – Больцмана зависит от скорости света в вакууме, а она не постоянна в гравитационном поле.

10.21. Излучения от разных тел, впущенные в полость с белыми стеклами, находится в термодинамическом равновесии, хотя температуры различных лучей разные. Это равновесие не является устойчивым, так как не обладает максимумом энтропии. Но если в полость внести пылинку, то получается равновесное излучение, соответствующее устойчивому равновесию с одной и той же температурой для всех лучей.

Устойчивое равновесие между излучениями различных частот наступает при максимуме энтропии

$$S=\int_0^\infty S(\nu)\,d\nu, \tag{1}$$

если энергия (или плотность энергии) $u=\int_0^\infty u(\nu)\,d\nu$ остается постоянной. Это означает, что при переходе возможно малой энергии от излучения одной частоты к излучению другой частоты вариация энтропии $\delta S=0$ при $\delta u=0$, т. е.

$$\delta S=\int_0^\infty \delta S(\nu)\,d\nu=\int_0^\infty \frac{\partial S(\nu)}{\partial u(\nu)}\delta u(\nu)\,d\nu=0$$

при $\delta u=\int_0^\infty \delta u(\nu)\,d\nu=0$.

Умножая последнее равенство на множитель Лагранжа $(-C)$ и складывая с первым равенством, получим

$$\int_0^\infty\left[\frac{\partial S(\nu)}{\partial u(\nu)}-C\right]\delta u(\nu)\,d\nu=0.$$

Ввиду независимости отдельных монохроматических групп лучей друг от друга подынтегральное выражение равно нулю и, следовательно, $\partial S(\nu)/\partial u(\nu)=C$.

Величина C имеет для каждого черного излучения определенное значение, одно и то же для всех частот. Отсюда следует, что она может быть только функцией температуры и, как мы сейчас покажем, равна $1/T$. Действительно, пусть при сообщении полости объемом $V=1$ см^3=const некоторого количества теплоты температура излучения стала $T+\mathrm{d}T$. Тогда энтропия S изменилась на $\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}T=\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}T$, так как $T\mathrm{d}S=\mathrm{d}u$ (при $V=\mathrm{const}$). Но из уравнения (1)

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}=\int_0^\infty\frac{\partial S(\nu)}{\partial u(\nu)}\frac{\partial u(\nu)}{\partial T}\mathrm{d}\nu=C\int_0^\infty\frac{\partial u(\nu)}{\partial T}\mathrm{d}\nu,$$

т. е. $\mathrm{d}S/\mathrm{d}T=C\mathrm{d}u/\mathrm{d}T$, поэтому $C=1/T$.

Таким образом, равновесное излучение, которое устанавливается в полости после внесения пылинки, представляет собой систему лучей в устойчивом равновесии с одной и той же температурой — температурой пылинки или стенок.

10.22. Предположим противное: пусть после равновесного адиабатного расширения от плотности u_1 до плотности u_2 излучение перестало быть черным по спектральному составу. Так как излучение — система, которая находится в устойчивом равновесии, то, если излучение u_2 привести в соприкосновение с телом температуры T_2, с которым оно будет находиться в равновесии (т. е. общая энергия излучения не изменится), излучение с течением времени будет черным. Система без изменения полной энергии перейдет в устойчивое равновесие, что связано с ростом энтропии. Следовательно, энтропия черного излучения с плотностью u_2 должна быть больше энтропии черного излучения начального состояния с плотностью u_1.

Рассмотрим теперь обратный процесс адиабатного сжатия до начальной плотности u_1. Энтропия излучения при этом не изменится, но излучение, по нашему предположению, обладает другим составом, чем черное излучение при начальной температуре T_1. В то же время энтропия его больше энтропии черного излучения при той же энергии. При соприкосновении с телом T_1 это излучение станет черным, соответствующим устойчивому равновесию, однако этот процесс перехода в устойчивое равновесие должен быть связан с уменьшением энтропии без всякой компенсации, т. е. без изменения в окружающих телах, что противоречит второму началу.

Таким образом, адиабатный процесс с черным излучением переводит его снова в черное излучение другой температуры.

10.23. Полная плотность энтропии равновесного излучения равна

$$s=\int_0^\infty s_\nu(\nu,T)\,\mathrm{d}\nu=\frac{4}{3}\sigma T^3.$$

Если в интеграле перейти к новой переменной интегрирования x полагая $\nu=xT$, то множитель T^3 перед интегралом по x будет только при структурной формуле для спектральной плотности энтропии в виде $s_\nu(\nu,T)=\nu^2\varphi(x)=\nu^2\varphi\left(\frac{\nu}{T}\right)$, так как

$$s=\int_0^\infty s_\nu\,\mathrm{d}\nu=T^3\int_0^\infty x^2\varphi(x)\,\mathrm{d}x.$$

10.24. Для равновесного излучения

$$U=\sigma T^4 V \quad \text{и} \quad p=\sigma T^4/3,$$

поэтому $C_V=4\sigma T^3 V$ и удельная теплоемкость при постоянном объеме

$$c_V=4\sigma T^3=30{,}56\cdot 10^{-16}\,T^3 \text{ Дж/(К}\cdot\text{м}^3).$$

Так как для излучения изобарный процесс одновременно является изотермическим, то $C_p=C_T=\infty$, поскольку изотермическая теплоемкость равна бесконечности. Это следует также из соотношения

$$C_p=C_V-\frac{T\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T},$$

поскольку давление излучения не зависит от объема. Поэтому

$$\gamma=C_p/C_V=\infty, \quad C_p-C_V=\infty.$$

Энергия моля одноатомного газа

$$U={}^3/_2\,RT,$$

молярная теплоемкость

$$C_V={}^3/_2\,R,$$

удельная теплоемкость

$$c_V=\frac{3R}{2V}=\frac{3\cdot 8{,}314}{2\cdot 22{,}4\cdot 10^{-3}}=545 \text{ Дж/(К}\cdot\text{м}^3)$$

Таким образом,

$$c_V^{\text{изл}}/c_V^{\text{газа}}=5{,}6\cdot 10^{-18}\,T^3.$$

При обычной температуре (~ 300 К) отношение теплоемкостей чрезвычайно мало. Сравнимыми эти величины становятся при $T\approx 10^6$ К.

10.25. Внутренняя энергия U плазмы складывается из кинетической энергии хаотического движения частиц $U_{\text{ид}}$ (внутренняя энергия идеального газа) и средней энергии их электростатического взаимодействия U_e

$$U=U_{\text{ид}}+U_e.$$

Здесь $U_{\text{ид}}=C_V T$, $U_e=\dfrac{1}{2}\sum\limits_{i=1}^{2N} e_i\varphi_i$,

где φ_i — потенциал поля, создаваемого в месте нахождения i-го заряда всеми остальными зарядами.

В случае плазмы из двух сортов противоположно заряженных частиц

$$U_e={}^1/_2\,Ne\varphi^+-{}^1/_2\,Ne\varphi^-={}^1/_2\,Ne(\varphi^+-\varphi^-),$$

где φ^+ (φ^-) — потенциал поля, создаваемого всеми зарядами, кроме данного положительного (отрицательного) заряда в месте нахождения этого заряда.

Найдем φ^+ и φ^-. В непосредственной близости от данного заряда преобладают, очевидно, заряды противоположного знака. Если на некотором расстоянии r от этого заряда концентрация положительных зарядов n^+, а от-

рицательных зарядов n^-, то плотность заряда в этом месте $\rho(r)=e(n^+-n^-)$. Потенциал поля, создаваемого всеми зарядами (в том числе и зарядом e), определяется уравнением Пуассона $\Delta\varphi(r)=-4\pi\rho(r)$.

Заряженные частицы находятся в этом, ими создаваемом (самосогласованном) поле. Концентрация их n^+ и n^- в данном месте определяется формулой Больцмана [подобно барометрической формуле для плотности частиц в поле тяжести на высоте Z: $n(Z)=n_0e^{-mgZ/(kT)}$]

$$n^+(r)=n_0e^{-e\varphi/(kT)} \text{ и } n^-(r)=n_0e^{e\varphi/(kT)},$$

где T – термодинамическая температура; $k=R/N$ — постоянная Больцмана; $n_0=N/V$ — средняя концентрация заряженных частиц одного знака. Таким образом,

$$\rho=en_0\left[e^{-e\varphi/(kT)}-e^{e\varphi/(kT)}\right], \quad \nabla^2\varphi=4\pi en_0\left[e^{e\varphi/(kT)}-e^{-e\varphi/(kT)}\right].$$

В случае разреженной плазмы средняя электрическая энергия заряда $e\varphi$ мала по сравнению с энергией его теплового движения $^1/_2kT$, поэтому $e^{\pm e\varphi/(kT)}=1+e\varphi/(kT)$ и $\Delta^2\varphi=\varkappa^2\varphi$, где $\varkappa^2=8\pi e^2n_0/(kT)$.

Вследствие сферической симметрии поля $\nabla^2\varphi\equiv\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\varphi)$. Тогда $\frac{d^2}{dr^2}(r\varphi)=\varkappa^2(r\varphi)$, откуда

$$r\varphi=C_1e^{-\varkappa r}+C_2e^{\varkappa r} \text{ и } \varphi(r)=(C_1/r)e^{-\varkappa r}+(C_2/r)e^{\varkappa r}.$$

Постоянная $C_2=0$, так как в противном случае получился бы бесконечно большой потенциал вдали ($r\to\infty$) от данного заряда, что не имеет смысла. Таким образом,

$$\varphi(r)=(C_1/r)e^{-\varkappa r} \tag{1}$$

Потенциал поля, создаваемого всеми зарядами, кроме данного заряда e в точке на расстоянии r от него, очевидно, равен

$$\varphi_1(r)=(C_1/r)e^{-\varkappa r}-e/r,$$

а в месте нахождения самого заряда ($r=0$)

$$\varphi^+=\lim_{r\to0}\frac{1}{r}(C_1e^{-\varkappa r}-e)=\lim_{r\to0}\frac{1}{r}\left[C_1-C_1\varkappa r+\frac{1}{2}C_1(\varkappa r)^2-\ldots-e\right]=\lim_{r\to0}\frac{C_1-e}{r}-C_1\varkappa.$$

Для того чтобы эта величина была конечной, необходимо положить $C_1=e$, тогда

$$\varphi^+=-e\varkappa \text{ и } \varphi^-=e\varkappa, \quad \varphi(r)=\frac{e}{r}e^{-\varkappa r} \text{ и } \varphi_i(r)=\frac{e}{r}(e^{-\varkappa r}-1).$$

Из формулы (1) для $\varphi(r)$ видно, что потенциал поля около заряда e в плазме убывает по экспоненте. Этим плазма принципиально отличается от диэлектрической однородной среды, в которой потенциал поля от внешнего заряда на любом расстоянии от него уменьшается в ε раз по сравнению с потенциалом поля в вакууме.

Заметим, что потенциал $\varphi(r)$ создается зарядом e и всеми другими зарядами плазмы; его нельзя рассматривать как потенциал парного взаимодействия экранированных частиц.

Величина $d=1/\varkappa=\sqrt{kTV/(8\pi e^2N)}$ характеризует быстроту уменьшения потенциала поля в плазме с увеличением расстояния от данного заряда e, т. е. глубину проникновения внешнего электрического поля в плазму, и называется

дебаевским радиусом. Более быстрое, чем кулоновское, спадение этого потенциала обусловлено образованием вокруг данного заряда облака частиц противоположного знака. Таким образом,

$$U_e = {}^1/_2\, Ne(\varphi^+ - \varphi^-) = -Ne^2\varkappa = -e^2N/d = -Ne^2\sqrt{8\pi e^2N/(kTV)},$$

$$U = C_V T - Ne^2\sqrt{8\pi e^2N/(kTV)}.$$

В то время как внутренняя энергия $U_{ид}$ идеального газа не зависит от объема, энергия U_e обратно пропорциональна $\sqrt{V}$ и при весьма сильном разрежении плазмы ($V\to\infty$) $U_e\to 0$ вследствие стремления к нулю взаимодействия между частицами.

10.26. Пусть в объеме V при температуре T излучение находится в равновесии с идеальным газом из N электронов. При равновесии двух фаз одной и той же объективной реальности химический потенциал μ' электронного газа равен химическому потенциалу $\mu''=0$ излучения и, следовательно,

$$\mu' = u' - Ts' + pv' = 0. \qquad (1)$$

где u, s, v — соответственно энергия, энтропия и объем на один электрон газа, причем

$$u' = mc^2 + {}^3/_2\, kT \qquad (2)$$

(mc^2 — энергия покоящегося электрона, ${}^3/_2\, kT$ — его средняя кинетическая энергия);

$$s' = k\ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}\, Ve^{5/2}}{Nh^3}, \qquad (3)$$

а

$$pv' = kT, \qquad (4)$$

поскольку $pV = RT$. Подставляя выражения (2), (3), (4) в (1), получаем для концентрации электронов, находящихся в равновесии с черным излучением,

$$n = \frac{N}{V} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\, e^{-mc^2/(kT)}. \qquad (5)$$

Подставляя в эту формулу $m = 9\cdot 10^{-28}$ г, $k = 1{,}38\cdot 10^{-23}$ Дж/К, $h = 6{,}624\cdot 10^{-34}$ Дж·с, найдем, что в единице объема излучения может появиться одна пара электрон — позитрон ($n=1$) при температуре излучения примерно 10^8 К (звездная температура).

11.1. Свободная энергия поверхности

$$F_\Sigma = \sigma\Sigma,$$

ее энтропия

$$S_\Sigma = -\frac{\partial F_\Sigma}{\partial T} = -\Sigma\,\frac{\partial\sigma}{\partial T}.$$

Так как при равновесном адиабатном процессе энтропия не меняется, то изменение температуры при адиабатном расширении пленки определяется из уравнения

$$\Sigma\,\frac{d\sigma}{dT} = \text{const}.$$

Количество теплоты, поглощаемое пленкой при равновесном изотермическом процессе, когда площадь ее увеличивается от Σ_1 до Σ_2,

$$Q = T\left[S_\Sigma(T, \Sigma_2) - S_\Sigma(T, \Sigma_1)\right] = -T\frac{d\sigma}{dT}(\Sigma_2 - \Sigma_1).$$

11.2. Поверхностное натяжение, изменяя условие механического равновесия, приводит к тому, что давление пара, находящегося в равновесии с каплей, т. е. давление насыщенного пара капли, зависит от ее размера. Найдем эту зависимость.

Пусть имеется капля жидкости (первая фаза) радиуса r, находящаяся в равновесии с ее паром (вторая фаза). При равновесии

$$\mu_1(p_1, T) = \mu_2(p_2, T).$$

При плоской поверхности

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

Вследствие малой сжимаемости жидкости можем написать

$$\mu_1(p_1, T) - \mu_1(p, T) = (p_1 - p)\frac{\partial\mu_1}{\partial p} = v_1\frac{2\sigma}{r}. \qquad (1)$$

Считая пар идеальным газом и зная химический потенциал такого газа, находим

$$\mu_2(p_2, T) - \mu_2(p, T) = kT\ln(p_2/p). \qquad (2)$$

Так как левые части уравнений (1) и (2) равны, то, приравнивая правые части, получаем

$$p_2 = p e^{2v_1\sigma/(rkT)}.$$

Из этой формулы видно, что давление насыщенного пара малых капель больше чем больших.

Поэтому система из капель различных размеров будет находиться в состоянии неустойчивого равновесия: малые капли будут испаряться, большие — расти.

11.3. Если капли в паре приобретают электрический заряд, то они начинают расти, даже будучи очень малыми, и не только в пересыщенном паре, но и в паре, не достигшем насыщения. Действительно, пусть капля радиуса r приобретает ион с зарядом e и радиусом a; при равновесии ион сосредоточивается в центре капли. Если такая капля начинает расти, то это приводит к уменьшению энергии Гиббса системы. В самом деле, аналогично формуле (11.14), выражение для ΔG при образовании вокруг иона капли жидкости

$$\Delta G = 4\pi r^2/(3v_2)(\mu_2 - \mu_1) + 4\pi\sigma r^2 + \Delta G_e,$$

где ΔG_e — изменение энергии Гиббса электрического поля при образовании заряженной капли (μ_2 — химический потенциал капли), равное разности между энергией поля, создаваемого ионом, находящимся в центре капли, и энергией поля свободного иона:

$$\Delta G_e = \frac{\varepsilon}{8\pi}\int_a^r E_1^2\,dV + \frac{1}{8\pi}\int_r^\infty E^2 dV - \frac{1}{8\pi}\int_a^\infty E^2 dV = \frac{\varepsilon}{8\pi}\int_0^r E_1^2\,dV -$$

$$-\frac{1}{8\pi}\int_a^r E^2 dV = \frac{e^2}{2}\int_a^r \frac{dr}{\varepsilon r^2} - \frac{e^2}{2}\int_a^r \frac{dr}{r^2} = \frac{e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{e^2}{2a}\left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right)$$

(E_1 — напряженность поля в капле; E — напряженность поля вне капли; ε — диэлектрическая проницаемость капли). Таким образом,

$$\Delta G=\frac{4\pi r^3}{3v_2}(\mu_2-\mu_1)+4\pi\sigma r^2+\frac{e^2}{2}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{a}\right). \quad (1)$$

Последний член в формуле (1) отрицателен, причем по модулю он тем больше, чем больше капля (вторая фаза). Следовательно, с ростом капли за счет электрического заряда ΔG уменьшается и если при отсутствии заряда при $\mu_2>\mu_1$ капля любых размеров всегда испарялась, то теперь даже малая капля при $\mu_2>\mu_1$ при своем росте может приводить к уменьшению ΔG и, таким образом, расти, вызывая конденсацию.

Это тем более будет происходить в слабо пересыщенном паре, когда $\mu_2<\mu_1$. Такое состояние пара создается в камере Вильсона, и эффект его усиленной конденсации используется для обнаружения треков быстрых ионизирующих частиц: *появление ионов на пути следования частицы вызывает конденсацию пересыщенного пара на них, что делает видным след частицы.*

Для обнаружения элементарных частиц высоких энергий камера Вильсона не является удовлетворительным трековым прибором вследствие слишком малой тормозной способности рабочего вещества (пара). Поэтому в случае частиц высоких энергий употребляется сконструированная в 1952 г. *пузырьковая камера*, представляющая собой сосуд, наполненный какой-либо прозрачной перегретой жидкостью. Ионизирующая частица, проходя через камеру, вызывает резкое вскипание жидкости в узкой области вдоль всего следа, и таким образом ее путь отмечается цепочкой пузырьков пара.

11.4. Обычно принимается, что поверхностное натяжение стремится уменьшить поверхность. Существуют ли натяжения противоположного знака, которые стремились бы увеличить поверхность? Такие действия известны на самом деле и обнаруживаются при явлениях взаимного растворения жидкостей.

Вначале на поверхности соприкосновения двух несмешивающихся жидкостей, таких, как вода и фенол при невысоких температурах, возникает обычное поверхностное натяжение, стремящееся уменьшить поверхность жидкости. С повышением температуры это натяжение (в то время как жидкости все более и более растворяются друг в друге) становится все меньше и наконец делается равным нулю. Одновременно обе жидкости растворяются друг в друге при любых количествах. Из этого можно заключить, что между жидкостями, растворимыми при любых количествах, устанавливается поверхностное натяжение противоположного знака. Если их привести в соприкосновение, то их общая поверхность стремится принять наибольшее значение, а это происходит, когда обе жидкости полностью смешиваются друг с другом. Таким образом, явление растворения связывается с явлениями поверхностного натяжения.

12.1. По уравнению Клапейрона — Клаузиуса,

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\lambda}{T(V_2-V_1)}, \quad (1)$$

где V_2 — молярный объем пара; V_1 — молярный объем жидкости. Вдали от критической точки $V_2 \gg V_1$. Полагая, что насыщенные пары удовлетворяют уравнению Клапейрона — Менделеева, уравнение (1) принимает вид $\frac{dp}{dT}=\frac{\lambda p}{RT^2}$, откуда

$$\ln p=-\lambda/(RT)+i \quad \text{и} \quad p=\text{const}\cdot e^{-\lambda/(RT)},$$

где i — *химическая постоянная.*

12.2. Из уравнения Клапейрона — Клаузиуса

$$\lambda = T\frac{dp}{dT}(V_2 - V_1),$$

где V_1 и V_2 — молярные объемы твердого тела и его пара соответственно. Так как $V_2 \gg V_1$, то, применяя к пару закон состояния идеального газа, получим

$$\lambda = \frac{dp}{dT}\frac{RT^2}{p} = 60974{,}5 \text{ Дж/моль}.$$

12.3. Определить давление, под которым кипит вода при $T = 95^\circ\text{ C} + 273^\circ\text{ C} = 368$ К, это значит найти давление насыщенного пара при этой температуре. Согласно задаче 12.1, $p = Ce^{-\lambda/(RT)}$. При $T = 373$ К давление пара $p_1 = Ce^{-\lambda/(RT_1)} = 1033{,}6$ ГПа, откуда

$$C = p_1 \exp\left[\frac{\lambda}{RT_1}\right] \text{ и } p = p_1 \exp\left[-\frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)\right] =$$

$$= 1033{,}6 \exp\left[-\frac{539 \cdot 18}{2}\left(\frac{1}{368} - \frac{1}{373}\right)\right] = 745{,}9 \text{ гПа}.$$

12.4. Связь между теплотой плавления λ_{23}, теплотой испарения жидкости λ_{12} и теплотой сублимации λ_{13} непосредственно следует из того, что при круговом изотермическом процессе работа, а следовательно, и количество теплоты равны нулю:

$$\lambda_{23} + \lambda_1 + \lambda_{31} = 0,$$

откуда $\lambda_{13} = \lambda_{23} + \lambda_{12}$.

12.5. Для определения зависимости теплоты фазового перехода от температуры производную $d\lambda/dT$ надо вычислять вдоль кривой фазового равновесия $p = p(T)$. Поэтому

$$\frac{d\lambda}{dT} = \left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial p}\right)_T \frac{\lambda}{(V'' - V')T}.$$

Теплота перехода вещества из первой фазы во вторую $\lambda = T\Delta S = T(S'' - S')$ или $\lambda = H'' - H'$, поскольку фазовый переход является изотермно-изобарным процессом. Тогда

$$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}(H'' - H') = C''_p - C'_p,$$

$$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}(H'' - H') = T\frac{\partial}{\partial p}(S'' - S')_T + V'' - V' = V'' - V' - T(V''\alpha'' - V'\alpha'),$$

так как $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p = -V\alpha$ (α — коэффициент теплового расширения). Таким образом,

$$\frac{d\lambda}{dT} = C''_p - C'_p + \frac{\lambda}{T} - \frac{\lambda(V''\alpha'' - V'\alpha')}{V'' - V'}.$$

В случае парообразования или сублимации, когда вторую фазу можно принять за идеальный газ ($V'' \gg V'$, $\alpha'' = 1/T$),

$$\frac{d\lambda}{dT}=C''_p-C'_p.$$

12.6. Теплоемкость системы

$$C=\frac{\delta Q}{dT}=T\frac{dS}{dT}.$$

Для определения теплоемкости C'' насыщенного пара производную dS''/dT надо вычислять вдоль кривой равновесия жидкость — пар $p=p(T)$ (что соответствует процессу нагревания, при котором пар все время остается насыщенным):

$$\frac{dS''}{dT}=\left(\frac{\partial S''}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial S''}{\partial p}\right)_T\frac{dp}{dT}.$$

Пользуясь уравнением Клапейрона — Клаузиуса и равенством $(\partial S''/\partial p)_T=-(\partial V''/\partial T)_p=-V''\alpha''$ (α'' — коэффициент теплового расширения пара), для теплоемкости насыщенного пара получаем

$$C''=C''_p-\lambda V''\alpha''/(V''-V').$$

Вдали от критической точки $V''\gg V'$, считая пар идеальным газом ($\alpha''=1/T$), находим

$$C''=C''_p-\lambda/T.$$

Но $C''_p-C'_p\approx d\lambda/dT$ (см. задачу 12.5), поэтому $C''=C'_p+\frac{d\lambda}{dT}-\frac{\lambda}{T}$. В зависимости от условий $C''\gtreqless 0$. Для воды, например,

$$C''_p=4{,}23\cdot10^3\ \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)},\quad \lambda=2{,}26\cdot10^6\ \text{Дж/кг},$$

$$\frac{d\lambda}{dT}=-2{,}68\cdot10^3\ \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)},$$

поэтому теплоемкость насыщенного водяного пара при 100° С равна $C''=4{,}48\cdot10^3$ Дж/(кг · К). Вообще, с увеличением температуры C'' увеличивается; при 489,43° С проходит через нуль; при еще более высокой температуре становится положительной.

При $C''<0$ температура насыщенного водяного пара увеличивается, когда у системы отнимается теплота. Поэтому если сжимать адиабатно насыщенный водяной пар при 100° С, то при этом повышение температуры будет настолько большим, что данный пар становится ненасыщенным и не конденсируется. Наоборот, адиабатное расширение вызывает конденсацию, что используется в камере Вильсона при наблюдении пробега ионизирующих частиц. Выше 489,43° С поведение водяного пара становится обратным, а при этой температуре он остается насыщенным как при сжатии, так и при расширении.

12.7. По условию, $C_n=\alpha T$, $C_s=\beta T^3$. Но $C=T(\partial S/\partial T)$, поэтому $S_n=\alpha T$, $S_s={}^1/_3\beta T^3$. При критической температуре $S_n=S_s$ (фазовый переход второго рода). Следовательно, $\alpha T_{кр}={}^1/_3\beta T^3_{кр}$ и $C_s=3C_n$.

12.8. Представление о том, что сверхпроводники — это просто идеальные проводники, приводит к затруднению термодинамического характера и противоречит термодинамике сверхпроводников, т. е. их действительному поведению в магнитном поле. В самом деле, согласно одному из уравнений электродинамики $\operatorname{tot}\mathbf{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}$, а по закону Ома, $\mathbf{E}=\frac{1}{\sigma}\mathbf{j}$. Когда электрическое сопротивление

стремится к нулю, σ стремится к бесконечности и напряженность E электрического поля стремится к нулю. Поэтому в пределе нулевого сопротивления $\partial\mathbf{B}/\partial t=0$, т. е. магнитная индукция $\mathbf{B}=\text{const}$. Отсюда следует, что если проводник находится в магнитном поле до того, как был охлажден ниже температуры перехода, то индукция $\mathbf{B}$ будет сохранять свое первоначальное значение. Если же проводник был сначала охлажден ниже температуры перехода, а затем помещен в магнитное поле, то в нем по-прежнему $\mathbf{B}$ равно нулю. Таким образом, конечное состояние зависит от того, каким путем это состояние было достигнуто. Иными словами, внутреннее состояние определяется не только внешними значениями H и T, но также и историей образца. Состояние бесконечной проводимости не является поэтому состоянием теплового равновесия, так как одни и те же внешние условия не приводят однозначно к одному и тому же внутреннему состоянию. Это термодинамическое затруднение указывает на то, что сверхпроводимость — нечто большее, чем просто состояние бесконечной проводимости: сверхпроводник и металл с бесконечной проводимостью отличаются друг от друга. Окончательно это было экспериментально установлено в 1933 г. *Мейснером*, который нашел, что как только металл охлаждается ниже температуры перехода, поле из него выталкивается и $\mathbf{B}=0$. Таким образом, в сверхпроводнике $\mathbf{B}$ всегда равна нулю независимо от истории внесения проводника в магнитное поле.

12.9. При рассмотрении термодинамики сверхпроводящего перехода не учитывались изменения объема при этом переходе, а также зависимость H_c от давления. Учтем эти изменения и найдем выражения для скачков $\Delta\alpha$ и $\Delta\varepsilon$.

Для квазибесконечного сверхпроводящего цилиндра объемом V_s в параллельном магнитном поле H, согласно формуле (12.17), имеем

$$G_s(H, T)-G_s(0, T)=V_s H^2/(8\pi),$$

откуда, дифференцируя по p при постоянных T и H, получаем

$$V_s(H, T)-V_s(0, T)=\frac{H^2}{8\pi}\left(\frac{\partial V_s}{\partial p}\right)_T. \qquad (1)$$

Дифференцирование по p при постоянном T основного уравнения

$$G_n(H_c, T)=G_s(0, T)+V_s H_c^2/(8\pi)$$

термодинамики сверхпроводников дает

$$V_n(H_c, T)-V_s(0, T)=\frac{H_c^2}{8\pi}\left(\frac{\partial V_s}{\partial p}\right)_T+\frac{V_s H_c}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c}{\partial p}\right)_T. \qquad (2)$$

Вычитая выражение (1) из (2), получаем изменение объема при переходе:

$$V_n(H_c, T)-V_s(H_c, T)=\frac{V_s H_c}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c}{\partial p}\right)_T. \qquad (3)$$

Производные от обеих частей формулы (3) по T и p дают выражения для происходящих при переходе изменений коэффициента теплового расширения α и модуля упругости K. При $T=T_c$ и $H_c=0$ получаем:

$$\alpha_n-\alpha_s=\frac{1}{4\pi}\frac{\partial H_c}{\partial T}\frac{\partial H_c}{\partial p}, \quad K_n-K_s=\frac{K_s^2}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c}{\partial p}\right)^2$$

12.10. Для магнетика в поле H

$$\mathrm{d}G=-S\,\mathrm{d}T-J\,\mathrm{d}H.$$

Подставляя сюда для сверхпроводника $M_s = -H/(4\pi)$ и интегрируя, получаем

$$G_s(H) = G_s(0) + 1/(8\pi)\,H^2.$$

Вдоль кривой критического поля, где n и s находятся в равновесии, удельные термодинамические потенциалы в обоих состояниях одинаковы, поэтому

$$G_n = G_s = G_s(0) + \frac{1}{8\pi} H_c^2, \quad G_n - G_s(0) = \frac{1}{8\pi} H_c^2,$$

$$S_n - S_s = -\frac{H_c}{4\pi}\frac{dH_c}{dT}, \tag{1}$$

где S_s берется при отсутствии поля. Разность теплоемкостей

$$\Delta C = C_s - C_n = T\frac{d}{dT}(S_s - S_n) = \frac{TH_c}{4\pi}\frac{d^2H_c}{dT^2} + \frac{T}{4\pi}\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2 \tag{2}$$

При $T = T_c$ напряженность критического поля $H_c = 0$, и из уравнения (1) получаем $S_n = S_s$, а из (2)

$$\Delta C = \frac{T}{4\pi}\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2$$

При $H_c(T) = H_0\,[1 - (T/T_c)^2]$ получаем:

$$S_n - S_s = \frac{H_0^2\,T}{2\pi T_c^2}\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right], \quad C_n - C_s = \frac{H_0^2\,T}{2\pi T_c^2}\left[1 - 3\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right].$$

12.11. В критической точке

$$(\partial p/\partial V)_T = 0, \quad \textbf{(1)} \qquad (\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0, \quad \textbf{(2)}$$

$$(\partial^3 p/\partial V^3)_T < 0.$$

Из двух независимых уравнений (1) и (2) однозначно определяются критические параметры $V_{кр}$ и $T_{кр}$. Два уравнения $f(T, V) = 0$ и $\varphi(T, V) = 0$ являются независимыми, если $\partial(f, \varphi)/\partial(T, V) \neq 0$.

В противном случае одно из двух уравнений есть следствие другого и они имеют бесконечное множество решений.

В данном случае $f = (\partial p/\partial V)_T = 0$, $\varphi = (\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$, поэтому из условия независимости уравнений (1) и (2)

$$\frac{\partial(\partial p/\partial V, \partial^2 p/\partial V^2)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial^2 p}{\partial V \partial T}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T \neq 0$$

находим, что в критической точке $\partial^3 p/\partial V \partial T \neq 0$.

12.12. Коэффициент Джоуля — Томсона

$$\mu = \frac{T(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p} \tag{1}$$

в критической точке становится неопределенным, поскольку в этой точке $C_p = \infty$ и определяемая из известного термодинамического тождества производная

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{(\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T} \tag{2}$$

также равна ∞. Поэтому вначале преобразуем выражение (1). Для этого, используя формулу (2), приведем числитель и знаменатель выражения (1) к виду

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = -\frac{T(\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T}\left[1+\frac{V}{T}\frac{(\partial p/\partial V)_T}{(\partial p/pV)_V}\right],$$

$$C_p = C_V - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{T(\partial p/\partial T)_V^2}{(\partial p/\partial V)_T}\left[1-\frac{C_V}{T}\frac{(\partial p/\partial V)_T}{(\partial p/\partial T)_V^2}\right].$$

Подставляя эти выражения в формулу (1), получаем

$$\mu = \left[1+\frac{V}{T}\frac{(\partial p/\partial V)_T}{(\partial p/\partial T)_V}\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{-1}\left[1-\frac{C_V}{T}\frac{(\partial p/\partial V)_T}{(\partial p/\partial T)_V^2}\right]^{-1},$$

откуда в критической точке

$$\mu = \frac{1}{(\partial p/\partial T)_V}.$$

Таким образом, коэффициент Джоуля — Томсона в критической точке равен величине, обратной угловому коэффициенту кривой давления как функции температуры в этой точке. Величина $(\partial p/\partial T)_V$ вблизи критической точки почти не изменяется, а $(\partial V/\partial p)_T$ расходится быстрее, чем C_V, которая, по последним экспериментальным данным, меняется по степенному закону $C_V \sim |T - T_{кр}|^{-\alpha}$, $\alpha = {}^1/_8$.

12.13. Скорость звука в низкочастотном пределе

$$u_0 = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S} = V\sqrt{-\frac{1}{M}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S},$$

где M — молярная масса.

По результатам измерений $(\partial p/\partial V)_S$ приближается к нулю при $T \to T_{кр}$. Поэтому скорость звука в критической точке равна нулю.

12.14. Поведение изотермической сжимаемости $\varkappa_T$ в окрестности критической точки (при $T > T_k$) определяется критическим индексом γ:

$$\varkappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \sim (T - T_k)^{-\gamma}.$$

Вычислим производную $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ для газа Ван-дер-Ваальса при $V = V_k$ и $T \gtrsim T_k$.

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3},$$

$$V_k = 3b, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb},$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{4b^2} + \frac{RT_k}{4b^2} = -\frac{R}{4b^2}(T - T_k),$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \sim (T - T_k)^{-1}; \text{ следовательно, } \gamma = 1.$$

13.1. Выделим в неравномерно нагретом теле некоторый объем. При допущении локального равновесия и отсутствии потока частиц основное уравнение термодинамики необратимых процессов для рассматриваемого объема принимает вид

$$\frac{\delta Q}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t}.$$

Если $\mathbf{I}$ — плотность потока теплоты, то энергия в данном объеме может изменяться только за счет притока теплоты извне через поверхность Σ, ограничивающую выделенный объем, поэтому

$$\frac{\delta Q}{\mathrm{d}t}=-\oint_{\Sigma} I_n\,\mathrm{d}\Sigma=-\int \operatorname{div}\mathbf{I}\,\mathrm{d}V$$

и количество теплоты, сообщенное элементу объема, $\frac{\delta q}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{d}V=-\operatorname{div}\mathbf{I}\,\mathrm{d}V$, отсюда

$$\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{d}V=-\frac{1}{T}\operatorname{div}\mathbf{I}\,\mathrm{d}V$$

и изменение энтропии системы

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=-\int_V \frac{1}{T}\operatorname{div}\mathbf{I}\,\mathrm{d}V,$$

или

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=-\int_V \operatorname{div}\mathbf{I}\,\mathrm{d}V+\int_V\left(\mathbf{I},\ \operatorname{grad}\frac{1}{T}\right)\mathrm{d}V=$$

$$=-\oint\frac{I_n}{T}\,\mathrm{d}\Sigma-\int\left[\mathbf{I},\ (1/T^2]\operatorname{grad}T\right]\mathrm{d}V,$$

где $-I_n\,\mathrm{d}\Sigma=\delta q_n$ — количество теплоты, которое в 1 с входит в систему через элемент поверхности. Учитывая, что $\mathbf{I}=-\varkappa\operatorname{grad}T$, получаем

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=\oint\frac{\delta q_n}{T}+\int\varkappa\left(\frac{\operatorname{grad}T}{T}\right)^2\mathrm{d}V. \qquad (1)$$

Здесь первое слагаемое определяет изменение энтропии системы за счет притекающей в нее теплоты. Эта величина и стоит в правой части неравенства Клаузиуса классической термодинамики. Второе слагаемое представляет собой изменение энтропии, вызванное необратимостью процесса теплопроводности внутри выделенного объема. Так как этот член всегда положителен, то выражение (1), а также общее выражение (13.6) не противоречит неравенству Клаузиуса.

13.2. Когда при тепловом контакте двух тел одно с температурой T получает количество теплоты Q, а другое тело с температурой $T+\Delta T$ отдает эту теплоту, то суммарное изменение энтропии (при малом ΔT)

$$\Delta S=\frac{Q}{T}-\frac{Q}{T+\Delta T}\approx\frac{Q\Delta T}{T^2}>0.$$

Если за интервал времени dt произошел обмен теплотой в объеме $V=F\cdot\Delta x$ (F — площадь соприкосновения тел), то скорость возникновения энтропии в единице объема

$$\sigma=\frac{1}{V}\frac{d}{dt}(\Delta S)=\frac{1}{F}\frac{\delta Q}{dt}\frac{1}{T^2}\frac{\Delta T}{\Delta x}=-I_x\frac{1}{T^2}\operatorname{grad}_x T=I_x X,$$

где I_x — составляющая по оси x плотность потока теплоты; $=-(1/T^2)\operatorname{grad}_x T$ — соответствующая этому потоку сила.

В общем случае теплообмена

$$\sigma=-\frac{1}{T^2}(\mathbf{I},\operatorname{grad}T)=\sum_{i=1}^{3}I_iX_i=\frac{1}{T}\sum_{i=1}^{3}I_ix_i.$$

13.3. Если в цепи э. д. с. $\mathscr{E}$ протекает ток силой I, то по закону Джоуля — Ленца в ней выделяется в единицу времени количество теплоты $Q=\mathscr{E}I$, а в единице объема контура (в общем случае и не однородного) в единицу времени выделяется теплота

$$q=-(\mathbf{j},\operatorname{grad}\varphi),$$

где j — плотность тока; φ — потенциал электрического поля. В стационарном состоянии, когда температура контура поддерживается постоянной, электрическая энергия полностью передается в виде теплоты окружающей среде. Поэтому скорость возникновения энтропии в контуре

$$S=Q/T=(1/T)\mathscr{E}I,$$

а производство энтропии, т. е. скорость ее локального возникновения,

$$\sigma=\frac{q}{T}=-\frac{1}{T}(\mathbf{j},\operatorname{grad}\varphi).$$

14.1. Представим себе, что в смеси поддерживается температурный градиент, вызывающий появление градиента концентрации. Предположим также, что смесь состоит из двух компонентов. Пусть концентрация компонента *1* увеличивается у горячей стенки резервуара, в котором эта смесь заключена. Добавим некоторое количество вещества в холодную часть резервуара. Тогда градиент концентрации понижается. По принципу Ле Шателье, возникает поток, который перемещает некоторое количество вещества *1* к горячей стороне резервуара. Таким образом, возмущение компенсируется этим потоком, как того требует принцип Ле Шателье.

Средний поток энергии в единицу времени через единицу площади отверстия по оси X

$$I_1=\int_0^\infty\frac{mv_x^2}{2}v_x\,dn(v_x)=nkT\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

Каждая молекула переносит кинетическую энергию

$$^1/_2\,mv^2={}^1/_2\,mv_x^2+{}^1/_2\,mv_y^2+{}^1/_2\,mv_z^2.$$

Среднее значение $mv_x^2/2$ для тех молекул, которые проходят через отверстие, равно отношению среднего потока энергии к среднему потоку молекул:

$$\langle mv_x^2\rangle/2=I_1/I_2=kT.$$

Эта величина в два раза больше средней кинетической энергии на одну степень свободы ($kT/2$), поскольку молекулы с большими скоростями имеют большую вероятность пройти через отверстие, чем молекулы с меньшими скоростями.

Средние значения $\langle mv_y^2/2\rangle$ и $\langle(mv_z^2/2)\rangle$ равны $kT/2$. Поэтому средняя энергия, переносимая проходящими через отверстие молекулами,

$$\langle {}^1/_2 mv_2\rangle = kT + {}^1/_2 kT + {}^1/_2 kT = 2kT,$$

а средняя молярная энергия переноса

$$U^* = 2RT.$$

14.4. Согласно принципу Пригожина, по мере перехода системы в стационарное состояние производство энтропии уменьшается и, когда стационарное состояние достигнуто, эта величина принимает наименьшее значение, совместимое с внешними условиями. Сама энтропия системы в этом процессе установления стационарного состояния также часто уменьшается. Покажем это на примере с газом Кнудсена. Пусть соединенные капилляром сосуды с газом Кнудсена имеют одинаковый объем и в начальном состоянии имеют по молю газа:

$$\nu_0' = \nu_0'' = 1, \quad \nu' + \nu'' = 2. \qquad \textbf{(1)}$$

Распределение вещества в стационарном состоянии определяется уравнением

$$p'/p'' = \sqrt{T'/T''},$$

или

$$\nu'/\nu'' = \sqrt{T''/T'} = \sqrt{1 + \Delta T/T}, \qquad \textbf{(2)}$$

поскольку $p' = \nu' RT/V$ и $p'' = \nu'' RT/V$. Из второго уравнения (1) и уравнения (2) находим:

$$\nu'_{\text{ст}} = \frac{2(1+\Delta T/T)^{1/2}}{1+(1+\Delta T/T)^{1/2}}, \quad \nu''_{\text{ст}} = \frac{2}{1+(1+\Delta T/T)^{1/2}}.$$

Энтропия ν молей идеального газа

$$S = \nu\left[f(T) - R\ln\frac{\nu}{V}\right] \text{ и } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\nu\partial f(T)}{\partial T} = \frac{C_V}{T}.$$

Поэтому энтропия системы

$$S = \nu'\left[f(T) - R\ln(\nu'/T)\right] + \nu''\left[f(T+\Delta T) - R\ln(\nu''/V)\right]$$

Применяя это уравнение к начальному и стационарному состояниям и разлагая потом $f(T+\Delta T)$ по степеням $\Delta T/2T$, получаем

$$S_{\text{ст}} - S_0 = -{}^1/_{16}(4C_V + R)(\Delta T/T)^2 < 0.$$

Это означает, что энтропия системы в стационарном состоянии меньше, чем в начальном. То же самое наблюдается при термодиффузии. Происходящее при этом разделение веществ соответствует уменьшению энтропии по сравнению с начальным состоянием. Однако в некоторых других случаях энтропия возрастает.

15.1. Порядок определяется как правильность в расположении чего-нибудь, а хаос — как беспорядок. Поэтому кристалл мы называем *упорядоченной*, а жидкость (и газ) — соответственно *неупорядоченной системой частиц*.

Но, как известно, при понижении температуры кубическая решетка кристалла переходит в гексагональную. Какая из этих кристаллических фаз более упорядочен-

на — кубическая или гексагональная? Возникает вопрос о мере упорядочения (изменения порядка).

Такой мерой является нарушение симметрии системы. В рассматриваемом случае полиморфного превращения кристалла при понижении температуры возможна утрата симметрии, поскольку кубическая решетка обладает более высокой симметрией. Аналогично, кристалл, возникающий после охлаждения жидкости, менее симметричен (более упорядоченная система), чем исходная жидкость; жидкость после возникновения в ней конвекционных течений в задаче Бенара менее симметрична, чем та же покоящаяся жидкость; ферромагнетик, где все магнитные моменты отдельных атомов ориентированы в одном направлении, менее симметричен парамагнетика со случайным направлением этих моментов. И вообще, возникновение любой пространственной или временнóй структуры нарушает однородность среды, т. е. симметрию по отношению к трансляциям в пространстве или во времени. Поэтому турбулентное течение жидкости, возникающее при сильной неравновесности и характеризуемое появлением сложной структуры (самоорганизация), является более упорядоченным (менее хаотическим), чем ламинарное течение.

Величина порядка и его изменения (упорядочения) характеризуется *параметром порядка*, который связан с симметрией системы. Менее симметричные состояния более устойчивы по отношению к внешним воздействиям.

Активность 201, 202

Вероятность состояния 72
Восприимчивость магнитная 195
Время релаксации 23

Газ идеальный 96, 156
— Ван-дер-Ваальса 185

Давление поверхностное 223, 225
—световое 209
Двигатели тепловые 305
Двигатель вечный рода второго 51, 53, 143
————первого 38
Детандер 186

Закон Вина 212
—возрастания энтропии 62, 75
—Дальтона 306
—Джоуля 41, 65
——Ленца 371
—Кирхгофа 210
—Кюри 191, 297
——Вейсса 220
—масс действующих 196, 197, 199
—разведения Оствальда 198
Законы сохранения 257—259
Зародыши 230

Излучение равновесное 156, 206

Квазибинодаль 247
Квазиспинодаль 249
Количество теплоты 162, 170, 180
——релятивистское 153
Коэффициент активности 277
—полезного действия двигателя теплового 77
————цикла Карно 146, 165, 311
————Стирлинга 311
————элементов топливных 181
—Джоуля—Томсона 183, 368, 369
—критический 293, 294
—Пельтье 274
—расширения теплового 365, 366
—термический давления 33
——расширения 33
——сжатия 33
—Томсона 276
—устойчивости 129
—э. д. с. температурный 179
Коэффициенты вириальные 32, 295
—термические 32, 67, 93
—термодинамические 32
Кривая Бойля 295
—Ван-дер-Ваальса 292, 342
—равновесия фаз 204
Критерий эволюции Гленсдорфа—Пригожина 282

Летучесть 201, 202

Магнитострикция 193
Метод потенциалов термодинамических 101
—циклов 99
Мир Минковского 158
Модуль упругости 45, 46

Натяжение поверхностное 223, 229
Начало термодинамики второе 49, 51, 52, 58, 75, 82, 192
——первое 17, 36, 171
——третье 91—93, 332
Недостижимость 0 К 164
Неравенство Клаузиуса 75
—термодинамики основное 77, 122, 307

Парадокс Гиббса 70, 169, 170, 317, 320, 323, 328, 340
—Эйнштейна 324—328
Параметры аддитивные 16
—внешние 14
—внутренние 15
—интенсивные 15
—макроскопические 14
—порядка 373
Перемещения виртуальные 120
Переходы фазовые критические 234, 284
——рода второго 165, 234, 237
————первого 167, 233
Плазма 214
Показатель политропы 44
Полимеризация 21
Поляризованность 189
Постоянная Вина 212
—Кюри 195
—Хаббла 161
—Фарадея 180
—химическая 365
—энтропийная 96
Потенциал термодинамический 101, 103, 110, 112, 213
——большой 117
——Массье 117, 338

— химический 115, 116
Правило Гесса 46, 297
— фаз Гиббса 203, 204
Преобразования Лежандра 103
— релятивистские количества теплоты 155
— — температуры 155
Принцип Больцмана 72, 330, 331
— Гиббса — Кюри 225, 226
— Ле Шателье 271
— Брауна 131, 132
— Каратеодори 349
— минимума производства энтропии 269, 372
— недостижимости абсолютного нуля 145
— адиабатной 55, 56
— Онсагера вариационный 267, 268
— перемещений виртуальных 119
Процессы автоволновые 286
— автоколебательные 286
— адиабатные 302
— необратимые 53, 143
— неравновесные 24, 53
— обратимые 143
— политропные 301, 302
— равновесные 23
— термодинамические основные 42
Пьезоэффект 193

Работа 25, 26, 28
— механическая 155
— намагничивания 194
— поляризации 188, 189
— системы расширения 194
— релятивистская 153
— термическая 29
Равновесие локальное 255
— систем бинарных 205
— — гетерогенных 202
— — неидеальных 201
— тепловое ионизационное 199
Разбегание галактик 161
Расширение адиабатное необратимое 183
— — обратимое 183, 186
Релаксация 23

Светимость энергетическая спектральная 207
Система адиабатная 26
— бинарная 23
— гетерогенная 21
— гомогенная 21, 195
— закрытая 26
— изолированная 17, 26, 121
— макроскопическая 14
— открытая 26
— термическая 15
— — неоднородная 55
— — однородная 55
— частиц неупорядоченная 372
— — упорядоченная 372
Смерть тепловая 161
Соотношение взаимности Онсагера 266
— Гриффитса 253
— Кнудсена 278
— Куперсмита 253
— Рашбрука 252
— Томсона второе 274
— — первое 276
Состояние критическое 242
— метастабильное 124
— неравновесное 15
Состояние равновесное 15
— системы 15
— соответственное 294
— с отрицательной термодинамической температурой 173
— стабильное 124
— стационарное 15
Спинодаль 246
Сродство химическое 182, 261
Структуры диссипативные 284
— — временные 284
— — пространственно-временные 284
— пространственные 284

Температура излучения черного тела 208
— инверсии 285
— кипения абсолютная 242
— релятивистская 149
— термодинамическая 57, 61, 168, 174, 175
— эмпирическая 21
Тело белое 208
— прозрачное 208
— черное 208
Теорема Вульфа 226, 228
— Гиббса 69, 315, 317
— Карно вторая 80
— — первая 78
— о вириале 32
Теория относительности общая 158
Теплоемкость 195
Теплота 26
— переноса 278
Теплоосмос 276
Термодинамика диэлектриков 187
— магнетиков 187
— перехода сверхпроводящего 239
— плазмы 214
— процессов линейных 263
— — нелинейных 281

Термодинамика элементов гальванических 179
—— топливных 179
Термостат 40
Точка критическая 292
— тройная 204
Тождество Якоби 112

Уравнение Бертло 32
— Ван-дер-Ваальса 31, 292, 294
— Гельмгольца 179, 180
— Гиббса — Гельмгольца 108, 109, 178, 191, 350
— Гильберта — Эйнштейна 158—160
— калорическое 30, 68, 309
— Кирхгофа 298
— Клапейрона — Клаузиуса 235
— Менделеева 31
— основное теории бинарных систем 205, 206
— Пуассона 44, 349, 361
— термическое 30, 68, 213, 291, 307, 308
— термодинамики основное 64, 77, 152, 189
—— неравновесной 246
— термохимическое 297, 298
Уравнения баланса 257
— Дитеричи 32, 189
Эренфеста 238, 239
Условие ионизации полной 216
— равновесия механического 125
—— системы гетерогенной 202
—— термического 125
—— устойчивого 121, 123
—— фазового 125, 126
—— химического 125, 196
— термодинамического 119
— устойчивости излучения равновесного 213

Форма Пфаффа 56
Формула Планка 356
— Рутгерса 240
Саха 200, 201, 216
Функция состояния 15
— характеристическая 104, 111

Цикл Дизеля 312
— Карно 78, 146, 175, 310, 336
Ленуара 311
Отта 312
— Стирлинга 310

Частота ленгмюровская 220

Шкала температур термодинамическая 61, 64
—— Цельсия 63, 64

Электрострикция 193
Энергия 17
— Гельмгольца 113, 179, 213
— Гиббса 105, 113, 166, 179, 181, 213, 230, 363
—— Дюгема 117
— переноса 277
— свободная 181
—— диэлектрика 190
Энергия системы 24
—— термодинамической 139
Энтальпия 106, 107, 213
— инвариантная 150
Энтропия 57, 58, 60, 72, 94, 121, 156, 165, 168, 170, 273, 314
— смешения 317
Эффект Гей-Люссака 315, 317
— Джоуля — Томсона 183
— Зеебека 271
— магнитокалорический 194, 351
— Мейснера 240, 367
— механокалорический 277, 336
— Пельтье 272, 275
— Померанчука 236
— пьезомагнитный 193
— пьезоэлектрический 193
— тепловой 179, 180, 182
— термомеханический 277, 334
— Томсона 272, 275

Явления закритические 234
— критические 234, 242
Ячейки Бенара 284