

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное агентство по образованию

Ярославский государственный университет
им. П.Г. Демидова

В.С. Кузнецов

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Текст лекций

Рекомендовано

*Научно-методическим советом университета для студентов
направлений и специальностей "Физика", "Радиофизика",
"Микроэлектроника и полупроводниковые приборы"*

Ярославль 2005

УДК 536
ББК В 317.1
К 89

*Рекомендовано
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2005 года*

Рецензенты:

доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник ИМИ РАН А.В.Проказников;
кафедра общей физики Ярославского государственного педагогического
университета им. К.Д. Ушинского.

Кузнецов, В.С. Основы термодинамики: текст лекций/ В.С.Кузнецов;
К 89 Яросл. гос. ун-т. — Ярославль: ЯрГУ, 2005. — 78 с.
ISBN 5-8397-0393-1

Излагаются основные понятия и закономерности классической термодинамики равновесных состояний без привлечения модельных представлений о микроскопическом строении вещества. На небольшом количестве примеров иллюстрируется продуктивность термодинамических подходов к решению многих практических задач. Предлагаемый материал подобран в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта по данной учебной дисциплине и предназначен для студентов физических факультетов классических университетов очной и очно-заочной форм обучения.

Ил. 7. Библиогр.: 10 назв.

УДК 536
ББК В 317.1

ISBN 5-8397-0393-1

© Ярославский
государственный
университет, 2005
© В.С. Кузнецов, 2005

I. Основные понятия термодинамики

1.1 Введение в термодинамику

Термодинамика занимается изучением физических процессов, протекающих в макроскопических системах, т.е. в телах, содержащих большое число микрочастиц, и в настоящее время может быть разделена на термостатику и на собственно термодинамику.

Первая изучает свойства макроскопических систем, находящихся в так называемом термодинамическом равновесии, и является наиболее разработанной ветвью термодинамики. Термостатика дала много ценного науке: с ней связаны коренные вопросы физики, на её основе выросла физическая химия, термостатика широко применяется в многочисленных технических расчетах (техническая термодинамика) для проектирования тепловых машин.

Современная наука и техника требуют изучения свойств макросистем, не находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессов, протекающих с конечными скоростями. В связи с этим в последние два десятилетия быстро развивается учение о так называемых неравновесных процессах в макросистемах, образующее неравновесную термодинамику, где изучаются процессы во времени. Заметим, что оба направления термодинамики начали развиваться почти одновременно в виде "теории теплорода" в первой четверти XIX столетия, но затем термостатика получила особенно широкое развитие и приобрела не вполне точное название "Термодинамика".

В нашем курсе мы подробно рассмотрим термостатику и в конце немного коснемся некоторых вопросов неравновесной термодинамики (термодинамики необратимых процессов).

1.2 Предмет термодинамики

Поскольку термодинамика относится к области макрофизики, она оперирует только макроскопическими величинами, т.е. такими, которые могут быть либо непосредственно измерены на опыте, либо вычислены при помощи других физических величин, измеряемых на опыте. В силу этого термодинамика не рассматривает микроскопический механизм явлений. Ей чужды модельные представления о строении вещества и характере движения микроскопических частиц, входящих в состав материальных тел. Это обстоятельство, с одной стороны, обеспечивает достоверность общих выводов и соотношений в термодинамике, так как изменение модельных представлений о структуре вещества в процессе развития науки никак не может влиять на них; а с другой стороны, оно приводит

к определенной ограниченности термодинамики. Действительно, оставаясь в рамках термодинамики, можно находить соотношения между параметрами, характеризующими макроскопическую систему, но невозможно вычислить значение какой-либо из них на основании знания характера движения атомов и молекул, образующих эту систему. Это приводит также к тому, что некоторые понятия термодинамики являются абстракцией, требуют дополнительных пояснений. Чтобы не загромождать изложение, мы дадим пояснения только некоторым основным понятиям и терминам, используемым в термодинамике: "термодинамическая система", "термодинамическое состояние", "термодинамический контакт", "термодинамические переменные" и "процесс".

1.3 Термодинамическая система

Термодинамика занимается изучением *макроскопических систем*, пространственные размеры и время существования которых достаточны для проведения нормальных процессов измерения в земных условиях. Такие системы могут состоять из большого, но конечного числа микроскопических частиц (атомов, молекул, электронов и т.д.) или полей. В любом случае мы имеем дело с динамическими системами, обладающими чрезвычайно большим, но конечным числом степеней свободы. Системы с малым числом и с бесконечным числом степеней свободы не рассматриваются.

Если изучается часть полной системы, то остальную часть называют окружающей средой. Обычно предполагается, что по массе, теплоёмкости окружающая среда много больше рассматриваемой системы, в этом случае она рассматривается как термостат, который налагает некоторые условия на изучаемую систему (например, условие постоянства температуры, давления и т.д.).

В зависимости от соотношения между изучаемой системой и термостатом вводится несколько термодинамических систем:

Изолированная система — независимая система, которая совершенно не взаимодействует с термостатом.

Замкнутая система — система, которая обменивается с термостатом только теплом.

Открытая система — система, которая обменивается с термостатом теплом и веществом.

1.4 Термодинамическое состояние

В термодинамике постулируется, что *изолированная система, представленная сама себе, с течением времени всегда приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самопроизвольно выйти*

из него не может. Это составляет содержание первого, или основного, постулата термодинамики.

Если говорить о микроскопической картине, то при переходе системы в состояние термодинамического равновесия микроскопические частицы, образующие рассматриваемую систему, продолжают свое сложное движение, но с макроскопической точки зрения термодинамическое равновесное состояние является наиболее простым состоянием этой системы, которое определяется наименьшим числом параметров. Опыт показывает, что если система, состоящая из двух контактирующих частей A и B , находится в состоянии термодинамического равновесия, то это равновесие не нарушится, если устранить контакт между ними, а затем через некоторое время восстановить его.

Следовательно, если установление контакта между двумя системами A и B , которые до этого были изолированными, не приводит ни к каким изменениям, то можно считать, что эти системы находятся в термодинамическом равновесии друг с другом ($A \sim B$).

Отсюда следует второй постулат термодинамики: *Если системы A и B находятся в термодинамическом равновесии и системы B и C находятся в термодинамическом равновесии, то системы A и C также находятся в термодинамическом равновесии между собой:*

$$A \sim B \quad \& \quad B \sim C \Rightarrow A \sim C. \quad (1)$$

Этот эмпирический закон постулирует транзитивность термодинамического равновесия и называется вторым постулатом, или нулевым началом термодинамики.

Из нулевого начала термодинамики следует сам факт существования некоторого параметра системы, характеризующего состояние системы, который получил название температуры. Температура систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, постоянна.

По решению Международной комиссии (1963 г.) для измерения температуры принята термодинамическая температура Кельвина, в основу которой положена тройная точка воды, которой приписывается температура $273,16K$, и температура кипения воды при давлении в одну стандартную атмосферу. Температура плавления льда при нормальном давлении по этой шкале равна $273,15K$. Поэтому термодинамическая температура связана с температурой в градусах Цельсия ($t^{\circ}C$) соотношением:

$$TK = 273,15K + t^{\circ}C. \quad (2)$$

1.5 Термодинамический контакт

В термодинамике рассматриваются три вида контакта (взаимодействия) макроскопических систем:

1. *Механическим контактом* называется такое взаимодействие, при котором одна система совершает работу A над другой с помощью механических или электромагнитных сил.

2. *Тепловым контактом* называется взаимодействие, которое приводит к изменению энергии системы и совершается в форме передачи тепла посредством теплопроводности, конвекции или тепловой радиации. Стенка, через которую тепловое взаимодействие невозможно, называется адиабатической.

3. *Материальным контактом* называется взаимодействие, сопровождающееся изменением массы системы (числа частиц в системе).

1.6 Термодинамические переменные

Любое взаимодействие характеризуется изменением состояния системы. Это изменение состояния может быть охарактеризовано количественно по изменению термодинамических переменных. Если соответствующим образом выбрать совокупность независимых переменных так, чтобы она была необходимой и достаточной для описания состояния системы в данном приближении, то остальные величины, характеризующие состояние системы, являются функциями этих независимых переменных. Число независимых переменных, описывающих рассматриваемую систему, определяется из запросов опыта. Из этих определений вытекает, что температура является термодинамической переменной.

Макроскопические переменные обычно разбивают на две категории: внутренние и внешние. Внешние переменные определяются характером и состоянием окружающей среды. Например, внешним параметром можно считать объём баллона, в котором находится газ, напряженность внешнего электрического поля, в котором находится система, и т.д.

Внутренние переменные определяются совокупным движением и распределением в пространстве частиц, входящих в систему, например, давление, плотность, поляризация, намагниченность и т.д.

Некоторые из этих переменных зависят от числа частиц в системе (массы системы) и называются *экстенсивными переменными* (например, объём, энергия), другие не зависят от массы (например, давление, температура и т.д.) и называются *интенсивными переменными*.

На основании опытных данных в термодинамике постулируется, что *при термодинамическом равновесии все внутренние параметры являются функциями внешних параметров и температуры*. Это утвержде-

ние составляет содержание второго постулата термодинамики. Вторым постулатом позволяет определить изменение температуры тела по изменению какого-нибудь его внутреннего параметра (объёма, ЭДС, намагниченности, поляризации и т.д.), на чем основано устройство различных термометров.

1.7 Процесс изменения состояния

До сих пор мы рассматривали свойства в термодинамически равновесном состоянии, когда ни один из параметров не меняется со временем и внутри нет никаких макроскопических движений.

Если некоторые параметры системы меняются со временем, то говорят, что в такой системе происходит процесс: например, при изменении объёма может происходить процесс изменения давления и/или температуры в системе; при изменении внешнего поля — процесс намагничивания или поляризации системы и т.д. Если система выведена из состояния равновесия и предоставлена сама себе, то через некоторое время она вернется в начальное равновесное состояние (основной постулат термодинамики). Характер возвращения (релаксации) системы в равновесное состояние может иметь довольно сложный вид, но в ряде случаев этот переход может быть описан достаточно просто. Пусть мы следим за отклонением какого-нибудь параметра $F(t)$ во времени от его равновесного значения F_o ; очень часто скорость изменения $F(t)$ в хорошем приближении может быть определена по формуле

$$\frac{dF(t)}{dt} = -\frac{F(t) - F_o}{\tau},$$

величина τ называется временем релаксации и может быть различной для разных параметров и рассматриваемых систем.

Термодинамический процесс называется квазистатическим, если все параметры системы меняются физически столь медленно, что система в каждый момент времени находится в состоянии равновесия. Этот процесс будет иметь место, если скорость изменения переменной F меньше скорости изменения этой переменной при релаксации:

$$\left| \frac{dF(t)}{dt} \right| \ll \left| \frac{F(t) - F_o}{\tau} \right|. \quad (3)$$

Квазистатический процесс является обратимым, т.е. при возвращении из конечного состояния в начальное при тех же условиях мы будем проходить через те же состояния, через которые проходили первоначально. Если условие (3) не выполняется, процесс называется нестатическим, он, как правило, является необратимым.

Кроме квазистатических и нестатических процессов вводится понятие цикла и инфинитезимального процесса.

Циклом называется процесс, при котором начальное и конечное состояния совпадают. Цикл может состоять из квазистатических и нестатических ветвей или быть смешанным.

Если разница между начальным и конечным состояниями системы бесконечно мала, то такой процесс называют инфинитезимальным.

2. Первое начало термодинамики

Первое начало (закон) термодинамики выведен на основании обработки большого количества экспериментальных результатов, обобщения законов сохранения классической механики и может быть сформулирован следующим образом: *При переходе системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2 получаемая системой сумма работы A , теплоты Q и энергии переноса массы Z не зависит от формы пути перехода, а зависит лишь от конечного 2 и начального 1 состояния системы.* Это означает, что существует некоторая величина U , характеризующая состояние системы в каждой точке на пути перехода и разность её значений в состояниях 1 и 2 равна этой сумме:

$$A + Q + Z = U_2 - U_1. \quad (4)$$

Функцию U называют внутренней энергией системы. В рамках термодинамики невозможно выяснить физический смысл и природу внутренней энергии. Первое начало термодинамики утверждает лишь, что внутренняя энергия является функцией состояния и имеет размерность энергии. В статистической физике выясняется, что внутренняя энергия равна сумме кинетической энергии отдельных микрочастиц системы и потенциальной энергии взаимодействия между ними.

Замечание 1. В отличие от внутренней энергии U значения величин A , Q и Z зависят от того, каким образом осуществляется переход из начального состояния в конечное. Например, переход из состояния 1 в состояние 2 может осуществляться путем механического воздействия или путем передачи тепла, т.е.

$$U_2 - U_1 = A \quad \text{процесс 1,}$$

$$U_2 - U_1 = Q \quad \text{процесс 2.}$$

Отсюда следует, что сами величины A , Q и Z не являются функциями состояния и их невозможно представить в виде разности каких-либо функций состояний.

Замечание 2. Работа A и количество теплоты Q имеют размерность энергии, но не являются видами энергии, они представляют два разных способа передачи энергии. Между A и Q имеются существенные различия. Под работой A подразумевается передача энергии, связанная с изменением внешних параметров, под теплотой Q — процессы теплопроводности, радиации и конвекции, не связанные с изменением внешних параметров.

Поэтому, в то время как затрачиваемая работа может пойти на увеличение любого вида энергии (электрической, магнитной, упругой, потенциальной энергии силы тяжести и т.д.); теплота 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 тепло можно ограничиться двумя телами, из которых первое (при изменении его внешних параметров) передает при тепловом контакте энергию другому телу (без изменения его внешних параметров). При превращении же теплоты в работу необходимо иметь по крайней мере три тела: первое тело отдает энергию в форме тепла (теплоисточник), второе — получает энергию в форме тепла, частично перерабатывает её в работу (оно называется рабочим телом) и третье — получает энергию в форме работы от рабочего тела (потребитель).

Если система не обменивается энергией ни в какой форме с окружающими телами, она, как было сказано ранее, называется изолированной, если же система не обменивается энергией в форме теплоты, то она называется *адиабатически изолированной*, или *адиабатической*.

Замечание 3. Первое начало термодинамики применимо как к квазистатическим, так и к нестатическим процессам. Отличие, однако, в этих случаях будет в том, что в случае квазистатического процесса обобщенные силы X_i^e являются функциями лишь внешних параметров x_i и температуры T , в то время как в случае нестатических процессов они зависят от внешних и внутренних параметров и производных по времени от них.

Работа, производимая системой $A' = -A$ при нестатических процессах, всегда меньше работы, производимой системой при квазистатическом процессе

$$A'_{\text{нест}} < A'_{\text{квазистат}}.$$

Это особенно хорошо видно на примере расширения или сжатия газа.

Замечание 4. Из первого начала термодинамики следует, что для цик-

лического процесса имеет место соотношение:

$$A + Q = 0.$$

Здесь учтено, что для циклически работающей машины $U_1 = U_2$ и $Z = 0$. Следовательно, система может произвести работу A' над окружающей средой только за счёт получаемой от окружающей среды энергии в виде тепла Q . Не существует циклически работающих машин, совершающих работу над окружающей средой, ничего не получающих от неё. На основании этого вывода первое начало термодинамики называют также *принципом невозможности вечного двигателя первого рода*.

2.1 Применение первого начала термодинамики к инфинитезимальным процессам

Для бесконечно малого (инфинитезимального) процесса на основании (4) можно записать:

$$dU = \delta A + \delta Q + \delta Z. \quad (5)$$

Здесь δA — элементарная работа, совершенная внешними телами над системой, δQ — тепло, полученное системой, и δZ — бесконечно малое изменение энергии, обусловленное изменением массы (числа частиц) системы. Так как передаваемое тепло Q , совершаемая механическая работа A и энергия, связанная с переносом массы Z , зависят от характера процесса, то соответствующие бесконечно малые величины теплоты, работы и Z не являются точными дифференциалами функций состояния. Обозначение δ введено, чтобы подчеркнуть этот момент.

Согласно классической механике элементарная работа δA может быть представлена в виде:

$$\delta A = \sum_{i=1}^s X_i^e dx_i, \quad (6)$$

x_i — внешняя координата системы, X_i^e — сопряженная с этой координатой сила, действующая со стороны окружающей среды. Суммирование производится по всем внешним координатам s .

Для некоторых частных случаев выражение для работы может быть представлено в следующем виде:

- а) при квазистатическом расширении системы, подверженной действию всестороннего равномерного давления

$$\delta A = -pdV \quad (X_i^e = -p, x_i = V),$$

p — давление, V — объем системы;

- б) работа сил поверхностного натяжения при изменении площади поверхности Σ

$$\delta A = \sigma d\Sigma \quad (X_i^e = \sigma, x_i = \Sigma),$$

σ — коэффициент поверхностного натяжения;

- в) собственная работа по поляризации диэлектрика равна

$$\delta A = V(\vec{E} \cdot d\vec{P}) \quad (X_i^e = V\vec{E}, x_i = \vec{P}),$$

V — объем диэлектрика, \vec{E} — напряженность внешнего электрического поля, \vec{P} — вектор поляризации системы;

- г) собственная работа по намагничиванию магнетика равна

$$\delta A = V(\vec{H} \cdot d\vec{J}) \quad (X_i^e = V\vec{H}, x_i = \vec{J}),$$

V — объем диэлектрика, \vec{H} — напряженность внешнего магнитного поля, \vec{J} — вектор намагниченности системы.

Очевидно также, что δZ должно быть пропорционально изменению числа частиц в системе dN_j :

$$\delta Z = \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j. \quad (7)$$

Здесь суммирование распространяется по всем n сортам частиц системы, μ_j — коэффициент пропорциональности, носящий название химического потенциала частиц j -го сорта.

2.2 Теплоёмкость

Пусть системе квазистатически сообщается некоторое количество тепла δQ . Предположим, что это осуществляется с помощью такого процесса, который, сохраняя постоянную величину параметра a системы, увеличивает температуру системы на dT , тогда величину

$$C_a = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_a$$

будем называть теплоемкостью системы для такого процесса. Теплоёмкость, приходящаяся на единицу массы системы, называется удельной теплоёмкостью. Теплоёмкость одного моля вещества называется молярной, или молекулярной, теплоемкостью. Так как величина δQ зависит от процесса, то она становится функцией состояния только в том случае, когда процесс (или параметр a) определён: например, теплоёмкость при

постоянном давлении ($a = P$) C_p , теплоёмкость при постоянном объёме ($a = V$) C_V и т.д.

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

2.3 Уравнение состояния

Для однозначного задания термодинамически равновесного состояния системы достаточно задать значения нескольких макроскопических величин. Например, термодинамически равновесное состояние простого газа определяется двумя переменными: давлением P и удельным объёмом v . Если одну из этих величин считать внутренним параметром, а вторую — внешним, то из нулевого начала термодинамики следует, что между этими величинами и температурой должна существовать функциональная связь:

$$F(P, v, T) = 0.$$

Получаемое выражение называется уравнением состояния газа.

Идею о существовании взаимосвязи между термодинамическими параметрами можно легко перенести на любые термодинамически равновесные системы.

Если внутренним параметром b_i является сопряженная внешнему параметру x_i обобщенная сила X_i , то уравнение

$$X_i = X_i(x_1, x_2, \dots, x_k, T)$$

называется термическим уравнением состояния системы.

Если внутренним параметром b_i является внутренняя энергия U , то уравнение

$$U = U(x_1, x_2, \dots, x_k, T)$$

называется калорическим уравнением состояния системы.

Уравнения состояния невозможно определить теоретически в рамках термодинамики, они находятся либо экспериментально, либо теоретически с использованием моделей и законов молекулярно-кинетической теории, поэтому универсальной математической записи для уравнения состояния системы не существует. Сколько существует систем, столько можно записать уравнений состояния. В качестве примера приведём уравнения состояния для некоторых газов.

Уравнение состояния идеального газа. Термическое уравнение получается из уравнения Клапейрона — Менделеева:

$$pV = \frac{m}{\mu}RT,$$

где m — масса газа, μ — молярная масса, $R = 8,314$ Дж/моль·К = 1,9872 кал/моль·К.

Калорическое уравнение состояния идеального газа следует из закона Джоуля о независимости его удельной внутренней энергии от объёма:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = 0,$$

отсюда

$$U = \int C_V dT = C_V T,$$

причем

$$C_V = \frac{i}{2}R,$$

i — число степеней свободы у молекулы газа.

Реальные газы. Уравнение Клапейрона — Менделеева очень приближенно описывает состояние реальных газов. Составление точного уравнения сжатых газов и паров является делом весьма сложным, обычно не удается выразить свойства разных паров относительно простыми уравнениями состояния. Приведем без обсуждения несколько уравнений, описывающих состояние некоторых реальных газов (для одного моля). Естественно, эти выражения являются уточнением уравнения состояния идеального газа, содержат ряд параметров, определяемых из эксперимента.

1) В 1873 году голландским физиком Ван дер Ваальсом было предложено наиболее простое уравнение для реального газа, в котором учитывается притяжение между молекулами и их собственные размеры. Это уравнение приближенно описывает как газообразное, так и жидкое состояние вещества. Термическое уравнение может быть найдено из выражения:

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

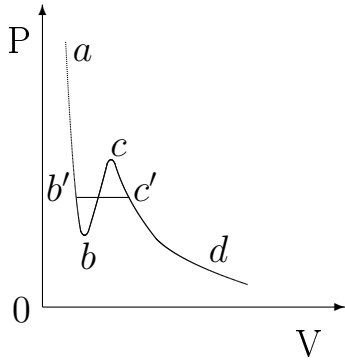


Рис. 1. Типичный вид изотермы газа Ван дер Ваальса

Калорическое уравнение:

$$U = \int C_V dT - \frac{a}{V} + u_0.$$

Здесь C_V — некоторая функция температуры.

Параметры a и b определяются из опыта. Типичная изотерма газа Ван-дер-Ваальса изображена на рис.1. Ветвь ab изображает поведение вещества в жидком состоянии, ветвь cd — в газообразном. Участок bc , на котором $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$, соответствует абсолютно неустойчивому состоянию и в эксперименте в таком виде никогда не реализуется. На практике участок перехода вещества из жидкого состояния в газообразное наблюдается как близкий к горизонтальному $b'c'$ и положение его зависит от температуры и наличия центров кипения или конденсации. При повышении температуры длина этого участка уменьшается и при критической температуре $T = T_k$ его длина зануляется. В критической точке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_k} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_k} = 0,$$

для одного моля ей соответствуют

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad V_k = 3b.$$

При более высоких температурах, чем критическая, уравнение Ван дер Ваальса описывает состояние однофазной системы и никакое изотермическое увеличение давления не может привести газ к сжижению.

Поскольку в области перехода жидкость-пар и в области жидкости согласование уравнения Ван дер Ваальса с опытом плохое, были предприняты попытки уточнить это уравнение. Вот несколько примеров:

2) уравнение газа Дитеричи (первое):

$$p(V - b) = R\theta e^{-a/RTV};$$

3) уравнение газа Дитеричи (второе):

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

4) уравнение газа Бартло:

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

5) Камерлинг-Оннес предложил записывать уравнения состояния для газов в виде

$$pv = RT(1 + \frac{A_1}{v} + \frac{A_2}{v^2} + \frac{A_3}{v^4} + \frac{A_4}{v^6} + \frac{A_5}{v^8}),$$

где v — удельный объём, A_i - называются вириальными коэффициентами и представляются в виде многочленов:

$$A_i = b_{i,1} + \frac{b_{i,2}}{T} + \frac{b_{i,3}}{T^2} + \frac{b_{i,4}}{T^3} + \frac{b_{i,5}}{T^4}.$$

Уравнение содержит, таким образом, 25 констант, численные значения которых подбираются на основании данных опыта.

6) О. Мейером и Н.Н. Боголюбовым была предложена более общая формула для описания состояния газа:

$$pv = RT[1 + \sum_{\nu, \mu=1} \frac{\nu}{\nu + 1} \frac{A_{\nu, \mu}}{v^{\nu} (kT)^{\mu}}].$$

Коэффициенты $A_{\nu, \mu}$ определяются характером взаимодействия между молекулами данного газа.

Из самого факта существования термического уравнения состояния газа:

$$f(p, V, T) = 0$$

вытекает связь между тремя часто употребляемыми на практике коэффициентами:

коэффициентом термического расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

коэффициентом изотермического сжатия

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

термическим коэффициентом давления

$$\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Эти коэффициенты связаны между собой соотношением:

$$\alpha = -p\beta\gamma, \quad (8)$$

поэтому нет необходимости измерять на опыте все три коэффициента, по двум коэффициентам и известному давлению можно найти третий коэффициент.

Действительно,

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV.$$

Если температура остаётся постоянной ($T = \text{const}$), то

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

или

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

Отсюда легко получить соотношение (8).

2.4 Основные термодинамические процессы и их уравнения

В термодинамике в основном рассматривают следующие процессы:

- a) изотермический ($T = \text{const}$),
- b) изохорный ($V = \text{const}$),
- c) изобарный ($p = \text{const}$),
- d) политропический ($C = \text{const}$),
- e) адиабатический ($Q = 0$).

Функциональная связь между T , p и V при протекании процесса называется уравнением этого процесса. Уравнение процесса для случаев *a*, *b*, *c* можно получить из уравнения состояния $f(p, V, T) = 0$, а уравнение состояния для случаев *d*, *e* — из уравнения состояния и первого начала термодинамики $dU = \delta Q + pdV$.

Если считать независимыми переменными V и T , то

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV.$$

При политропическом процессе

$$\delta Q = C dT.$$

Отсюда получаем

$$(C - C_V) dT = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV.$$

С другой стороны,

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

Отсюда

$$(C - C_V) dT = \frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} dV$$

или

$$dT = \frac{C_p - C_V}{C - C_V} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV.$$

Получено дифференциальное уравнение политропы в переменных T и V . Чтобы получить уравнение политропы в переменных V и p , достаточно учесть, что

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp,$$

тогда уравнение политропы в переменных V и p принимает вид:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + n \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0.$$

Здесь n — показатель политропы:

$$n = \frac{C_p - C}{C_V - C}.$$

Для адиабатического процесса ($C = 0$) получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0,$$

величина γ называется показателем адиабаты:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}.$$

Для одного моля идеального газа имеем

- a) изотермический процесс, $pV = RT = \text{const}$, $A' = RT \ln(\frac{V_2}{V_1})$,
 $Q = A'$;
- b) изохорный процесс, $p/T = R/V = \text{const}$, $A' = 0$, $Q = C_V(T_2 - T_1)$;
- c) изобарный процесс, $V/T = R/p = \text{const}$, $A' = R(T_2 - T_1)$,
 $Q = C_p(T_2 - T_1)$;
- d) политропический процесс,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{V}{R}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{p}{R},$$

тогда

$$Vdp + npdV = 0,$$

откуда получается уравнение политропы для идеального газа:

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

- e) адиабатический процесс. Уравнение адиабаты для идеального газа имеет вид:

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad A' = C_V(T_1 - T_2).$$

Здесь $A' = -A$ — работа газа против внешних сил при переходе из состояния 1 в состояние 2.

2.5 Распространение звука в газах

Газы обладают плохой теплопроводностью, благодаря чему в них при отсутствии конвекции теплообмен с внешней средой всегда затруднён. Вследствие этого во многих случаях процессы изменения состояния газа соответствуют политропическим процессам с показателем политропы n , близким к показателю адиабаты γ .

Распространение звуковых волн в воздухе представляет собой чередование быстрых сжатий и разрежений среды, и из-за высокой частоты и плохой теплопроводности воздуха тепловой обмен между соседними участками сжатия и разрежения затруднен, поэтому процесс распространения звука может рассматриваться как адиабатический. В этом легко убедиться, вычислив скорость распространения звука в газах.

В механике сплошных сред доказывается, что скорость C распространения волн тем больше, чем резче меняется давление с изменением плотности вещества, т.е.

$$C = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}.$$

Предположим, что распространение звуковой волны представляет совокупность чередующихся адиабатных процессов, для которых можно записать:

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

или

$$p = \text{const} \cdot \rho^\gamma.$$

Отсюда находим

$$\frac{dp}{d\rho} = \gamma \cdot \text{const} \cdot \rho^{\gamma-1} = \gamma \frac{p}{\rho} = \gamma \frac{RT}{\mu}.$$

Подставляя в формулу для скорости, находим

$$C = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}}.$$

Этот результат находится в хорошем согласии с опытом и может быть использован для нахождения показателя адиабаты γ по скорости звука.

2.6 Применение первого начала к химическим процессам. Закон Гесса

Известно, что при всякой химической реакции выделяется или поглощается некоторое количество теплоты. Реакции, которые при данных условиях их протекания идут с выделением теплоты, называются *экзотермическими*, а те, которые идут с поглощением теплоты извне, называются *эндотермическими*. В термохимии, изучающей тепловой эффект \bar{Q} , т.е. количество теплоты, выделяемой или поглощаемой при получении одного моля данного химического соединения, принято считать выделенную теплоту положительной, а получаемую теплоту — отрицательной. Отсюда следует, что тепловой эффект \bar{Q} связан с теплотой Q , фигурирующей в первом начале термодинамики, соотношением $\bar{Q} = -Q$.

При всех химических превращениях выполняется закон, открытый петербургским академиком Гессом в 1840 году. Правило Гесса указывает, что тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объёме V или при постоянном давлении p , не зависит от промежуточной реакции, а определяется лишь начальным и конечным состоянием реагирующих веществ.

Это правило является следствием первого начала термодинамики. Действительно, если $V = \text{const}$, то из первого начала термодинамики получаем

$$\bar{Q} = U_1 - U_2,$$

т.е. тепловой эффект не зависит от пути перехода из первого состояния во второе, а есть разность внутренней энергии.

Если $p = \text{const}$, то из первого начала термодинамики следует

$$\overline{Q} = U_1 - U_2 + (pV_1 - pV_2) = (U_1 + pV_1) - (U_2 + pV_2),$$

т.е. тепловой эффект также не зависит от пути.

Правило Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты таких реакций, которые трудно реализовать, или для которых тепловые эффекты не могут быть непосредственно измерены. В таких случаях составляются термохимические уравнения, решения которых определяют тепловой эффект искомой реакции.

2.7 Обратимая тепловая машина Карно

Обратимая машина Карно представляет собою идеализированную тепловую машину, работающую по циклу, состоящему из двух изотерм и двух адиабат. Принцип её действия сводится к следующему: в цилиндре с поршнем находится газ. Цилиндр и поршень изготовлены из нетеплопроводного материала, тогда как дно цилиндра выполнено из очень хорошего проводника тепла. Поршень без трения может скользить вдоль стенок цилиндра. С помощью этого устройства можно смоделировать работу простейшей тепловой машины, допускающей математическое описание всех протекающих в ней процессов. Пусть в начальный момент времени цилиндр стоит на массивной платформе, имеющей температуру T_1 , и газ под поршнем находится в тепловом равновесии с платформой-термостатом. Не нарушая теплового равновесия цилиндра с платформой, предоставим газу возможность изотермически расширяться от исходного объема V_1 до объема V_2 . Очевидно, что для поддержания постоянной температуры газ должен получать тепло от платформы, поэтому данный термостат можно называть нагревателем. Затем цилиндр поставим на теплоизолирующую подставку и дадим газу без подвода тепла возможность расширяться от объема V_2 до объема V_3 , при этом температура уменьшится от T_1 до T_2 . Переставим цилиндр на другую платформу с температурой T_2 и при постоянной температуре T_2 начнем сжимать газ до объема V_4 . При этом тепло должно отдаваться платформе, поэтому платформу в этом случае можно трактовать как холодильник. На последнем этапе цилиндр снова переставим на теплоизолирующую подставку и, сжимая, вернем газ в исходное состояние (исходная точка 1).

На рис. 2 представлена диаграмма рассматриваемого цикла в переменных V и p .

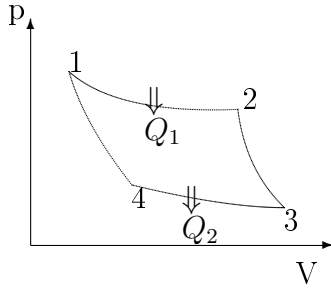


Рис. 2. Цикл Карно

Проведём теоретическое моделирование изменения состояния газа при движении по рассматриваемому циклу, вычислим работу и коэффициент полезного действия данной тепловой машины. Ради упрощения выкладок примем, что в качестве рабочего газа выступает один моль идеального газа. Очевидно, полная работа газа за пройденный цикл будет равна алгебраической сумме работ на всех ветвях цикла:

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41}.$$

Для моля идеального газа при изотермическом и адиабатическом процессах имеем

$$A_{12} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$A_{23} = C_V(T_1 - T_2),$$

$$A_{34} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3},$$

$$A_{41} = C_V(T_2 - T_1).$$

Отсюда получаем

$$A = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}.$$

Теплоту машина получает при изотермическом процессе $1 \rightarrow 2$, причем количество полученной теплоты Q_1 равно

$$Q_1 = A_{12} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Отношение полной работы A к количеству теплоты, полученной от нагревателя Q_1 ,

$$\frac{A}{Q_1}$$

называется коэффициентом полезного действия машины и обозначается η :

$$\eta = 1 + \frac{RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}.$$

Учтём, что точки 2 и 3 лежат на одной адиабате, а точки 4, 1 — на другой. Для идеального газа уравнение адиабаты в переменных T , V имеет вид

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

поэтому можно записать

$$T_1V_2^{\gamma-1} = T_2V_3^{\gamma-1}$$

и

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_4^{\gamma-1}$$

или

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}.$$

Таким образом, что коэффициент полезного действия машины Карно определяется лишь температурами нагревателя и холодильника:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Это соотношение сыграло важную роль в понимании второго начала термодинамики.

3. Второе начало термодинамики

Второе начало термодинамики выведено на основании наблюдения и опыта, поэтому существует несколько формулировок, которые оформлены в виде принципов и, конечно, эквивалентны. Приведем некоторые из них:

- a)* **принцип Клаузиуса (Clausius)**. Процесс, при котором не происходит никаких изменений, кроме передачи тепла от горячего тела к холодному, является необратимым. Иначе говоря, теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более горячему без каких-либо других изменений в системе;
- b)* **принцип Томсона (лорда Кельвина)(Thomson W.)**. Процесс, при котором работа переходит в тепло без каких-либо других изменений состояния системы, является необратимым. Иначе говоря, невозможно преобразовать в работу все количество тепла, взятое от тела с однородной температурой, не совершая никаких других изменений в состоянии системы;

- в) **принцип невозможности создания вечного двигателя второго рода.** Невозможно создать циклически работающую машину, которая производила бы работу за счет поглощения тепла от одного тела, не совершая при этом никаких других изменений в состоянии системы и окружающей среды;
- г) **принцип Каратеодори.** Вблизи любого равновесного состояния термически однородной системы существуют другие состояния, которые могут очень мало отличаться от данного состояния, но никогда не могут быть достигнуты из него путем адиабатического перехода.

Здесь под термином "другие изменения" подразумеваются такие изменения системы, которые сохраняются после завершения процесса. В формулировке в) существенно условие цикличности работы машины. Действительно, при изотермическом расширении идеального газа всю теплоту, взятую из теплового резервуара, можно преобразовать в работу. Однако такой процесс не может быть циклическим.

3.1 Теорема Карно - Клаузиуса

Пользуясь вторым началом в формулировке Клаузиуса, можно доказать принципиально важное положение, известное как теорема Карно - Клаузиуса: *Коэффициент полезного действия обратимой машины Карно не зависит от величины и рода рабочего тела, совершающего работу в этой машине.*

Доказательство. Представим себе две обратимые машины Карно, работающие в системе с одним и тем же нагревателем и одним и тем же холодильником, температуры последних соответственно равны T_1 и T_2 . Допустим, что эти машины могут передавать друг другу без потерь совершенную работу.

Пусть в первой машине (1) рабочим веществом является идеальный газ, во второй (2) - какое-либо другое вещество (рис. 3). Если коэффициент полезного действия первой машины больше, чем у второй, $\eta_1 > \eta_2$, то запустим первую машину в прямом направлении, а вторую — в обратном. Пусть первая машина забирает у нагревателя тепло $Q_1^{(1)}$, отдает холодильнику тепло $Q_2^{(1)}$, производит работу $A = Q_1^{(1)} - Q_2^{(1)}$. Тогда вторая машина будет отбирать у холодильника тепло $Q_2^{(2)}$, добавлять к нему энергию A и отдавать нагревателю тепло $Q_1^{(2)} = Q_2^{(2)} + A$. Поскольку по условию

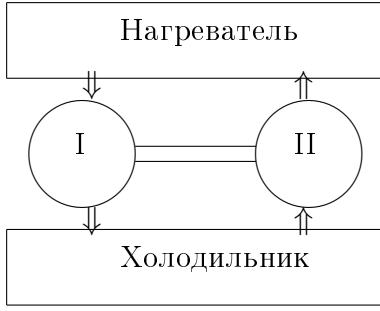


Рис. 3. Система из двух машин Карно

$$\eta_1 = \frac{A}{Q_1^{(1)}} > \eta_2 = \frac{A}{Q_1^{(2)}},$$

то $Q_1^{(1)} < Q_1^{(2)}$, т.е. такая система из двух сопряженных машин Карно будет перекачивать самопроизвольно тепло из холодильника в нагреватель, что противоречит принципу Клаузиуса.

Если $\eta_1 < \eta_2$, то пустим первую машину в обратном направлении, а вторую — в прямом. Проведя аналогичные рассуждения, также придём к противоречию.

Поэтому остаётся единственный случай

$$\eta_1 = \eta_2,$$

что и требовалось доказать.

3.2 Интеграл Клаузиуса. Энтропия

Как было показано ранее, коэффициент полезного действия обратной машины Карно равен

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

но для кругового процесса из первого начала термодинамики следует

$$\Delta U = Q_1 - Q_2 - A, \quad \text{причем} \quad \Delta U = 0.$$

Таким образом,

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

т.е.

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1},$$

иначе

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \quad (9)$$

Величина Q/T называется приведённой теплотой, эта величина впервые была введена Клаузиусом. Таким образом, для обратимой тепловой

машины Карно полученная приведённая теплота равна отданной приведённой теплоте.

Можно показать, что простейший цикл Карно всегда можно разбить на два или более циклов Карно промежуточными адиабатами, при этом условие (9) не нарушится (рис. 4). Такое деление цикла является законным потому, что 1) на адиабатах тепло не подводится, поэтому приведённые теплоты на адиабатах равны нулю и 2) на изотермах теплота является аддитивной величиной:

$$Q_1 = Q_1^{(1)} + Q_1^{(2)}, \quad Q_2 = Q_2^{(1)} + Q_2^{(2)},$$

Очевидно,

$$\frac{Q_1^{(1)}}{T_1} = \frac{Q_2^{(1)}}{T_2}; \quad \frac{Q_1^{(2)}}{T_1} = \frac{Q_2^{(2)}}{T_2}.$$

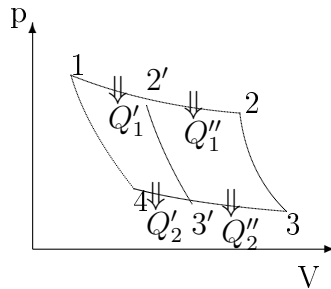


Рис. 4. Разбиение цикла Карно на два подцикла

Обобщая это утверждение на произвольное количество разбиений, можно записать

$$\sum_{i=1} \frac{Q_1^{(i)}}{T_1} = \sum_{i=1} \frac{Q_2^{(i)}}{T_2}.$$

Этот подход можно распространить на любой цикл (рис. 5).

$$\sum_{i=1} \frac{\delta Q_1^{(i)}}{T_{1i}} = \sum_{i=1} \frac{\delta Q_2^{(i)}}{T_{2i}}.$$

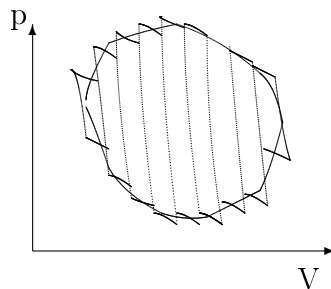


Рис. 5. Представление произвольного цикла системой циклов Карно

Здесь T_{1i} и T_{2i} - температуры нагревателя и холодильника i -го цикла Карно.

Ошибка представления произвольного цикла совокупностью циклов Карно будет тем меньше, чем сильнее дробление этого цикла, меньше элементарный цикл Карно, положенный в основу дробления. Тогда, переходя к пределу бесконечного дробления, получим

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} = \int \frac{\delta Q_2}{T_2}$$

или

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} - \int \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0. \quad (10)$$

Если полученную приведенную теплоту считать положительной, а отдаваемую — отрицательной, то уравнение (10) примет вид

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (11)$$

Это выражение называется интегралом Клаузиуса.

Из этого утверждения следует, что интеграл от приведённой теплоты для любого обратимого цикла с любым рабочим веществом равен нулю.

Алгебраическая сумма теплоты, получаемой телом за цикл,

$$\oint \delta Q = A \quad (12)$$

равна работе, совершаемой машиной.

Поскольку значение интеграла Клаузиуса не зависит от формы цикла (замкнутого контура интегрирования), то $\delta Q/T$ есть полный дифференциал

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (13)$$

Функция S называется энтропией.

Положение о существовании у равновесной системы однозначной функции состояния — энтропии и составляет содержание второго начала термодинамики для квазистатических процессов. Выражение (13) есть математическая запись второго начала термодинамики для этих процессов.

Из (13) получаем, что

$$\delta Q = TdS, \quad (14)$$

следовательно, адиабатический процесс — это процесс при постоянной энтропии.

Из первого (9) и второго (14) начал термодинамики получаем выражение

$$dU = TdS + \sum_{i=1} X_i dx_i + \mu dN, \quad (15)$$

которое называется основным уравнением термодинамики для квазистатических процессов.

Обсудим теперь вопрос о смысле энтропии. Однозначная функция состояния — энтропия, существование которой для равновесной системы устанавливает второе начало термодинамики, не является наглядной: её можно вычислить, но нельзя непосредственно измерить подобно температуре или объёму — энтропиометров не существует. Энтропия — чисто математическая величина, которая характеризует направление естественных процессов в природе.

Глубокий смысл энтропии раскрывается в статистической физике, где с молекулярной точки зрения энтропия системы выражается через число Γ статистических состояний, в которых может находиться система

$$S = k \ln \Gamma, \quad (16)$$

где k — постоянная Больцмана, Γ — число микросостояний, в которых может находиться система при данных значениях термодинамических переменных.

Энтропия идеального газа. Пусть дан один моль идеального газа. Его параметры связаны соотношением:

$$pV = RT,$$

согласно основному уравнению термодинамики (15)

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV)$$

или

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV.$$

Внутренняя энергия идеального газа не зависит от объёма газа

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

а первая производная её есть теплоемкость при постоянном объёме

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V.$$

Таким образом,

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}.$$

После интегрирования получаем выражение для энтропии идеального газа

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0, \quad (17)$$

где S_0 - некоторая постоянная.

Аналогичным образом можно вывести формулу для энтропии газа Ван дер Ваальса:

$$S = \int \frac{C_V}{T} dT + R \ln(V + b) + S_0.$$

3.3 Связь между термическим и калорическим уравнениями состояния

При вычислении многих величин необходимо знать как термическое, так и калорическое уравнение состояния системы. Эти уравнения как экспериментально, так и методами статистической физики могут быть получены независимо друг от друга. Второе начало термодинамики устанавливает между этими уравнениями дифференциальную связь, которая в некоторых случаях делает ненужным одновременный поиск этих уравнений. Установим эту связь.

$$dS = \frac{1}{T} [dU + pdV] = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \right\},$$

т.е.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]. \end{aligned}$$

Продифференцируем обе части первого уравнения по V , второго — по T

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}, \\ \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} &= -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]. \end{aligned}$$

Поскольку

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V},$$

левые части последних двух уравнений совпадают, поэтому должны совпадать и правые. После небольших математических преобразований получается искомое соотношение:

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

Применим это выражение для определения внутренней энергии некоторых газов.

1. Идеальный газ. Из уравнения Клапейрона - Менделеева

$$pV = RT$$

имеем:

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

Откуда следует закон Джоуля

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Значит, внутренняя энергия одного моля идеального газа зависит только от температуры

$$dU = C_V dT,$$

где

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

— теплоёмкость при постоянном объёме.

Отсюда

$$U = \int C_V dT + U_0.$$

У идеального классического газа теплоёмкость C_V не зависит от температуры, а аддитивную постоянную интегрирования U_0 нужно положить равной нулю. Окончательно получаем

$$U = C_V T.$$

2. Газ Ван дер Ваальса. Из уравнения Ван дер Ваальса следует:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

Дифференцируя его по T и учитывая, что $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$, получим:

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{V-b} \right) = 0,$$

т.е.

$$C_V = C_V(T).$$

Таким образом,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

или

$$U = \int C_V dT - \frac{a}{V} + U_0.$$

3.4 Второе начало термодинамики для нестатических процессов

Рассмотрим два близких состояния равновесия 1 и 2 некоторой системы. Согласно первому началу термодинамики при нестатическом переходе из состояния 1 в состояние 2 система получит количество теплоты $\delta Q_{\text{нест}}$ и совершит работу $\delta A_{\text{нест}}$, причем

$$U_2 - U_1 = \delta Q_{\text{нест}} - \delta A_{\text{нест}}.$$

Если же система переходит из состояния 1 в состояние 2 квазистатически, то количество теплоты, полученной от термостата, и совершенную системой работу обозначим через $\delta Q_{\text{кваз}}$ и $\delta A_{\text{кваз}}$, причем

$$U_2 - U_1 = \delta Q_{\text{кваз}} - \delta A_{\text{кваз}}.$$

Поскольку исходные и конечные состояния в том и другом процессе одинаковы, то отсюда следует

$$\delta Q_{\text{нест}} - \delta Q_{\text{кваз}} = \delta A_{\text{нест}} - \delta A_{\text{кваз}}.$$

Как нами было показано ранее,

$$\delta A_{\text{нест}} < \delta A_{\text{кваз}},$$

поэтому

$$\delta Q_{\text{нест}} < \delta Q_{\text{кваз}}.$$

Поскольку

$$\delta Q_{\text{кваз}} = T dS,$$

получаем

$$T dS > \delta Q_{\text{нест}}$$

или

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{нест}}}{T},$$

после интегрирования

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{нест}}}{T}. \quad (18)$$

Если система переходит из состояния 1 в состояние 2 адиабатическим путем ($\delta Q_{\text{нест}} = 0$), то

$$dS > 0, \quad S_2 - S_1 > 0, \quad (19)$$

т.е. энтропия при этом возрастает.

Это положение о возрастании энтропии в системе при нестатических адиабатических процессах и выражает собою второе начало термодинамики для нестатических процессов. Оно дает возможность характеризовать энтропию как меру необратимости процессов в системе.

Поскольку все естественные, самопроизвольные процессы идут с конечной скоростью, т.е. нестатичны, то, следовательно, при таких адиабатических процессах энтропия всегда возрастает. Таким образом, второе начало термодинамики для естественных нестатических адиабатических процессов указывает их направление: естественные адиабатические процессы идут в направлении роста энтропии.

Для кругового процесса из (18) имеем

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{нест}}}{T} < 0, \quad (20)$$

это неравенство называется неравенством Клаузиуса.

В общем случае можно записать

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (21)$$

знак равенства относится к квазистатическим процессам, неравенство — к нестатическим процессам.

Из первого начала термодинамики и из (18) следует важное соотношение

$$TdS \geq dU + \sum_{i=1} X_i dx_i - \sum_{j=1} \mu_j dN_j, \quad (22)$$

применимое к любому процессу.

4. Методы термодинамики

Для анализа связи между макроскопическими параметрами при протекании каких-либо процессов в системе в термодинамике разработано несколько подходов, в частности методы круговых процессов, термодинамических потенциалов, определителей Якоби.

4.1. Метод круговых процессов

Идея метода циклов состоит в том, что для установления связи между термодинамическими параметрами рассматривается подходящим образом подобранный обратимый цикл и к нему применяется первое начало термодинамики

$$\oint \delta Q = A$$

и второе начало

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

С помощью этих уравнений удастся вскрыть искомую закономерность.

Установим с помощью этого метода зависимость коэффициента поверхностного натяжения жидкости от температуры. Для этого рассмотрим цикл Карно с жидкой пленкой, натянутой на проволоочную рамку с подвижной перекладиной. Изобразим этот цикл на диаграмме σ , Σ (рис. 6). Здесь σ - коэффициент поверхностного натяжения, Σ - площадь поверхности пленки.

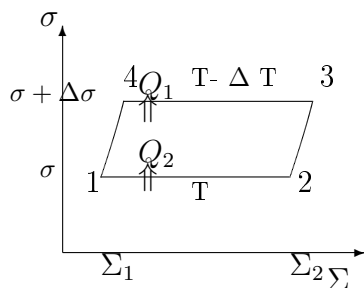


Рис. 6. Цикл Карно с изменением коэффициента поверхностного натяжения и температуры

При изотермическом растягивании пленки коэффициент поверхностного натяжения не меняется, поэтому этот процесс на рассматриваемой диаграмме будет изображаться горизонтальным отрезком. При адиабатическом растяжении температура пленки уменьшается и коэффициент поверхностного натяжения возрастает. Если адиабатический процесс очень мал, то полезная работа пленки может быть записана

$$\Delta W = -(\Sigma_2 - \Sigma_1)\Delta\sigma.$$

Отсюда коэффициент полезного действия цикла

$$\eta = \frac{\Delta W}{Q} = -\frac{(\Sigma_2 - \Sigma_1)\Delta\sigma}{Q}.$$

С другой стороны, коэффициент полезного действия цикла Карно равен

$$\eta = \frac{T - (T - \Delta T)}{T} = \frac{\Delta T}{T}.$$

Приравнивая левые части, получим

$$-\frac{(\Sigma_2 - \Sigma_1)\Delta\sigma}{Q} = \frac{\Delta T}{T}$$

или

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{Q}{T(\Sigma_2 - \Sigma_1)}.$$

4.2. Метод термодинамических потенциалов

Метод термодинамических потенциалов был создан Гиббсом. Он является аналитическим методом и базируется на использовании основного уравнения термодинамики

$$TdS = dU + \sum_i A_i da_i + \mu dN.$$

Идея метода состоит в том, что основное уравнение позволяет для рассматриваемого обратимого процесса ввести некоторую функцию состояния, называемую термодинамическим потенциалом, изменение которой в данном процессе является полным дифференциалом. Пользуясь этим, можно составить такие уравнения, которые необходимы для анализа того или иного процесса.

1. Рассмотрим сначала простой случай, когда во время процесса контролируемыми величинами являются энтропия S , объём системы V и число частиц N . Согласно основному уравнению термодинамики имеем:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN.$$

Отсюда следует

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -p,$$

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

Если взять диагональные вторые производные от U (по одинаковым переменным), то получим

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{T}{C_V}, \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N}.\end{aligned}$$

Если взять недиагональные вторые производные от U (по разным переменным), то получим

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)_N &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_N, \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_N &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_N.\end{aligned}$$

Поскольку значения вторых смешанных частных производных от U по S и V , стоящие в левых частях, не зависят от порядка дифференцирования, следовательно, равны, то должны совпадать и правые части

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_N = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_N.$$

Таким образом, функция $U(S, V, N)$ в этом случае полностью определяет состояние системы в любой момент времени, поэтому U называют термодинамическим потенциалом в переменных S , V и N .

2. Если независимыми переменными являются S , p и N , тогда

$$U = U(S, p, N).$$

Добавим к обеим частям основного уравнения термодинамики полный дифференциал $d(pV)$, тогда:

$$d(U + pV) = TdS + Vdp + \mu dN.$$

Обозначим

$$U + pV \equiv H,$$

которая называется энтальпией (теплосодержанием, тепловой функцией),

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN.$$

Если процесс происходит при постоянном давлении p и число частиц не меняется, то

$$dH = TdS = \delta Q,$$

изменение энтальпии при процессах с $p = \text{const}$ и $N = \text{const}$ равно количеству теплоты, полученному системой.

Очевидно

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{V,N} = T,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} = V,$$

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

Если взять диагональные вторые производные от H (по одинаковым переменным), получим

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{p,N} = \frac{T}{C_p},$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N}.$$

Если взять недиагональные вторые производные от U (по разным переменным), получим

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}\right)_N = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{N,S},$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}\right)_N = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{N,p}.$$

Поскольку значения вторых смешанных частных производных от H , стоящие в левых частях, не зависят от порядка дифференцирования, то должны совпадать и правые части

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{N,S} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,p}.$$

Таким образом, знание функции $H(S, p, N)$ в этом случае полностью определяет состояние системы во все моменты времени, поэтому H называют термодинамическим потенциалом в переменных S , p и N .

3. Функции U и H в качестве термодинамических потенциалов неудобны тем, что энтропия S экспериментально неизмерима.

Пусть независимыми переменными являются T , V и N . Вычтем из обеих частей основного уравнения термодинамики полный дифференциал $d(TS)$:

$$d(U - TS) = -SdT - pdV + \mu dN.$$

Обозначим

$$U - TS \equiv F,$$

которая называется свободной энергией. Она была введена в науку Гельмгольцем и называется так потому, что при изотермических процессах работа совершается системой не за счет убыли внутренней энергии U (как это было при адиабатических процессах), а за счет убыли функции F . Действительно, если $T = \text{const}$, $N = \text{const}$, то

$$dF = -pdV.$$

Следовательно, при изотермических процессах свободная энергия $F = U - TS$ играет такую же роль, как внутренняя энергия при адиабатических процессах. Величина TS называется связанной энергией.

Очевидно

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} &= -S, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{S,N} &= -p, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{S,V} &= \mu. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} = -\frac{c_V}{T}, \\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{S,N} &= - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{1}{V\beta}, \end{aligned}$$

где

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}$$

— изотермический коэффициент сжатия.

Из вторых смешанных производных получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_N = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_N.$$

Таким образом, знание функции $F(T, V, N)$ в этом случае полностью определяет состояние системы во все моменты времени.

Если за независимые переменные взять T , p и N , то характеристической функцией будет функция $G = U - TS + pV$, которая называется термодинамическим потенциалом Гиббса. Прибавляя $d(pV)$ к обеим частям выражения для дифференциала свободной энергии F , получим:

$$d(F + pV) = -SdT + Vdp + \mu dN$$

или

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN.$$

Очевидно, что

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} &= -S, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{S,N} &= V, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{S,p} &= \mu. \end{aligned}$$

Отсюда получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,N} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} = -\frac{c_p}{T}, \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_{S,N} &= \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} = -V\beta. \end{aligned}$$

Из вторых смешанных производных получаем

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

Заметим, что потенциал Гиббса есть аддитивная величина и

$$G = G(T, p, N),$$

поэтому при увеличении размеров системы в α раз при неизменных значениях температуры T и давлении p значение потенциала Гиббса увеличивается в α раз

$$G(T, p, \alpha N) = \alpha G(T, p, N).$$

Дифференцируя это равенство по α и полагая затем $\alpha = 1$, получим

$$G = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right) N,$$

но

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

Отсюда

$$G = \mu N$$

и

$$dG = \mu dN + Nd\mu.$$

Если сравнить данное выражение с ранее полученным выражением для дифференциала G , то получаем

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0.$$

Это уравнение называется уравнением Гиббса — Дюгема.

В таблице приведено несколько наиболее часто используемых термодинамических потенциалов.

Термодинамич. функция	Естественные переменные	Полный дифференциал
Внутр. энергия	S, V, N	$dU = TdS - pdV + \mu dN$
Энтродия S	U, V, N	$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV - \mu dN)$
Энтальпия $H = U + pV$	S, p, N	$dH = TdS + Vdp + \mu dN$
Свободная энергия $F = U - TS$	T, V, N	$dF = -SdT - pdV + \mu dN$
Потенциал Гиббса $G = F + pV = \mu N$	T, p, N	$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$
Большой потенциал $\Omega = F - G = pV$	T, V, μ	$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$
Функция Массье $\psi = -\frac{F}{T}$	$\frac{1}{T}, V, \mu$	$d\psi = -Ud(\frac{1}{T}) + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$
Функция Крамерса $q = -\frac{\Omega}{T}$	$\frac{1}{T}, V, \frac{\mu}{T}$	$dq = -Ud(\frac{1}{T}) + \frac{p}{T}dV + Nd(\frac{\mu}{T})$

В случае сложных систем легко могут быть найдены обобщённые характеристические функции. Мы должны при этом исходить из основного уравнения термодинамики

$$dU = TdS + \sum_i X_i dx_i + \sum_j \mu_j dN_j.$$

4.3. Преобразование Лежандра

В общем случае характеристическая термодинамическая функция L от естественных переменных x, y, z, \dots имеет следующий полный дифференциал

$$dL = Xdx + Ydy + Zdz + \dots$$

Здесь X, Y, Z, \dots - функции переменных x, y, z, \dots

Преобразованием Лежандра называется переход от естественных переменных x, y, z, \dots к естественным переменным X, y, z, \dots и от функции L к \bar{L}

$$L \rightarrow \bar{L} = L - Xx,$$

$$x, y, z, \dots \rightarrow X, y, z, \dots.$$

Легко видеть, что

$$\bar{L} = -xdX + Ydy + Zdz + \dots$$

Различные характеристические функции, приведённые в таблице, получаются с помощью соответствующих преобразований Лежандра из функций U или S . Кроме функций, приведённых в таблице, существует большое количество других разнообразных термодинамических функций, которые можно получить из U , осуществляя преобразование Лежандра. Этих функций так много, что для них трудно подобрать подходящее название.

4.4. Соотношения Максвелла

При отыскании термодинамических потенциалов мы нашли следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_N = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_N;$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_N = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_N;$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_N = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_N;$$

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

Эти соотношения называются основными дифференциальными уравнениями термодинамики, или соотношениями Максвелла, который получил их в 1863 году путем геометрических построений.

Так как для их получения использовались общие выражения первого и второго начал термодинамики, то они являются их следствиями и справедливы в той же степени, в какой можно считать справедливыми основные законы термодинамики.

4.5 Уравнения Гиббса — Гельмгольца

Термодинамические потенциалы не являются независимыми, и между ними легко установить связь. При выводе термодинамических потенциалов мы нашли, что

$$\begin{aligned}H &= U + pV, \\F &= U - TS, \\G &= F + pV = H - TS,\end{aligned}$$

а также

$$\begin{aligned}S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \\S &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p.\end{aligned}$$

Отсюда получаем

$$\begin{aligned}F &= U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \\G &= H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p\end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned}U &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T} \right)_V, \\H &= G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T} \right)_p.\end{aligned}$$

Эти два соотношения называются уравнениями Гиббса - Гельмгольца.

В приложениях они часто записываются в несколько ином виде. Например, существует множество разнообразных процессов, где совершается работа при постоянной температуре T и в отсутствие видимого изменения объёма системы V . К ним относится большой класс явлений в растворах и процессы в электрических и магнитных полях.

Рассмотрим переход системы из состояния 1 к состоянию 2, причем

$$U_1 = F_1 - T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V,$$

$$U_2 = F_2 - T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V.$$

Вычитая из второго уравнения первое, имеем

$$\Delta U_{V,T} = \Delta F_{V,T} - T \left(\frac{\partial \Delta F_{V,T}}{\partial T} \right)_V.$$

Но убыль свободной энергии при постоянной температуре равна работе W_V , совершаемой системой,

$$\Delta F_{V,T} = W_V,$$

поэтому

$$\Delta U_{V,T} = -W_V + T \left(\frac{\partial W_V}{\partial T} \right)_V.$$

Изменение внутренней энергии при постоянном объёме может происходить за счёт поглощения или выделения теплоты. Если теплота выделяется при химической реакции, то тепловой эффект \bar{Q} этой реакции принято считать положительным, если тепло поглощается, то тепловой эффект будет отрицательным.

$$\bar{Q} = -\Delta U_{V,T}.$$

Отсюда

$$\bar{Q} = W_V - T \left(\frac{\partial W_V}{\partial T} \right)_V.$$

4.6 Метод детерминантов Якоби

В термодинамике существует такое множество соотношений между частными производными, что не имеет смысла их запоминать. Легче запомнить основное уравнение термодинамики

$$dU = TdS - pdV + \mu dN,$$

определения термодинамических потенциалов

$$H = U + pV,$$

$$F = U - TS,$$

$$G = F + pV$$

и одно из правил преобразования одного набора переменных в другой набор, в частности, метод детерминантов Якоби (якобианов). При этом используются следующие их свойства:

1. Если

$$\frac{\partial(x)}{\partial(y)} \equiv \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)},$$

$$\frac{\partial(y)}{\partial(z)} \equiv \frac{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)}{\partial(z_1, z_2, \dots, z_n)}$$

являются функциональными детерминантами Якоби преобразования переменных $x \equiv x_1, x_2, \dots, x_n$ в набор $y \equiv y_1, y_2, \dots, y_n$ ($x \rightarrow y$) и набора y в набор $z \equiv z_1, z_2, \dots, z_n$, то для прямого преобразования ($x \rightarrow z$) мы имеем

$$\frac{\partial(x)}{\partial(z)} \equiv \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(z_1, z_2, \dots, z_n)} = \frac{\partial(x)}{\partial(y)} \frac{\partial(y)}{\partial(z)}.$$

Это обусловлено тем, что при преобразовании переменных (i, j) -й элемент определителя Якоби преобразуется по следующему правилу:

$$\left(\frac{\partial(x)}{\partial(z)} \right)_{i,j} = \frac{\partial x_i}{\partial z_j} = \sum_k \frac{\partial x_i}{\partial y_k} \frac{\partial y_k}{\partial z_j} = \sum_k \left(\frac{\partial(x)}{\partial(y)} \right)_{i,k} \left(\frac{\partial(y)}{\partial(z)} \right)_{k,j}.$$

Поэтому якобиан обладает тем свойством, что его можно как угодно расчленять:

$$\frac{\partial(x)}{\partial(z)} = \frac{\partial(x)}{\partial(y)} \frac{\partial(y)}{\partial(z)}.$$

2. Второе свойство заключается в том, что любую частную производную можно записать в виде якобиана, например, в случае двух переменных:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} = \frac{\partial(f, x_2)}{\partial(x_1, x_2)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial x_1} & \frac{\partial f}{\partial x_2} \\ 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Пример. Пусть по известному адиабатическому коэффициенту

$$\alpha_S = \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_S$$

необходимо с помощью описанного метода найти соответствующий изотермический коэффициент

$$\alpha_T = \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_T.$$

Это можно легко сделать

$$\alpha_S = \frac{\partial(Y, S)}{\partial(x, S)} = \frac{\partial(Y, S)}{\partial(Y, T)} \frac{\partial(Y, T)}{\partial(x, T)} \frac{\partial(x, T)}{\partial(x, S)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_Y \alpha_T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_x = \frac{C_Y}{C_x} \alpha_T.$$

5. Третье начало термодинамики

5.1. Тепловая теорема Нернста

Основываясь на большом фактическом материале, немецкий физико-химик В. Нернст пришел к заключению, что при температурах, стремящихся к абсолютному нулю, в равновесных системах при квазистатических изотермических процессах изменение свободной энергии $F_2 - F_1$ перестает зависеть от температуры, т.е.

$$\frac{\partial}{\partial T}(F_2 - F_1)|_{T \rightarrow 0} = 0. \quad (23)$$

Этот опытный факт носит название тепловой теоремы Нернста.

Если учесть, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S,$$

то теорему Нернста можно записать в виде

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (24)$$

Основываясь на идеях М. Планка, высказанных при изучении закономерностей излучения абсолютно черного тела, в 1905 г. Нернст усилил тепловую теорему, приняв

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (25)$$

Это утверждение стало носить название *третьего начала термодинамики*.

5.2. Следствия третьего начала термодинамики

1. *Поведение термических коэффициентов при $T \rightarrow 0$* . Термический коэффициент расширения α и давления γ равны

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Из $dG = -SdT + Vdp$ и $dF = -SdT - pdV$ имеем

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

поэтому

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Поскольку при $T \rightarrow 0$ энтропия стремится к постоянной величине, то

$$\alpha \rightarrow 0 \quad \text{и} \quad \gamma \rightarrow 0. \quad (26)$$

2. *Поведение теплоемкостей C_p и C_V при $T \rightarrow 0$.* Согласно определению

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \text{и} \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p.$$

Таким образом, при $T \rightarrow 0$

$$C_V \rightarrow 0 \quad \text{и} \quad C_p \rightarrow 0. \quad (27)$$

Отсюда

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT \quad \text{и} \quad S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (28)$$

Таким образом, важная задача вычисления энтропии сводится к определению лишь температурной зависимости теплоемкости.

3. *Недостижимость абсолютного нуля температур.* Теорема Нернста приводит к недостижимости температуры абсолютного нуля. Действительно, рассмотрим цикл Карно с температурой нагревателя $T_1 = T$ и температурой холодильника $T_2 = 0$. На диаграмме (T, S) цикл Карно выразится в виде прямоугольника.

Согласно второму началу термодинамики,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \oint dS = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0,$$

но

$$\Delta S_{12} = \frac{Q}{T},$$

$$\Delta S_{23} = 0, \quad \text{адиабатический процесс,}$$

$$\Delta S_{34} = 0, \quad \text{согласно третьему началу,}$$

$$\Delta S_{41} = 0, \quad \text{адиабатический процесс.}$$

Следовательно,

$$\frac{Q}{T} = 0, \quad \text{хотя} \quad Q \neq 0.$$

Это противоречие означает, что спуститься на изотерму с нулевой абсолютной температурой невозможно. Иными словами, *состояние с температурой, равной абсолютному нулю, получить невозможно.*

4. *Вырождение идеального газа.* Выражение для энтропии классического идеального газа

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0, \quad (29)$$

полученное из уравнения Клапейрона — Менделеева, не удовлетворяет третьему началу термодинамики, так как при $T \rightarrow 0$ $S \neq 0$.

Это указывает, что при низких температурах газ ведет себя не так, как его описывает уравнение Клапейрона — Менделеева. При низких температурах газ перестаёт подчиняться законам классической механики, в его поведении начинают сказываться квантовые эффекты. Такое поведение газа называется *вырождением*.

5. *Вычисление энтропийной постоянной для идеального газа.* Формула (29) неверна в области очень низких абсолютных температур из-за вырождения газа или его конденсации, но третье начало позволяет вычислить постоянную S_0 .

Рассмотрим двухатомный газ, достаточно разреженный, чтобы можно было считать его идеальным ($C_v = 5/2R$) и находящимся в равновесии со своим конденсатом при температуре фазового перехода $T = T_f$.

Очевидно, что энтропия конденсата при температуре T_f определяется формулой

$$S_{(c)} = \int_0^{T_f} \frac{C_V}{T} dT.$$

Отсюда энтропия парообразования равна

$$S_{(g)} - S_{(c)} = C_p \ln T_f - R \ln p_f + S_0 + R \ln R - \int_0^{T_f} \frac{C_V}{T} dT = \frac{\Lambda}{T_f},$$

где Λ - теплота парообразования, p_f - давление паров при температуре T_f , C_p - теплоемкость при постоянном давлении, выражение для $S_{(g)}$ выведено из (29) переходом от переменных (T, V) к переменным (T, p) .

Следовательно, постоянная S_0 равна

$$S_0 = \frac{\Lambda}{T_f} + \int_0^{T_f} \frac{C_v}{T} dT - C_p \ln T_f + R \ln p_f - R \ln R.$$

6. Условия термодинамического равновесия

Прежде чем переходить к установлению условий равновесия, рассмотрим вначале некоторую классификацию термодинамических систем.

Все термодинамические системы разделяются на два больших класса — гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные — это такие системы, внутри которых все свойства (все макроскопические параметры) изменяются непрерывно при переходе от одной точки к другой. Частным случаем гомогенной системы является однородная.

Гетерогенными системами называются такие, которые состоят из нескольких гомогенных частей, на поверхности, отделяющей друг от друга гомогенные части, все или некоторые макроскопические характеристики терпят разрывы. Гомогенная часть гетерогенной системы называется *фазой*.

Кроме разделения систем на гомогенные и гетерогенные важное значение при исследованиях равновесия термодинамических систем имеет понятие компоненты.

Компонента — это такая часть системы, содержание которой не зависит от содержания других частей. Проще всего компоненту связать с сортом частиц, входящих в систему.

Например, смесь газов — гомогенная многокомпонентная система, а система — пар-вода-лед — гетерогенная однокомпонентная система.

6.1 Общие условия термодинамического равновесия

Распространяя механический принцип виртуальных перемещений (принцип Лагранжа) на термодинамические системы, Гиббс установил общие необходимые и достаточные условия термодинамического равновесия.

Рассмотрим условие равновесия механической системы.

Пусть состояние механической системы, состоящей из n материальных точек, определяется $3n$ координатами $q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3n}$ и пусть на эту систему наложено a идеальных связей

$$f_k(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3n}) = 0, \quad k = 1, 2, 3, \dots, a.$$

Тогда перемещения $\delta q_1, \delta q_2, \delta q_3, \dots, \delta q_{3n}$, допускаемые этими связями, называемые виртуальными или возможными перемещениями, удовлетворяют условию идеальности связей

$$\sum_{i=1}^{3n} \frac{\partial f_k}{\partial q_i} \delta q_i = 0, \quad k = 1, 2, 3, \dots, a. \quad (30)$$

Если обобщенной силой, сопряженной с координатой q_i , является Q_i , то при равновесии сил, действующих на систему, сумма элементарных работ всех сил, действующих на систему на любом виртуальном перемещении, равна нулю

$$\sum_{i=1}^{3n} Q_i \delta q_i = 0. \quad (31)$$

Из (30) и (31) следует, что не все виртуальные перемещения независимы, независимых перемещений всего $(3n - a)$. Решая совместно (30) и (31), получаем уравнение для независимых перемещений

$$\sum_{i=1}^{3n-a} \tilde{Q}_i \delta q_i = 0,$$

откуда следуют условия равновесия системы, записанные через обобщенные силы

$$\tilde{Q}_1 = \dots = \tilde{Q}_{3n-a} = 0.$$

Если система консервативна, то обобщенные силы имеют вид

$$\tilde{Q}_i = \frac{\partial U}{\partial q_i}, \quad i = 1, 2, \dots, 3n - a.$$

Следовательно, условия равновесия консервативных систем будут:

$$\frac{\partial U}{\partial q_1} = 0, \dots, \frac{\partial U}{\partial q_{3n-a}} = 0.$$

Так как последние равенства представляют собой необходимые условия относительного экстремума функции U , то, следовательно, для равновесия консервативной системы достаточно, чтобы в положении равновесия силовая функция U достигала относительного экстремума.

Распространим этот подход на термодинамическую систему.

Согласно положениям термодинамики, при равновесии все внутренние параметры $(b_i, i = 1, 2, \dots, m)$ являются функциями внешних параметров $(x_j, j = 1, 2, \dots, s)$ и температуры T . Если система не находится в положении равновесия, то внутренние параметры не являются полностью зависимыми величинами. Поэтому неравновесное состояние характеризуется большим числом параметров, т.е. неравновесное состояние системы можно рассматривать как равновесное, но с бóльшим числом параметров.

В отличие от механических систем термодинамическая система характеризуется не только механическими параметрами, но и чисто термодинамическими (температура, энтропия, давление, химический потенциал

и др.), поэтому число термодинамических параметров, их размерности и характеристики могут существенно отличаться от числа и свойств обобщенных координат механической системы (соответственно, сил). Однако перенос методов исследования и математического аппарата теоретической механики на термодинамику оказывается очень плодотворным, позволяет глубже вникнуть в суть происходящих процессов.

Пусть термодинамическая система характеризуется $m + s + 1$ параметров, из них m внутренних параметров, которые при равновесии принимают значения $b_1^0, b_2^0, \dots, b_m^0$, и на термодинамические параметры (в том числе и температуру, которую можно включить в число внешних параметров) наложены связи, которые могут быть представлены в виде m условий

$$f_k(b, x) = 0, \quad k = 1, 2, 3, \dots, m.$$

Изменения параметров, допускаемые этими связями (виртуальные изменения), очевидно, удовлетворяют уравнениям

$$\sum_{i=1}^m \frac{\partial f_k}{\partial b_i} \delta b_i + \sum_{i=1}^{s+1} \frac{\partial f_k}{\partial x_i} \delta x_i = 0, \quad k = 1, 2, \dots, m. \quad (32)$$

По аналогии с теоретической механикой можно утверждать, что при равновесии

$$\sum_{i=1}^m B_i \delta b_i + \sum_{i=1}^{s+1} X_i \delta x_i = 0. \quad (33)$$

Исключая из последних уравнений вариации δb_i , получаем уравнение для вариаций внешних параметров

$$\sum_{i=1}^{s+1} Q_i \delta x_i = 0.$$

Отсюда условием равновесия термодинамической системы будет (как и механической)

$$Q_1 = \dots = Q_{s+1} = 0.$$

Считая термодинамическую систему консервативной, можно записать

$$Q_i = \frac{\partial U}{\partial x_i}, \quad i = 1, 2, \dots, s + 1.$$

Следовательно, необходимым условием равновесия термодинамической системы является условие относительного экстремума функции U , выполняющей роль функции состояния (термодинамического потенциала) при данных внешних параметрах.

Рассмотрим условия равновесия некоторых систем.

Изолированная система ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$, $N_i = \text{const}$). Функцией состояния изолированной системы является энтропия S (аналог силовой функции U для механической системы), в роли независимых координат выступают макроскопические параметры (U, V, N_1, N_2, \dots). Из основного уравнения термодинамики имеем

$$dS > \frac{1}{T} \{dU + pdV - \sum_{i=1} \mu_i dN_i\},$$

т.е. энтропия при нестатических процессах возрастает при переходе системы в состояние равновесия. Когда эти процессы прекратятся и наступит равновесие, энтропия системы, очевидно, будет максимальна. Отсюда условием равновесия изолированной системы будет максимальность энтропии

$$\delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0. \quad (34)$$

Это условие является достаточным, так как если бы система, имея максимальную энтропию, не находилась в равновесии, то при приближении к нему ее энтропия начала бы расти, что противоречит предположению о ее максимальности. Доказать необходимость максимальности энтропии при равновесии изолированной системы можно, отождествив энтропию S по свойствам для изолированной термодинамической системы со свойствами силовой функции U для механической системы.

Замкнутая система ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $N_i = \text{const}$). Для такой системы термодинамическим потенциалом служит свободная энергия Гельмгольца F , и из основного уравнения термодинамики получаем

$$dF < -SdT - pdV + \sum_{i=1} \mu_i dN_i.$$

т.е. свободная энергия при нестатических процессах убывает при переходе системы в состояние равновесия и имеет минимум при равновесии. Проводя аналогию между свойствами свободной энергии Гельмгольца для замкнутой системы и свойствами энтропии для изолированной системы, приходим к выводу, что необходимым и достаточным условием равновесия замкнутой системы будет минимальность свободной энергии

$$\delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0. \quad (35)$$

Система в термостате с постоянным внешним давлением ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$, $N_i = \text{const}$). В такой системе термодинамическим потенциа-

лом служит термодинамический потенциал Гиббса G и для нестатических процессов из основного уравнения термодинамики имеем:

$$dG < -SdT + Vdp + \sum_{i=1} \mu_i dN_i,$$

т.е. потенциал убывает при переходе системы в состояние равновесия. Отсюда необходимым и достаточным условием равновесия будет минимальность термодинамического потенциала Гиббса

$$\delta G = 0, \quad \delta^2 G > 0. \quad (36)$$

Открытая система ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $\mu_i = \text{const}$). Для такой системы термодинамическим потенциалом будет служить большой термодинамический потенциал Гиббса Ω и основное уравнение термодинамики сводится к виду

$$d\Omega < -SdT - pdV + \sum_{i=1} N_i d\mu_i,$$

т.е. большой потенциал убывает при переходе системы в состояние равновесия. Отсюда условием равновесия будет минимальность большого термодинамического потенциала Гиббса

$$\delta\Omega = 0, \quad \delta^2\Omega > 0. \quad (37)$$

Таким образом, *общие условия равновесия термодинамических систем в различных случаях определяются экстремальными значениями соответствующих термодинамических потенциалов*. Эти условия являются не только необходимыми, но и достаточными. Термодинамические потенциалы могут иметь несколько экстремумов (энтропия — несколько максимумов). Состояние, соответствующее наибольшему значению (энтропии для изолированной системы) или наименьшему значению (свободной энергии, потенциала Гиббса в других системах) по сравнению со значением соответствующих величин в других состояниях, называется стабильным (абсолютно устойчивым состоянием системы), другие состояния — метастабильными (неустойчивыми). При наличии больших флуктуаций система может перейти из метастабильного состояния в стабильное.

6.2. Термодинамические неравенства

Полученные общие условия равновесия термодинамических систем позволяют получить ряд интересных соотношений.

Ради простоты рассмотрим однородную замкнутую систему, в которой температура T , давление p и число частиц N_i разного сорта удерживаются постоянными. Могут флуктуировать (отклоняться от равновесных значений) энтропия S , объем системы V и химические потенциалы μ_i . Поскольку контролируемыми термодинамическими параметрами являются T, p, N_i , условием термодинамического равновесия будет условие минимальности термодинамического потенциала Гиббса G :

$$\delta G = 0, \quad (38)$$

$$\delta^2 G > 0. \quad (39)$$

Согласно определению, термодинамический потенциал Гиббса G есть

$$G = U - TS + pV \quad (40)$$

или

$$G = \sum_{i=1} \mu_i N_i \quad (41)$$

Согласно (38) и (40), имеем

$$\sum_{i=1} N_i \delta \mu_i = 0,$$

где

$$\delta \mu_i = \mu' - \mu.$$

Штрих обозначает величину, отличную от равновесной.

Поскольку все N_i отличны от нуля, то из последней формулы следует

$$\mu' = \mu,$$

химический потенциал не отклоняется от равновесного значения, флуктуировать могут только энтропия и объем.

Согласно (38) и (40), имеем

$$\left(\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_0 - T \right) \delta S + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_0 + p \right) \delta V = 0, \quad (42)$$

здесь

$$\delta S = S' - S,$$

$$\delta V = V' - V,$$

нулик у производной означает, что производная взята в точке термодинамического равновесия.

Если учесть, что при термодинамическом равновесии

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_0 = T,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_0 = -p,$$

то можно заключить, что уравнение (42) ничего нового не дает, оно утверждает, что температура в замкнутой системе должна быть равна температуре термостата, а давление со стороны термостата должно уравниваться давлением в системе.

Из (38) и (41) следует

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_0 (\delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_0 (\delta S \delta V) + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_0 (\delta V)^2 > 0. \quad (43)$$

Это условие можно переписать в компактной форме

$$\sum_{i=1, j=1}^2 \frac{\partial^2 U}{\partial y_i \partial y_j} \delta y_i \delta y_j > 0, \quad (44)$$

если ввести обозначения

$$y_1 = S,$$

$$y_2 = V.$$

Условие положительности вариации второго порядка. Если δy_1 и δy_2 независимы, то условием положительности вариации второго порядка потенциала Гиббса будет положительность диагональных элементов

$$\frac{\partial^2 U}{\partial y_i^2} > 0, \quad i = 1, 2. \quad (45)$$

Следовательно, если положить $i = 1$, то получаем

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_0 = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v = \frac{T}{C_V} > 0. \quad (46)$$

Если $T > 0$, то отсюда следует положительность теплоемкости при постоянном объеме $C_V > 0$.

Если положить $i = 2$, то получаем

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_0 = - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S > 0, \quad (47)$$

т.е. адиабатическая сжимаемость $\gamma = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s$ всегда должна быть положительна.

Квадратная форма

$$\Phi = \sum_{i=1, j=1}^2 a_{i,j} \delta y_i \delta y_j$$

может быть приведена к диагональному виду

$$\Phi = \sum_{i=1}^2 b_{i,i} x_i^2$$

с помощью ортогонального преобразования

$$\delta y_i = \sum_{j=1}^2 T_{i,j} x_j.$$

Положительная определенность Φ означает, что все диагональные элементы матрицы $B = \{b_{i,j}\}$ положительны $b_{i,i} > 0$.

Отсюда следует, что

$$b_{1,1} b_{2,2} > 0,$$

но

$$b_{1,1} b_{2,2} = \text{Det}(T^{-1} A T) = \text{Det}(T^{-1}) \text{Det}(A) \text{Det}(T) > 0.$$

Здесь $A = \{a_{i,j}\}$ и $T = \{T_{i,j}\}$. Символ $\text{Det}(A)$ означает вычисление определителя матрицы A . Если учесть свойства матрицы ортогональных преобразований:

$$\text{Det}(T^{-1}) = \text{Det}(T) = 1,$$

то получаем

$$\text{Det}(a_{i,j}) = \text{Det} \left(\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y_i \partial y_j} \right)_0 \right) > 0. \quad (48)$$

В нашем случае имеем

$$\text{Det} \left(\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y_i \partial y_j} \right)_0 \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 = \frac{\partial(\frac{\partial U}{\partial S}, \frac{\partial U}{\partial V})}{\partial(S, V)} > 0. \quad (49)$$

Полученный определитель Якоби можно преобразовать либо так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\frac{\partial U}{\partial S}, \frac{\partial U}{\partial V})}{\partial(S, V)} &= \frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(S, -p)}{\partial(S, -p)} = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, -p)} \cdot \frac{\partial(S, -p)}{\partial(S, V)} = \\ &= - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S > 0, \end{aligned}$$

либо

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\frac{\partial U}{\partial S}, \frac{\partial U}{\partial V})}{\partial(S, V)} &= \frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(T, V)} \cdot \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \\ &= - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V > 0.\end{aligned}$$

В первом случае имеем:

$$\frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S < 0,$$

во втором:

$$\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0.$$

Если ввести обозначения:

$$Y_1 = \frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad y_1 = S,$$

$$Y_2 = \frac{\partial U}{\partial V} = -p, \quad y_2 = V,$$

то можно доказать следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{y_j} > \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{Y_j} \quad (50)$$

или

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i} \right)_{y_j} < \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_j}. \quad (51)$$

Отсюда следует, например,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V < \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \Rightarrow C_p > C_V,$$

теплоемкость при постоянном давлении всегда больше теплоемкости при постоянном объеме и

$$- \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S > - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T,$$

адиабата всегда идет круче изотермы.

Доказательство

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{Y_j} = \frac{\partial(Y_i, Y_j)}{\partial(y_i, Y_j)} \cdot \frac{\partial(y_i, y_j)}{\partial(y_i, y_j)} = \frac{\partial(y_i, y_j)}{\partial(y_i, Y_j)} \cdot \frac{\partial(Y_i, Y_j)}{\partial(y_i, y_j)} =$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\frac{\partial y_j}{\partial Y_j} \right)_{y_i} \left\{ \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{y_j} \left(\frac{\partial Y_j}{\partial y_j} \right)_{y_i} - \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_j} \right)_{y_i} \left(\frac{\partial Y_j}{\partial y_i} \right)_{y_j} \right\} = \\
&= \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{y_j} - \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_j} \right)_{y_i} \left(\frac{\partial Y_j}{\partial y_i} \right)_{y_j} / \left(\frac{\partial Y_j}{\partial y_j} \right)_{y_i}.
\end{aligned}$$

Учтем, что

$$\left(\frac{\partial Y_j}{\partial y_j} \right)_{y_i} > 0$$

и

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_j} \right)_{y_i} = \left(\frac{\partial Y_j}{\partial y_i} \right)_{y_j},$$

тогда

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{Y_j} = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{y_j} - \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_j} \right)_{y_i}^2 / \left(\frac{\partial Y_j}{\partial y_j} \right)_{y_i} < \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{y_j},$$

что и требовалось доказать.

6.3 Принцип Ле-Шателье и Ле-Шателье — Брауна

Полученные условия (44), (50) и (51) можно обобщить на любые системы с любым числом переменных ($i_n, j_n = 1, 2, 3, 4, \dots$), $n = 1, 2, 3, \dots$ и записать:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y_i^2} \right)_{y_{j1}, y_{j2}, y_{j3}} = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{y_{j1}, y_{j2}, y_{j3}} > 0 \quad (52)$$

и

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{y_{j1}, y_{j2}, y_{j3}} > \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{Y_{j1}, y_{j2}, y_{j3}} \quad (53)$$

или

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i} \right)_{y_{j1}, y_{j2}, y_{j3}} < \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_{j1}, y_{j3}, y_{j3}}. \quad (54)$$

Отсюда следуют важные принципы Ле-Шателье и Ле-Шателье — Брауна. Принцип Ле-Шателье является обобщением известного закона Э.Х. Ленца о электромагнитной индукции на термодинамические системы и представляет собой физическую интерпретацию неравенства (52).

Принцип Ле-Шателье — Брауна является дальнейшим обобщением этого принципа на косвенную реакцию системы и является физической интерпретацией неравенств (53) и (54).

Принцип Ле-Шателье. Если система S в состоянии равновесия подвергается воздействию y_i , то прямая реакция Y_i системы S будет направлена в сторону уменьшения этого воздействия.

Например, если мы передаем тепло от термостата к системе $\Delta S > 0$ (это возможно, если температура термостата выше температуры системы), то система противится этому процессу повышением своей температуры $\Delta T > 0$.

Принцип Ле-Шателье — Брауна. Если система S в состоянии равновесия подвергается воздействию y_i , то обусловленная этим воздействием косвенная реакция Y_j системы S будет стремиться уменьшить это воздействие.

Например, при передаче тепла прямой реакцией системы будет повышение температуры, а косвенной — работа по расширению, при которой часть полученной энергии отдается в виде механической работы, поэтому $C_p > C_v$.

7. Равновесие в гомогенной системе

В гомогенной системе возможны такие процессы, как химическая реакция, диссоциация, полимеризация и т.д.

Рассмотрим некоторые частные случаи.

7.1 Условие химического равновесия

Всякая химическая реакция протекает, вообще говоря, как в прямом, так и в обратном направлении. До наступления равновесия прямая реакция преобладает над обратной. При равновесии обе противоположные реакции идут с одинаковыми скоростями, так что количество вещества каждого сорта с течением времени не меняется.

Химическая реакция записывается в виде

$$\sum_{i=1} \nu_i A_i = 0, \quad (55)$$

где A_i — химический символ реагирующего вещества, а ν_i — число молекул этого вещества (стехиометрический коэффициент). Например, для реакции



стехиометрические коэффициенты $\nu_{so_2} = 2$, $\nu_{o_2} = 1$, $\nu_{so_3} = -2$.

Пусть реакция происходит при постоянной температуре и давлении. В этом случае при равновесии термодинамический потенциал Гиббса системы имеет минимум $\delta G = 0$, т.е.

$$-SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i = 0$$

или

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0,$$

поскольку $T = const$ и $p = const$.

Число прореагировавших молекул dN_i при химической реакции пропорционально стехиометрическому коэффициенту ν_i

$$\frac{dN_1}{dN_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2},$$

поэтому последнюю формулу можно записать в виде

$$\sum_{i=1} \nu_i \mu_i = 0. \quad (56)$$

Сравнивая (55) с (56), мы видим, что для получения условия химического равновесия нужно в уравнении химической реакции заменить символы A_i соответствующими химическими потенциалами μ_i . Заметим, что для применения условия (56) к конкретным химическим реакциям необходимо знание выражения для химических потенциалов μ_i .

7.2. Закон действующих масс

Найдем химический потенциал идеального газа

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{t,p},$$

при этом

$$G = U - TS + pV = C_V T - T(C_p \ln T - R \ln p + s_o) - RT = \\ RT \ln p + C_p T(1 - \ln T) + TS_o.$$

Откуда следует

$$\mu = kT \ln p + C_p T(1 - \ln T) + s_o T = kT \ln p + \mu_o(T). \quad (57)$$

Рассмотрим химические реакции в газовой фазе. Согласно (56) и (57),

$$\sum_i \nu_i kT \ln p_i + \sum_i \nu_i \mu_{oi} = 0.$$

Будем считать стехиометрические коэффициенты ν_i положительным для веществ, получающихся в результате реакции ($\nu_i = \nu_{pr}$), и отрицательной для веществ, вступающих в реакцию ($\nu_i = -\nu_{Ro}$). Поделим обе части на kT и проэкспонируем, тогда получаем

$$\frac{\prod_{pr} p_{pr}^{\nu_{pr}}}{\prod_{Ro} p_{Ro}^{\nu_{Ro}}} = K_p(T). \quad (58)$$

Это выражение называется *законом действующих масс*: отношение произведения парциальных давлений продуктов реакции в степени, равной стехиометрическому коэффициенту, к произведению парциальных реагентов реакции в степени, равной стехиометрическому коэффициенту, есть величина постоянная при постоянной температуре.

Величина

$$K_p(T) = \exp\left(-\sum_i \nu_i \mu_{oi}/kT\right)$$

называется константой химического равновесия в законе действующих масс, записанном через давление.

В некоторых случаях закон действующих масс удобнее представить через концентрации $c_i = N_i/(N_A V)$, где N_i — число частиц i -го сорта, N_A — число Авогадро, а V — объем системы. (Обычно концентрацию в физической химии выражают в г-моль/л.)

Учтем, что согласно уравнению Клапейрона — Менделеева

$$p_i = c_i/RT,$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Тогда выражение (58) примет вид

$$\frac{\prod_{pr} c_{pr}^{\nu_{pr}}}{\prod_{Ro} c_{Ro}^{\nu_{Ro}}} = K_c(T, p). \quad (59)$$

Величина

$$K_c(T, p) = K_p(T)(RT)^{(\sum_{pr} \nu_{pr} - \sum_{Ro} \nu_{Ro})}$$

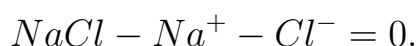
называется константой химического равновесия в законе действующих масс, записанном через концентрации.

Очевидно, что если $\sum_i \nu_i = 0$, то константы K_c и K_p совпадают:

$$K_c(T, p) = K_p(T).$$

7.3. Закон разведения Оствальда

При растворении некоторых веществ происходит диссоциация молекул с образованием ионов. Например, при растворении поваренной соли в воде происходит образование ионов Na^+ и Cl^- :



Применим к равновесию этого процесса закон действующих масс. Количественно диссоциация характеризуется величиной

$$\alpha = \frac{n}{N},$$

называемой степенью диссоциации. Здесь n — количество диссоциированных молекул растворенного вещества, N — общее число молекул растворенного вещества. Очевидно, что концентрация растворенной поваренной соли в растворе может быть определена из выражения

$$c = \frac{N}{N_a V}.$$

Здесь V — объем раствора.

Концентрация положительных ионов натрия $c_1 = n^+/(N_a V)$, концентрация отрицательных ионов хлора $c_2 = n^-/(N_a V)$, концентрация нераспавшихся молекул $NaCl$ $c_3 = (N - n^+)/(N_a V)$. Тогда согласно закону действующих масс

$$\frac{c_1 c_2}{c_3} = K_p(T) RT.$$

Учтём также, что $n^+ = n^-$ и

$$\frac{c_1 c_2}{c_3} = \frac{\frac{n^+}{N} \cdot \frac{n^+}{N}}{\frac{N - n^+}{N}} \frac{N}{N_a V} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c = K_c(T).$$

Откуда имеем:

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = c/K_c(T). \quad (60)$$

Это уравнение представляет собой закон разведения Оствальда. Оно связывает коэффициент диссоциации α с концентрацией растворенного вещества c .

Поскольку мы считали, что молекулы растворенного вещества ведут себя как идеальный газ, то можно ожидать, что более точное выполнение закона Оствальда будет наблюдаться при высоких разведениях. В случаях малых разведений будут наблюдаться значительные отклонения экспериментальных результатов от предсказанных. Прецизионные измерения Оствальда (1888), Bogdan (1907), Кольрауша (1907) подтвердили эти предположения.

8. Условия равновесия гетерогенных систем

Выясним, какими свойствами будет обладать гетерогенная система, находящаяся в термодинамическом равновесии вместе со всеми фазами и компонентами. Ради упрощения выкладок мы исключаем возможность

химических реакций в системе, но будем учитывать, что за счет перехода компонентов из одной части системы в другую состав фаз может меняться. Условия равновесия определим обычным путем, вводя вариации параметров.

8.1. Изолированная система

Допустим, что система состоит из k фаз и n компонентов. На основании первого начала термодинамики мы должны считать, что, какие бы термодинамические процессы, фазовые переходы ни происходили в такой изолированной системе, общий запас внутренней энергии ее остается постоянной, причем

$$U = \sum_{i=1}^k U_i = \text{const};$$

$$V = \sum_{i=1}^k V_i = \text{const};$$

$$N^j = \sum_{i=1}^k N_i^j = \text{const}, \quad j = 1, 2, 3, \dots, n$$

и

$$S = \sum_{i=1}^k S_i.$$

Здесь i нумерует фазы, а j - компоненты.

Изолированная система будет находиться в состоянии термодинамического равновесия, если ее энтропия S будет максимальной. Для отыскания максимума можно воспользоваться методом неопределенных множителей Лагранжа. Умножим U на постоянный множитель α , U — на β , а число молекул j сорта N^j умножим на постоянный множитель γ_j , полученные выражения сложим с S . Условием максимальной энтропии системы будет условие максимальности построенного функционала

$$\Phi = S + \alpha U + \beta V + \sum_{j=1}^n \gamma_j N^j.$$

Если учесть, что

$$\delta S_i = \frac{1}{T_i} (\delta U_i - p_i \delta V_i + \sum_{j=1}^n \mu_i^j \delta N_i^j),$$

тогда можно записать

$$\sum_{i=1}^k \left\{ \left(\frac{1}{T_i} + \alpha \right) \delta U_i - \left(\frac{p_i}{T_i} - \beta \right) \delta V_i + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\mu_i^j}{T_i} + \gamma_j \right) \delta N_i^j \right\} = 0.$$

Считая, что все δU_i , δV_i и δN_i^j независимые переменные, получаем

$$\frac{1}{T_i} + \alpha = 0,$$

$$\frac{p_i}{T_i} - \beta = 0,$$

$$\frac{\mu_i^j}{T_i} + \gamma_j = 0.$$

Из первого условия вытекает, что температура во всех фазах должна быть постоянной

$$T_1 = T_2 = T_3 = \dots = T_k, \quad (61)$$

из второго условия следует, что суммарное давление во всех фазах должно быть одинаковым

$$p_1 = p_2 = p_3 = \dots = p_k, \quad (62)$$

а из третьего условия получаем, что при равновесии химический потенциал каждого компонента должен быть одинаков во всех фазах системы

$$\begin{array}{ccccccc} \mu_1^1 & = & \mu_2^1 & = & \mu_3^1 & = & \dots = \mu_k^1 \\ \mu_1^2 & = & \mu_2^2 & = & \mu_3^2 & = & \dots = \mu_k^2 \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & & \ddots \vdots \\ \mu_1^n & = & \mu_2^n & = & \mu_3^n & = & \dots = \mu_k^n \end{array} \quad (63)$$

8.2. Замкнутая система при постоянных одинаковых давлениях во всех фазах

Пусть система из n компонентов и k фаз находится в таких условиях, что за счет хорошей теплопроводности между отдельными частями системы всегда обеспечивается быстрый теплообмен, приводящий к выравниванию температур, и происходит отвод тепла в термостат

$$T_1 = T_2 = T_3 = \dots = T_k = T = \text{const.}$$

Согласно определению, давление во всех фазах должно быть одинаковым

$$p_1 = p_2 = p_3 = \dots = p_k = p = \text{const.}$$

Система будет находиться в равновесии, если потенциал Гиббса G будет минимален. Для отыскания минимума воспользуемся вариационным методом неопределенных множителей Лагранжа, учтем неизменность числа частиц каждого сорта во всей системе:

$$N^j = \sum_{i=1}^k N_i^j = \text{const}, \quad j = 1, 2, 3, \dots, n.$$

Построим функционал

$$\Phi = \sum_{i=1}^k G_i + \sum_{j=1}^n \gamma_j N^j,$$

где γ_j — постоянные множители.

Тогда из условия минимальности этого функционала получаем

$$\frac{\mu_i^j}{T_i} + \gamma_j = 0.$$

Здесь учтено, что все вариации δT_i и δp_i равны нулю.

Из полученного выражения вытекают условия постоянства во всех фазах химического потенциала данного компонента, т.е. условие (63).

8.3. Замкнутая система с постоянными объемами фаз

Пусть замкнутая система находится в таких условиях, что размеры фаз остаются неизменными, т.е.

$$\begin{aligned} V_1 &= \text{const}, \\ V_2 &= \text{const}, \\ &\vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ V_k &= \text{const}. \end{aligned} \tag{64}$$

Температуры во всех фазах постоянны и равны температуре термостата.

В этом случае условием термодинамического равновесия системы будет условие минимальности свободной энергии системы F .

Проводя математические выкладки, аналогичные приведенным выше, мы получим условия равновесия (63).

8.4. Правило фаз Гиббса

Будем считать, что состояние гетерогенной системы задается температурой T , давлением p и парциальными давлениями p_i^j независимых компонентов во всех фазах. Очевидно, что число этих величин равно $nk + 2$.

Согласно (63), число уравнений равно $(k - 1)n$, кроме этого, необходимо учесть условие, что суммарное давление в фазе p_i равно сумме парциальных давлений компонентов в этой фазе p_i^j и число таких условий равно числу фаз k .

Всего, таким образом, в $(k - 1)n + k$ уравнений равновесия входит $kn + 2$ неизвестных. Отсюда число независимых параметров

$$f = [nk + 2] - [(k - 1)n + k] = n + 2 - k. \quad (65)$$

Величина f называется числом термодинамических степеней свободы. Очевидно, чтобы параметры были не переопределены и не возникли противоречия, необходимо потребовать

$$f \geq 0$$

или

$$n + 2 \geq k. \quad (66)$$

При равновесии системы число фаз меньше или равно числу компонентов плюс два. Это утверждение и носит название правила фаз Гиббса.

8.5. Равновесие однокомпонентных систем

При равновесии должны выполняться условия

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 = \dots = T_k = T; \\ p_1 &= p_2 = \dots = p_k = p; \\ \mu_1 &= \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_k. \end{aligned}$$

Согласно правилу фаз Гиббса,

$$f = n + 2 - k = 3 - k. \quad (67)$$

Таким образом, при $f = 0$ число равновесных фаз $k = 3$. Большого числа фаз в равновесии однокомпонентной системы не может быть. Так как число степеней свободы равно нулю, то равновесие трех фаз возможно лишь при вполне определенных, фиксированных параметрах состояния, т.е. при определенных значениях p и T .

Если $f = 1$, то число фаз $k = 2$. Двухфазная система характеризуется всего одним независимым параметром: это может быть температура T или давление p .

Если $f = 2$, то число фаз $k = 1$. Мы имеем дело с однофазной системой.

Рассмотренные здесь закономерности многофазной системы могут быть наглядно графически представлены с помощью фазовых диаграмм, причем для однокомпонентной системы целесообразно пользоваться фазовыми диаграммами в переменных p и T . На рис. 7 представлена фазовая

диаграмма для воды в области малых давлений. На диаграмме точка A соответствует сосуществованию трех фаз, т.е. является тройной точкой ($T = 0,0076^\circ\text{C}$, $p = 6,02 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$).

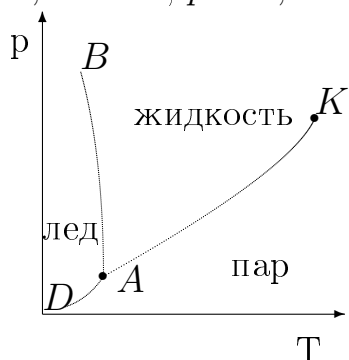


Рис. 7. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы (вода): жидкость - пар - лед

Кривая AD — кривая сублимации, кривая AB — кривая плавления, а кривая AK — кривая кипения. Кривая кипения заканчивается точкой, в которой свойства жидкости и пара сравниваются. Такая точка называется критической точкой, для воды $T_k = 374^\circ\text{C}$ и $p_k = 220 \text{ атм}$.

Форма разграничивающих кривых не может быть выведена в рамках термодинамики. Она может быть получена либо экспериментально, либо из статистической физики.

9. Общие вопросы теории фазовых переходов

9.1. Некоторые определения

Фазовыми превращениями, или фазовыми переходами, называют процессы, в которых происходит переход вещества из одной фазы в другую. Хорошо известные изменения агрегатного состояния вещества представляют собой частные случаи фазовых переходов. К настоящему времени изучено еще много других фазовых переходов, как-то: переход из одной кристаллической модификации в другую (например, желтого фосфора в красный), переход металлов из ферромагнитного состояния в парамагнитное и т.д.

Положив в основу классификации характер изменения термодинамических свойств при фазовых переходах, т.е. внутренней энергии, теплоемкости, удельного объема, энтропии, можно разбить все известные переходы на два вида (рода).

Фазовые переходы первого рода. В эту группу превращений входят упомянутые процессы перехода вещества из одного агрегатного состояния в другое, некоторые переходы из одной кристаллической формы в другую.

Отличительные особенности превращений первого рода сводятся к следующему:

1. При переходе затрачивается или выделяется определенное количество тепла.
2. При переходе в новую фазу происходит скачок удельного объема вещества.
3. Теплоемкость в точке перехода бесконечно велика.
4. Возможно существование неустойчивых, метастабильных состояний: состояния переохлаждения, пересыщения, перегрева и т.д.

Фазовые переходы второго рода. В эту группу входят процессы: переход ферромагнетика в парамагнетик, переход металлов в сверхпроводящее состояние при отсутствии магнитного поля, переход жидкого гелия из нормального состояния в сверхтекучее и т.д..

Отличительные особенности этих переходов следующие:

1. Удельный объем не испытывает скачка в точке перехода.
2. Теплота перехода отсутствует.
3. Теплоемкость вещества в точке перехода меняется скачком.
4. Коэффициент теплового расширения и изотермический коэффициент сжимаемости изменяются также скачком.
5. Метастабильных состояний вблизи точки перехода не наблюдается.

Перечисленные характерные признаки фазовых переходов первого и второго родов установлены из опытных данных, т.е. являются обобщением результатов эксперимента. На основании этих данных можно сделать выводы об этих переходах с позиций термодинамики.

Прежде всего следует подчеркнуть, что в точке перехода, т.е. на разграничивающей линии на диаграмме (p, T) , обе фазы находятся в равновесии и, следовательно, их химические потенциалы по теории равновесия гетерогенных систем должны быть одинаковы

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (68)$$

Это означает, что и удельные термодинамические потенциалы Гиббса обеих фаз в точке перехода равны друг другу

$$G_1(p, T) = G_2(p, T). \quad (69)$$

Это равенство показывает, что при фазовых переходах термодинамический потенциал Гиббса изменяется непрерывно.

Рассмотрим подробнее основы фазовых переходов первого и второго рода.

9.2 Основы теории фазовых переходов первого рода

Согласно определению, при фазовых переходах первого рода скачком меняется удельный объем и поглощается или выделяется тепло, отсюда следует, что при этом фазовом переходе энтропия меняется скачком. Действительно,

$$dQ = TdS.$$

Затраченная теплота Q является удельной теплотой перехода

$$Q = T \int_{S_1}^{S_2} dS = T(S_2 - S_1),$$

поскольку $Q \neq 0$, то, следовательно,

$$S_2 \neq S_1.$$

Скачкообразное изменение энтропии S и удельного объема v приводит к тому, что при фазовых переходах первого рода удельная внутренняя энергия изменяется также скачком.

Для первой и второй фазы мы можем записать

$$G_1 = U_1 - TS_1 + pv_1,$$

$$G_2 = U_2 - TS_2 + pv_2,$$

поскольку в точке перехода $G_1 = G_2$, то

$$U_2 - U_1 = T(S_2 - S_1) - p(v_2 - v_1)$$

или

$$\Delta U = Q - p\Delta v.$$

Это равенство показывает, что внутренняя энергия при фазовом переходе изменяется скачком, что обусловлено затратой конечной теплоты перехода и конечным изменением удельного объема.

Учтем, что при фазовом переходе имеет место непрерывность удельного потенциала Гиббса (69), или

$$\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G_2}{\partial p}\right) dp = \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G_1}{\partial p}\right) dp,$$

т.е.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right) - \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)}{\left(\frac{\partial G_2}{\partial p}\right) - \left(\frac{\partial G_1}{\partial p}\right)},$$

$$\text{но } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) = v.$$

Отсюда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{v_2 - v_1} \quad (70)$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(v_2 - v_1)}. \quad (71)$$

Это выражение известно как уравнение Клапейрона — Клаузиуса.

Учтем, что

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = -\frac{C_p}{T}, \quad (72)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right) = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right) = -\gamma v, \quad (73)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right) = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right) = \alpha v. \quad (74)$$

Здесь C_p — удельная теплоемкость при постоянном объеме, γ — коэффициент изотермической сжимаемости, α — коэффициент изотермического расширения.

Поскольку v и S при фазовых переходах первого рода меняются скачком, то C_p , γ и α в точке фазового перехода обращаются в бесконечность.

9.3. Основы теории фазовых переходов второго рода

Поскольку при фазовых переходах второго рода не происходит выделения или поглощения тепла и не наблюдается скачкообразного изменения удельного объема, то

$$S_2 = S_1,$$

$$v_2 = v_1$$

и в правой части формулы (70) существует неопределенность типа $\frac{0}{0}$, которую можно раскрыть с помощью правила Лопиталя. При дифференцирования по T или по p должны получить один и тот же результат.

Продифференцируем сначала по T , тогда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{\partial \Delta S}{\partial T}}{\frac{\partial \Delta v}{\partial T}},$$

принимая во внимание (72) и (74), можно записать

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_p}{T v \Delta \alpha}. \quad (75)$$

При дифференцировании по p получаем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{\partial \Delta S}{\partial p}}{\frac{\partial \Delta v}{\partial p}},$$

с учетом (73) и (74) можно записать

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \gamma}. \quad (76)$$

Поскольку левые части (75) и (76) совпадают, то имеем:

$$vT\Delta\alpha^2 = \Delta C_p \Delta \gamma. \quad (77)$$

Выражения (75) и (77) являются уравнениями для фазовых переходов второго рода и называются уравнениями Эренфеста.

9.4. Термодинамика процесса образования зародышей новой фазы

Процессы образования новой фазы являются весьма разнообразными. Очень часто новая фаза получается из старой в виде большой массы, например, при плавлении, но хорошо известны явления, когда новая фаза сначала появляется в форме небольших частиц, которые растут по размерам и могут сливаться друг с другом. Так образуются капельки жидкости в паре, кристаллики в растворе, крошечные пузырьки пара в жидкости.

Во многих практических случаях новая фаза образуется на посторонних центрах. В воздухе такими зародышами служат пылинки, газовые ионы и т.д. Если таких посторонних центров нет, то система переходит в неустойчивое метастабильное состояние, при этом в системе начинают образовываться самопроизвольные, спонтанные центры фазового перехода.

Рассмотрим теорию спонтанной конденсации, развитую Фольмером в 1926 г. Согласно этой теории новая фаза возникает в данном случае благодаря флуктуации плотности пара, т.е. за счет случайных скоплений молекул пара. Эти скопления то исчезают, то вновь образуются благодаря тепловому движению молекул и в общем случае не могут дать начало образования новой фазы. Для этого необходимо соблюдение некоторых условий устойчивости таких скоплений или очагов новой фазы, которая могла бы расти дальше и быть устойчивой.

Рассмотрим конденсацию пара на ионе, для этого будем считать, что капля радиуса r приобретает ион с зарядом e и радиусом a ; при равновесии ион сосредоточится в центре капли. Диэлектрическую проницаемость пара обозначим через ε_1 , а жидкости — ε_2 , очевидно, $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$.

Согласно определению, потенциал Гиббса G системы равен

$$G = F - X_k x_k.$$

Здесь F — свободная энергия системы, X_k — сила внешнего воздействия, а x_k — координата, сопряженная с этой силой.

Потенциал Гиббса пара с ионом до образования капельки равен

$$G_b = F_b - W_b,$$

где W_b — энергия электрического поля иона:

$$W_b = \frac{\varepsilon_1}{8\pi} \int_a^\infty E^2 dV = \frac{e^2}{2\varepsilon_1} \int_a^\infty \frac{dr}{r^2}.$$

После образования капли потенциал Гиббса с учетом поверхностной энергии будет равен:

$$G_e = F_e - W_e - \sigma\Sigma,$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, $\Sigma = 4\pi r^2$ — площадь поверхности капли, W_e — энергия электрического поля иона, находящегося в капле:

$$W_e = \frac{\varepsilon_2}{8\pi} \int_a^r E_1^2 dV + \frac{\varepsilon_1}{8\pi} \int_r^\infty E^2 dV = \frac{e^2}{2\varepsilon_2} \int_a^r \frac{dr}{r^2} + \frac{e^2}{2\varepsilon_1} \int_r^\infty \frac{dr}{r^2}.$$

Отсюда изменение свободной энергии при образовании капли равно

$$\Delta F = F_e - F_b = \Delta G + \sigma\Sigma + W_e - W_b,$$

но в случае однокомпонентной системы

$$G = \mu N,$$

т.е.

$$\Delta G = (\mu_2 - \mu_1)N,$$

где N — число молекул, принявших участие в образовании капли,

$$N = \frac{4\pi}{3} r^3 / v_m,$$

v_m — объем, приходящийся на одну молекулу в жидкости.

При термодинамическом равновесии

$$\mu_1 = \mu_2,$$

но при росте капли нет равновесия, поэтому $\mu_1 \neq \mu_2$.

Изменение энергии электрического поля иона

$$W_e - W_b = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - \frac{1}{\varepsilon_1} \right) \int_a^r \frac{dr}{r^2} = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - \frac{1}{\varepsilon_1} \right) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a} \right).$$

Таким образом,

$$\Delta F = \frac{4\pi r^3}{3v_m} (\mu_2 - \mu_1) + 4\pi\sigma r^2 + \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - \frac{1}{\varepsilon_1} \right) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a} \right). \quad (78)$$

Если свободная энергия при образовании капли будет уменьшаться, то капля будет устойчива и будет расти; если же ΔF увеличивается, то капля будет неустойчива и она исчезнет.

Заметим, что последний член в (78) отрицателен, причем он уменьшается при увеличении радиуса капли. Следовательно, за счет электрического заряда условие устойчивости капли усиливается, при наличии ионов процесс конденсации будет происходить даже в ненасыщенном паре $\mu_2 < \mu_1$.

10. Системы во внешних полях

До сих пор мы считали системы однородными или, по крайней мере, состоящими из ограниченного числа однородных частей. Это предположение, очевидно, справедливо, если отсутствуют поля внешних сил и внутренние напряжения, кроме тех, которые вызваны изотропным давлением p . Если система находится в некотором поле, заметно меняющемся от точки к точке, то нельзя пренебрегать неоднородностью. Рассмотрим в качестве примера гравитационное поле, которое всегда существует, но до сих пор не принималось нами во внимание, поскольку его влияние в большинстве случаев пренебрежимо мало.

Чтобы исследовать такие случаи, мы должны прибегнуть к локальному описанию и рассмотреть настолько малые части объема ΔV_j , чтобы в их пределах можно было с достаточной степенью точности считать поле постоянным. Разбив весь объем системы на такие части

$$V = \sum_j \Delta_j$$

и обозначив внутреннюю энергию, энтропию и число частиц i -го сорта в j части соответственно через ΔU_j , ΔS_j и ΔN_i^j , получим набор открытых термодинамических систем, находящихся в контакте друг с другом.

Поскольку гравитационное поле можно считать постоянным в пределах каждой отдельной части системы, оно не будет входить в явном виде в определение потенциала Гиббса для отдельной части объема:

$$\Delta G_j = \Delta U_j - T_j \Delta S_j + p_j \Delta V_j \quad (79)$$

и

$$\Delta G_j = \sum_j \mu_i^j \Delta N_i^j, \quad (80)$$

μ_i^j — химический потенциал частиц i -го сорта в j -й части объема. Суммирование по i распространяется по всем сортам частиц. Из последних двух выражений получаем

$$\Delta S_j = \frac{1}{T_j} [\Delta U_j + p_j \Delta V_j - \sum_i \mu_i^j \Delta N_i^j].$$

Здесь ΔS_j можно считать функцией T_j , p_j и N_i^j , но при этом необходимо учитывать, что эти величины могут меняться при переходе от одной системы к другой, т.е. могут быть функциями координат. Покажем, что при равновесии температура $T(\vec{r})$ должна быть постоянной в пределах объема V системы точно так же, как в отсутствие поля, а давление p и химический потенциал μ будут функциями координат. Чтобы убедиться в этом, заметим, что энтропию отдельной части системы можно записать в виде

$$\Delta S_j = \frac{\Delta V_j}{T_j} [\sum_i c_i^j (u_i^j - \mu_i^j) + p_j],$$

если ввести концентрацию $c_i^j = \Delta N_i^j / \Delta V_j$ и парциальные молекулярные энергии $u_i^j = \Delta U_i^j / \Delta N_i^j$.

Переходя к пределу дробления $\Delta V_j \rightarrow 0$, можно записать энтропию S , внутреннюю энергию U и число частиц i -го сорта N_i в виде интеграла по объему:

$$S = \int_V \frac{dV}{T(\vec{r})} [p(\vec{r}) + \sum_i c_i(\vec{r}) [u_i(\vec{r}) - \mu_i(\vec{r})]], \quad (81)$$

$$U = \int_V dV \sum_i c_i(\vec{r}) u_i(\vec{r}), \quad (82)$$

$$N_i = \int_V dV c_i(\vec{r}). \quad (83)$$

Потенциальная энергия системы

$$E_{\text{пот}} = \int_V dV \sum_i c_i(\vec{r}) m_i \Phi(\vec{r}),$$

где m_i — масса i -й частицы, $\Phi(\vec{r})$ — гравитационный потенциал. При отсутствии диссипативных сил сумма внутренней и потенциальной энергии

$$E_{\text{полн}} = U + E_{\text{пот}} = \int_V dV \sum_i c_i(\vec{r}) [u_i(\vec{r}) + m_i \Phi(\vec{r})] \quad (84)$$

должна оставаться постоянной. Также при отсутствии диссипации энергии и постоянстве числа частиц энтропия системы будет максимальной при термодинамическом равновесии. Таким образом, необходимо найти максимум выражения (81) при соблюдении условий сохранения (82) и (84), для этого воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа.

Построим новый функционал Ψ :

$$\Psi = S - \alpha E - \sum_i \beta_i N_i$$

и найдем максимум этого функционала. Очевидно, выражение для вариации $\delta\Psi$ имеет вид:

$$\begin{aligned} \delta\Psi = \int_V dV \left\{ \frac{\delta p}{T} + \frac{1}{T} \sum_i (u_i - \mu_i) \delta c_i + \frac{1}{T} \sum_i c_i (\delta u_i - \delta \mu_i) + \frac{\delta T}{T^2} \left[p + \sum_i c_i [u_i - \mu_i] \right] - \right. \\ \left. - \alpha \sum_i [(u_i + m_i \Phi) \delta c_i + c_i \delta u_i] - \sum_i \beta_i \delta c_i \right\} = 0. \end{aligned} \quad (85)$$

Учтем, что некоторые вариации взаимосвязаны. Действительно, для каждой части системы объемом ΔV_j дифференциал потенциала Гиббса ΔG_j :

$$d(\Delta G_j) = -\Delta S_j dT_j + \Delta V_j dp_j + \sum_i \mu_i^j d(\Delta N_i^j),$$

но в то же время согласно (80)

$$d(\Delta G_j) = \sum_i \mu_i^j \Delta N_i^j.$$

Следовательно,

$$\sum_i \Delta N_i^j d\mu_i^j = -\Delta S_j dT_j + \Delta V_j dp_j$$

или

$$\sum_i c_i \delta \mu_i = - \sum_i c_i s_i \delta T + \delta p.$$

Здесь s_i — энтропия системы, приходящая на одну частицу i -го сорта.

Подставив последнее выражение в (85), получаем

$$\begin{aligned} \int_V dV \left\{ \sum_i \left[\left(\frac{u_i - \mu_i}{T} - \alpha(u_i + m_i \Phi) - \beta_i \right) \delta c_i + \left(\frac{1}{T} - \alpha \right) c_i \delta u_i \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{T^2} [-p + \sum_i (T c_i s_i - c_i (u_i - \mu_i)) \delta T] \right\} = 0. \end{aligned}$$

Согласно (79) и (80),

$$\sum_i c_i \mu_i = p + \sum_i c_i u_i - \sum_i c_i s_i,$$

следовательно, окончательное выражение для вариации Ψ имеет вид

$$\int_V dV \left\{ \sum_i \left[\left(\frac{u_i - \mu_i}{T} - \alpha(u_i + m_i \Phi) - \beta_i \right) \delta c_i + \left(\frac{1}{T} - \alpha \right) c_i \delta u_i \right] \right\} = 0.$$

Поскольку вариации δc_i и δu_i могут быть произвольными, то это соотношение будет всегда выполняться, если

$$T = 1/\alpha, \quad (86)$$

$$\mu_i + m_i \Phi(\vec{r}) = -T \cdot \beta_i \quad (87)$$

постоянны в пределах системы.

Мы видим, что в гравитационном поле не зависящей от координат величиной оказывается не химический потенциал i -го сорта частиц μ_i , а химический потенциал плюс потенциальная энергия каждой частицы:

$$\mu_i + m_i \varphi(\vec{r}) = \lambda_i.$$

Температура постоянна, как и прежде, давление же непостоянно, ибо оно должно удовлетворять соотношению

$$\mu_i(p_1(\vec{r})) + m_i \varphi(\vec{r}) = \text{const.}$$

Полученные результаты легко обобщить на случай любых потенциальных полей, в частности, на случай электрических полей

$$\mu_i + q_i \varphi(\vec{r}) = \lambda_i.$$

Здесь q_i — электрический заряд частицы i -го сорта, $\varphi(\vec{r})$ — потенциал электрического поля. В этом случае λ_i называется электрохимическим потенциалом.

Рассмотрим некоторые примеры применения полученных выражений.

Изотермическая атмосфера. Если атмосфера находится в состоянии равновесия, то мы должны прежде всего учесть *динамическое равновесие* между силой тяжести каждого элемента массы и выталкивающей силой, действующей на этот элемент:

$$\rho(\vec{r}) \text{grad} \Phi(\vec{r}) + \text{grad} p(\vec{r}) = 0,$$

где $\rho(\vec{r})$ — плотность атмосферы в точке \vec{r} . Если число компонентов больше единицы, то это условие необходимо, но не достаточно, чтобы удовлетворить условию термодинамического равновесия:

$$\mu_i + m_i \Phi(\vec{r}) = \text{const},$$

из которого путем дифференцирования получаем

$$\text{grad} \mu_i(\vec{r}) + m_i \text{grad} \Phi(\vec{r}) = 0,$$

но

$$\text{grad} \mu_i(\vec{r}) = \frac{\partial \mu_i}{\partial p_i} \text{grad} p_i(\vec{r}),$$

$d\mu_i/dp_i = v_i$ — объем, приходящийся на одну частицу i -го сорта, в окончательной форме можем записать:

$$\text{grad} p_i(\vec{r}) + \rho_i(\vec{r}) \text{grad} \Phi(\vec{r}) = 0.$$

Здесь $\rho(\vec{r})_i = \frac{m_i}{v_i}$ — плотность компонента i -го сорта.

Для простоты рассмотрим только идеальные газы ($p_i/\rho_i = kT/m_i$), находящиеся в поле силы тяжести ($\Phi(\vec{r}) = gz$), ось OZ перпендикулярна поверхности земли и направлена вверх, g — ускорение свободного падения, k — постоянная Больцмана. Тогда из последнего выражения получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{dp_i}{dz} = -\frac{m_i g}{kT} p_i,$$

откуда получаем

$$p_i(z) = p_i(0) e^{-\frac{m_i g z}{kT}},$$

$p_i(0)$ — парциальное давление на поверхности земли. Отсюда следует, что состав атмосферы меняется с высотой, тяжелые газы высоко не поднимаются.

Суммарное давление равно $p(z)$ сумме парциальных давлений

$$p(z) = \sum_i p_i(z) = \sum_i p_i(0) e^{-\frac{m_i g z}{kT}}. \quad (88)$$

Если ввести в рассмотрение средний молекулярный вес атмосферы \tilde{m}

$$\tilde{m} = -\frac{kT}{gz} \ln \left(\sum_i \frac{p_i(0)}{p(0)} e^{-\frac{m_i g z}{kT}} \right)$$

и пренебречь его зависимостью от высоты, то получаем известную *барометрическую* формулу

$$p(z) = p(0) e^{-\frac{\tilde{m} g z}{kT}}, \quad (89)$$

которой широко пользуются в метеорологии. Заметим, что эта формула по точности уступает формуле (88).

Химическое равновесие в гравитационном поле. Условие химического равновесия системы, находящейся в гравитационном поле, имеет вид

$$\sum_r \nu_r \lambda_r - \sum_p \nu_p \lambda_p = 0.$$

Здесь первая сумма берется по компонентам, вступающим в реакцию, а вторая - по продуктам реакции, ν_r и ν_p — стехиометрические коэффициенты реагентов и продуктов реакции.

Для идеального газа имеем

$$\lambda_i = kT \ln p_i + \varphi_i(T) + m_i \Phi(\vec{r}).$$

Подставляя это в условие химического равновесия, получаем

$$\frac{\prod_p p_p^{\nu_p}}{\prod_r p_r^{\nu_r}} = K_p \equiv \exp\left(\frac{1}{kT} \left[\sum_r \nu_r \varphi_r - \sum_p \nu_p \varphi_p \right]\right) \cdot \exp\left(\frac{\Phi(\vec{r})}{kT} \left[\sum_r \nu_r m_r - \sum_p \nu_p m_p \right]\right).$$

Изменение общей массы вещества

$$\Delta m = \sum_r \nu_r m_r - \sum_p \nu_p m_p$$

не наблюдается в химических реакциях, поэтому

$$K_p = \exp\left(\frac{1}{kT} \left[\sum_r \nu_r \varphi_r - \sum_p \nu_p \varphi_p \right]\right),$$

т.е. константа равновесия явно не зависит от $\Phi(\vec{r})$.

Таким образом, термодинамика позволяет с общих позиций, без особой детализации рассматривать широкий круг физических явлений в макроскопических системах.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. М., 1973.
2. Базаров И.П. Термодинамика. М., 1983.
3. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. т. 1, 2, М., 1978.
4. Кубо Р. Термодинамика. М., 1970.
5. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М., 1983.
6. Радушкевич Л.В. Курс термодинамики. М., 1971.
7. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика. Статистическая физика и кинетика. М., 1977.
8. Серова Ф.Г., Янкина А.А. Сборник задач по термодинамике. М., 1976.

Дополнительная

9. Залевски К. Феноменологическая и статистическая термодинамика. М., 1979.
10. Путилов К.А. Термодинамика. М., 1971.

Оглавление

1. Основные понятия термодинамики	3
1.1 Введение в термодинамику	3
1.2 Предмет термодинамики	3
1.3 Термодинамическая система	4
1.4 Термодинамическое состояние	4
1.5 Термодинамический контакт	6
1.6 Термодинамические переменные	6
1.7 Процесс изменения состояния	7
2. Первое начало термодинамики	8
2.1 Применение первого начала термодинамики к инфинитезимальным процессам	10
2.2 Теплоёмкость	11
2.3 Уравнение состояния	12
2.4 Основные термодинамические процессы и их уравнения	16
2.5 Распространение звука в газах	18
2.6 Применение первого начала к химическим процессам. Закон Гесса	19
2.7 Обратимая тепловая машина Карно	20
3. Второе начало термодинамики	22
3.1 Теорема Карно — Клаузиуса	23
3.2 Интеграл Клаузиуса. Энтропия	24
3.3 Связь между термическим и калорическим уравнениями состояния	28
3.4 Второе начало термодинамики для нестатических процессов	30
4. Методы термодинамики	32
4.1 Метод круговых процессов	32
4.2 Метод термодинамических потенциалов	33
4.3 Преобразование Лежандра	39
4.4 Соотношения Максвелла	39

4.5	Уравнения Гиббса — Гельмгольца	40
4.6	Метод детерминантов Якоби	41
5.	Третье начало термодинамики	43
5.1	Тепловая теорема Нернста	43
5.2	Следствия третьего начала термодинамики	43
6.	Условия термодинамического равновесия	46
6.1	Общие условия термодинамического равновесия	46
6.2	Термодинамические неравенства	50
6.3	Принцип Ле-Шателье и Ле-Шателье — Брауна	55
7.	Равновесие в гомогенной системе	56
7.1	Условие химического равновесия	56
7.2	Закон действующих масс	57
7.3	Закон разведения Оствальда	58
8.	Условия равновесия гетерогенных систем	59
8.1	Изолированная система	60
8.2	Замкнутая система при постоянных одинаковых давлениях во всех фазах	61
8.3	Замкнутая система с постоянными объемами фаз	62
8.4	Правило фаз Гиббса	62
8.5	Равновесие однокомпонентных систем	63
9.	Общие вопросы теории фазовых переходов.....	64
9.1	Некоторые определения	64
9.2	Основы теории фазовых переходов первого рода	66
9.3	Основы теории фазовых переходов второго рода	67
9.4	Термодинамика процесса образования зародышей новой фазы	68
10.	Системы во внешних полях	70
	Литература	76

Учебное издание

Кузнецов Владимир Степанович

Основы термодинамики

Текст лекций

Редактор, корректор В.Н. Чулкова

Подписано в печать 5.12.2005. Формат 60х84/16. Бумага тип.

Усл. печ. л. 4,65. Уч.-изд. л. 3,5.

Тираж 200 экз. Заказ .

Оригинал-макет подготовлен

в редакционно-издательском отделе

Ярославского государственного университета им. П.Г.Демидова.

150000 Ярославль, ул. Советская, 14.

Отпечатано на ризографе.