

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

А.А. Шарапов

**15 ЛЕКЦИЙ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ
С УПРАЖНЕНИЯМИ**

Учебное пособие

Томск

Издательство Томского государственного университета

2021

УДК 536 (075.8)

ББК 22.317 (я73)

Ш25

Шарапов А.А.

Ш25 15 лекций по термодинамике с упражнениями : учебное пособие. – Томск :

Издательство Томского государственного университета, 2021. – 146 с.

ISBN 978-5-94621-992-1

Книга является обработанным конспектом лекций по термодинамике как части общего курса теоретической физики. Содержит систематическое изложение общих принципов классической термодинамики, ее основных методов и важнейших приложений: термодинамика жидкостей и газов, слабых растворов, излучения, фазовых переходов, химических превращений. Две лекции посвящены основам термодинамики необратимых процессов. Особую ценность представляют упражнения после каждой лекции; ответы и решения, размещены в конце книги.

Для студентов и преподавателей физических специальностей вузов.

УДК 536 (075.8)

ББК 22.317 (я73)

Рецензенты:

О.В. Богданов, кандидат физико-математических наук;

П.О. Казинский, доктор физико-математических наук

ISBN 978-5-94621-992-1 © А.А. Шарапов, 2021

© Томский государственный университет, 2021

Моим родителям посвящается

Теория оказывается тем более впечатляющей, чем проще ее предпосылки, чем более разнообразны охватываемые ею явления и чем шире область ее применения. Именно поэтому классическая термодинамика производит на меня очень глубокое впечатление. Это — единственная общезначимая теория, которая, я убежден, никогда не будет опровергнута в рамках применимости своих основных положений.

Альберт Эйнштейн

Классическая термодинамика является удивительной наукой, скромной и доставляющей утешение здравому смыслу. Величины, с которыми она имеет дело, подпадают под масштаб обычных измерений. Законы, на которых она основана, подтверждаются простыми опытами.

Как логическая система термодинамика — изумительна по экономии средств. Ее понятия и принципы не содержат ничего лишнего, пределы ее применения четко очерчены, и в этих пределах она является совершенной. В термодинамике ничего не пропущено и ничего не отложено в сторону.

Р.Т. Кокс. Статистическая механика необратимых изменений

Каждый математик знает, что невозможно понять ни один элементарный курс термодинамики.

В.И. Арнольд. Контактная геометрия: геометрический метод термодинамики Гиббса

Термодинамика — забавный предмет. Когда знакомишься с ним впервые, ты совершенно ничего не понимаешь. При повторном изучении тебе кажется, что ты понял почти все за исключением одного-двух мест. На третий раз ты осознаешь, что ничего не понял, но к этому времени ты так свыкся с предметом, что это тебя уже не беспокоит.

Арнольд Зоммерфельд

Пухлые учебники, главной целью которых является полное и подробное изложение комплекса сведений по предмету, теперь утрачивают свое прежнее значение. Требования к современному учебному пособию в корне меняются: оно должно быть кратким, строгим и увлекательным, но содержать основные сведения и будить творческую мысль.

Из предисловия к книге К. Залевски [9]

Говорить мало о том, что знаешь, и совсем не говорить о том, чего не знаешь.

Совет Сади Карно

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
ЛЕКЦИЯ 1. Основные понятия и исходные положения термодинамики	9
<i>Макроскопические системы и параметры. – Состояние термодинамического равновесия. – Интенсивные и экстенсивные параметры. – Энергия и энтропия. – Пространство состояний термодинамической системы. – Фундаментальное соотношение.</i>	
ЛЕКЦИЯ 2. Принцип максимума энтропии	17
<i>Уравнения состояния. – Температура и давление. – Соотношения Максвелла. – Термодинамические связи. – Основная задача термодинамики. – Принцип максимума энтропии. – Тепловое равновесие.</i>	
ЛЕКЦИЯ 3. Обратимые и необратимые процессы	25
<i>Простые и составные системы. – Внешние и внутренние квазистатические процессы. – Обратимость и необратимость. – Закон возрастания энтропии в замкнутой системе. – Адиабата.</i>	
ЛЕКЦИЯ 4. Математический аппарат термодинамики	33
<i>Линейные дифференциальные формы. – Ограничение формы на поверхность. – Интегрирование форм по кривой. – Полный и неполный дифференциал. – Симплектические и контактные формы. – Теорема Дарбу.</i>	
ЛЕКЦИЯ 5. Математический аппарат термодинамики (продолжение)	40
<i>Задача Пфаффа. – Поверхности Лежандра. – Производящие функции. – Преобразование Лежандра.</i>	
ЛЕКЦИЯ 6. Термодинамика в фазовом пространстве	47
<i>Фазовое пространство термодинамической системы. – Линейные дифференциальные формы теплоты и работы. – Термодинамические потенциалы. – Принцип минимума энергии.</i>	
ЛЕКЦИЯ 7. Равновесие незамкнутых термодинамических систем	54
<i>Резервуары теплоты и давления. – Равновесие при постоянной температуре и постоянном давлении. – Общий принцип минимума. – Процесс Джоуля – Томсона.</i>	

ЛЕКЦИЯ 8. Теорема о максимальной работе	61
<i>Теорема о максимальной работе. – Коэффициент полезного действия. – Цикл Карно.</i>	
ЛЕКЦИЯ 9. Стабильность термодинамических систем	69
<i>Условия глобальной и локальной стабильности. – Метод огибающих. – Газ Ван-дер-Ваальса. – Правило Максвелла. – Фазовые переходы первого и второго рода.</i>	
ЛЕКЦИЯ 10. Условия равновесия фаз	77
<i>Фазы и компоненты. – Правило фаз Гиббса. – Кривая равновесия двух фаз. – Уравнение Клапейрона. – Тройная точка.</i>	
ЛЕКЦИЯ 11. Химическое равновесие в газах	85
<i>Химическое равновесие в газовой фазе. – Закон действующих масс. – Константа химического равновесия. – Теплота реакции. – Уравнение Вант-Гоффа. – Принцип Ле Шателье.</i>	
ЛЕКЦИЯ 12. Термодинамика слабых растворов	92
<i>Потенциал Гиббса слабого раствора. – Закон Вант-Гоффа. – Осмотическое давление.</i>	
ЛЕКЦИЯ 13. Термодинамика излучения	99
<i>Энергия и давление электромагнитного излучения. – Энтропия равновесного излучения. – Закон Стефана – Больцмана. – Спектральное распределение. – Формула Планка.</i>	
ЛЕКЦИЯ 14. Элементы неравновесной термодинамики	106
<i>Слабонеравновесные системы. – Термодинамические силы и потоки. – Кинетические коэффициенты. – Соотношения взаимности Онзагера. – Гамильтонова и лагранжева формулировки слабонеравновесных систем.</i>	
ЛЕКЦИЯ 15. Термоэлектрические эффекты	113
<i>Законы Ома и Фурье. – Электрохимический потенциал. – Поток теплоты. – Термоэлектрические эффекты Зеебека и Пельтье.</i>	
Ответы и решения	121
Список литературы	144
Приложение	145

ПРЕДИСЛОВИЕ

Из приведенной цитаты Арнольда Зоммерфельда можно сделать вывод, что термодинамику следует изучать как минимум дважды. Собственно, такой двухуровневый подход и реализуется в учебных программах большинства физических факультетов. Первоначальные сведения о предмете студент получает в курсе общей физики. Материал обычно излагается по индуктивной схеме путем обобщения простых эмпирических фактов, а основной «движущей силой» всего изложения служит идеальная машина Карно. Во второй раз термодинамика изучается как раздел теоретической физики. Стил ь изложения при этом меняется на дедуктивный – основной упор делается на обсуждении общих принципов и формальном аппарате термодинамики, ключевыми элементами которого являются термодинамические потенциалы и принцип максимума энтропии. Эффективность развиваемого аппарата затем иллюстрируется на примерах решения различных термодинамических задач, многие из которых уже известны студентам. В наиболее законченной форме такой аксиоматический подход реализован, например, в замечательной книге Г. Каллена [1] и чуть менее последовательно – в курсе теоретической физики Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица [2]. К сожалению, в подавляющей массе учебников оба возможных подхода – эмпирико-индуктивный и аксиоматико-дедуктивный – смешиваются, что не позволяет отнести их ни к курсу общей, ни к курсу теоретической физики. Помимо методической непоследовательности, такое смешение стилей приводит к значительному увеличению объема излагаемого материала¹, что затрудняет использование этих учебников в лекционной практике.

В данных лекциях термодинамика излагается как раздел теоретической физики. Это предполагает, что студент уже знаком с основными термодинамическими понятиями (такими, например, как температура и теплоемкость, теплота и работа) и имеет представление об уравнениях состояния идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса. Нужно признать, что современному студенту-физику приходится осваивать невероятно обширный массив знаний, из которого термодинамика составляет лишь небольшую (а по мнению многих студентов, и не очень важную) часть. Тем не менее, будучи одной из законченных глав физической науки, термодинамика по-прежнему остается неотъемлемой частью образования всякого физика вне зависимости от его специализации. Ее изучение также необходимо и для последующего овладения методами статистической механики. Желание удержаться в разумном объеме и не утратить контакт с современной студенческой аудиторией потребовало от автора тщательного отбора материала и,

¹Ситуация дополнительно усугубляется при включении в курс термодинамики элементов статистической механики для обоснования энтропии.

как следствие, неминуемых жертв и компромиссов. В частности, пришлось полностью отказаться от традиционной схемы изложения термодинамики в виде последовательности трех начал. Вместо этого основной акцент сделан на обсуждении взаимосвязи термодинамического формализма с другими разделами теоретической физики и математики (классической механикой и электродинамикой, тензорным анализом и дифференциальной геометрией). В итоге каждая лекция имеет объем около шести печатных страниц (не считая рисунков) и соответствует стандартной двухчасовой устной лекции. Неотъемлемой частью лекций являются упражнения. В идеале каждая лекция должна сопровождаться практическим занятием. Помимо закрепления теоретических знаний и тренировки в решении конкретных термодинамических задач, практические занятия предоставляют возможность для обсуждения дополнительного материала, не вошедшего в лекции за недостатком времени.

При подготовке лекций я свободно пользовался целым рядом учебников, приведенных в списке литературы, из которых почерпнул немало полезных методических идей и упражнений. Особое влияние на меня оказала уже упомянутая выше книга Г. Каллена [1], на основе которой написаны лекции 2, 8 и 9. Хотя в целом изложение и не претендует на большую оригинальность, все же стоит отметить некоторые особенности. Основным методическим «нововведением», по-видимому, является отказ от традиционного для термодинамики смешения в обозначениях термодинамических величин и функций. В данных лекциях все термодинамические потенциалы рассматриваются исключительно как функции своих «естественных переменных». Это позволяет избавиться от довольно неуклюжих обозначений для частных производных, типа

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

В редких случаях, когда нам все же приходится рассматривать «неестественные» функциональные зависимости, для их обозначения используется жирный шрифт, например, $\mathbf{S}(T, V, N)$. Также следует отметить более расширенное изложение математического аппарата термодинамики, чем это принято в большинстве стандартных руководств (вплоть до проблемы Пфаффа и теоремы Дарбу).

В заключение хочу выразить глубокую благодарность своим коллегам Петру Олеговичу Казинскому и Дмитрию Сергеевичу Капарулину, прочитавшим текст и сделавшим ряд ценных замечаний. Я также благодарен своей жене Наталье Александровне Шараповой за помощь в редактировании рукописи.

Лекция 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Макроскопические системы и параметры. – Состояние термодинамического равновесия. – Интенсивные и экстенсивные параметры. – Энергия и энтропия. – Пространство состояний термодинамической системы. – Фундаментальное соотношение.

Та часть Вселенной, которую мы собираемся изучать, называется (физической) системой, а все остальное – ее окружением. Термодинамика занимается изучением некоторых общих закономерностей, присущих *макроскопическим системам*, т. е. системам с очень большим или бесконечным числом механических степеней свободы. Все материальные тела, чьи размеры намного превышают размеры отдельных атомов и молекул, могут рассматриваться как макроскопические системы. Электромагнитное поле в некоторой области пространства доставляет пример макроскопической системы с бесконечным числом степеней свободы. Системы с малым числом степеней свободы в термодинамике не рассматриваются.

Все макроскопические признаки, характеризующие макроскопическую систему, называются *макроскопическими параметрами*. К их числу относятся, например, такие физические величины, как внутренняя энергия, объем, давление, температура, концентрация, упругость, намагниченность и т. д. В отличие от микроскопических, макроскопические параметры характеризуют макроскопическую систему в целом, а не задаются свойствами ее отдельных (микроскопических) частей. Например, давление и объем газа в сосуде являются макроскопическими параметрами газа, а координаты и скорости отдельной молекулы – нет.

Макроскопическая система называется *замкнутой*, если она не взаимодействует с окружением; в противном случае система называется *открытой*. Понятие замкнутой системы является, конечно же, идеализацией – все реальные физические системы в той или иной степени взаимодействуют с окружением. Единственной реально замкнутой физической системой можно считать лишь Вселенную в целом.

Говорят, что макроскопическая система находится в *состоянии термодинамического равновесия*, если все ее макроскопические параметры хорошо определены и не меняются со временем. В термодинамике постулируется, что с течением времени всякая замкнутая макроскопическая система самопроизвольно переходит в состояние термодинамического равновесия, которое уже никогда не покидает. Это утверждение, являющееся обобщением большого эмпирического опыта, принимается в качестве *первого постулата термодинамики*. Переход макроскопической системы в состояние равновесия называется *релаксацией*, а промежуток времени, за который этот переход

осуществляется, – *временем релаксации*. Заметим, что первый постулат ничего не говорит ни о времени релаксации, ни о деталях самого физического процесса перехода к состоянию равновесия. Для различных систем время релаксации может меняться в очень широких пределах: от 10^{-16} с для установления равновесного давления в газе до нескольких лет при выравнивании концентрации веществ в твердых растворах.

Термодинамической системой называется макроскопическая система, находящаяся в состоянии термодинамического равновесия. Соответственно, *термодинамическими параметрами* называются макроскопические параметры, характеризующие макроскопическую систему в ее термодинамическом равновесии. Согласно первому постулату термодинамики эти параметры хорошо определены и не меняются со временем.

Все термодинамические параметры можно условно разделить на две группы – *интенсивные* и *экстенсивные*. Это разделение определяется поведением параметров при (мысленном или реальном) разбиении системы на (макроскопические) подсистемы. Значение интенсивных параметров оказывается одинаковым для каждой из подсистем, в то время как экстенсивные параметры ведут себя *аддитивно* – значение любого экстенсивного параметра системы есть сумма его значений для каждой из подсистем. Примерами интенсивных параметров являются давление, концентрация, температура, намагниченность и т. д. Объем, число частиц, внутренняя энергия, энтропия дают примеры экстенсивных термодинамических параметров.

Следует отметить, что разделение термодинамических параметров на интенсивные и экстенсивные не является абсолютным, т. е. заданным раз и навсегда. В общем случае оно зависит от способа разбиения термодинамической системы на подсистемы. Рассмотрим, например, газ в сосуде. Помещая в сосуд непроницаемую для газа перегородку, мы разбиваем данную систему на две пространственно разделенные подсистемы, так что общий объем газа дается суммой объемов по обе части от перегородки, а давления в обеих частях сосуда совпадают и равняются давлению газа до помещения перегородки. Мы видим, что по отношению к пространственному разбиению объем является экстенсивным, а давление – интенсивным термодинамическим параметром. Если тот же самый сосуд заполнить смесью двух различных газов, скажем, азота и кислорода, то разбиение всей системы на две подсистемы (азот) + (кислород) не позволяет уже характеризовать объем как экстенсивную величину, а давление – как интенсивную. Действительно, обе подсистемы занимают один и тот же объем (весь сосуд), при этом их давления, вообще говоря, не совпадают. Очевидно, что для данного разбиения уже объем является интенсивным параметром, а давление – экстенсивным. В

теории газов последнее свойство известно как закон сложения парциальных давлений Дальтона.

В определенном смысле интенсивные параметры являются вторичными по отношению к экстенсивным, ибо только последние поддаются непосредственному измерению. О величине же интенсивных параметров мы судим только по их отношению к экстенсивным на основании той или иной модели термодинамической системы. Например, величина температуры связывается с объемом ртути в ртутном термометре. Этим обстоятельством до некоторой степени объясняется первоочередная роль экстенсивных параметров в развиваемом нами формальном аппарате термодинамики.

В термодинамике постулируется, что среди всевозможных экстенсивных величин у каждой термодинамической системы имеется два фундаментальных параметра – *внутренняя энергия* и *энтропия*. Для них приняты стандартные обозначения U и S соответственно. Существование внутренней энергии и энтропии принимается, таким образом, в качестве *второго постулата термодинамики*.

Внутренняя энергия имеет обычный механический смысл и совпадает с полной энергией частиц и полей, составляющих данную макроскопическую систему. При этом кинетическая энергия, связанная с движением всей системы как целого, не учитывается. Иначе говоря, вычисление внутренней энергии производится в инерциальной системе отсчета, в которой данная макроскопическая система покоится. Постоянство внутренней энергии в изолированной термодинамической системе является, с микроскопической точки зрения, простым следствием закона сохранения энергии².

В отличие от энергии, природа энтропии не механическая и, подобно температуре, понятие энтропии вообще не может быть определено для микроскопических систем. Истинный смысл энтропии раскрывается только в рамках статистической механики. Для нас сейчас достаточно принять, что энтропия – это некоторая физическая величина размерности Дж/К, не поддающаяся прямому измерению («энтропиометров» не существует).

В дальнейшем нам будет удобно использовать унифицированные обозначения

$$X^0, X^1, \dots, X^n$$

²Заметим, что в природе существуют макроскопические системы, у которых внутреннее взаимодействие является дальнодействующим. Например – галактики и звездные скопления. У подобных систем внутренняя энергия даже приближенно не является аддитивной величиной, и такие системы в рамках классической термодинамики не рассматриваются.

для всех экстенсивных параметров, связанных с данной термодинамической системой, полагая $X^0 = S$, а $X^1 = U$.

В качестве *третьего постулата* мы примем следующее утверждение. Для каждой термодинамической системы энтропия является непрерывно дифференцируемой функцией всех остальных экстенсивных параметров, монотонно возрастающей с увеличением внутренней энергии, т. е.

$$(1) \quad S = S(U, X^2, \dots, X^n), \quad \frac{\partial S}{\partial U} > 0.$$

Это уравнение, выражающее энтропию через остальные термодинамические параметры, называется *фундаментальным соотношением*, а функция, стоящая в правой части уравнения, *энтропийной функцией*. В дальнейшем на функцию S , помимо непрерывной дифференцируемости и монотонности, будут наложены некоторые дополнительные ограничения.

Энтропийные функции различных систем могут отличаться как видом, так и количеством аргументов. Термодинамическая система считается полностью заданной, если известно ее фундаментальное соотношение. Вид энтропийной функции той или иной термодинамической системы не может быть установлен в рамках термодинамического рассмотрения. Для ее нахождения приходится прибегать либо к методам статистической механики, либо использовать экспериментальные данные.

Хотя в природе встречаются термодинамические системы с самыми разнообразными энтропийными функциями, свойство аддитивности экстенсивных параметров накладывает на всех них одно важное ограничение, а именно: если увеличить все экстенсивные величины в λ раз, то из фундаментального соотношения будет следовать

$$(2) \quad S(\lambda X^1, \lambda X^2, \dots, X^n) = \lambda S(X^1, X^2, \dots, X^n).$$

Это означает, что, увеличивая в λ раз объем системы, число частиц, составляющих систему, и другие экстенсивные величины, мы одновременно увеличиваем в λ раз ее энтропию. (Для целого λ достаточно просто взять λ копий исходной термодинамической системы и воспользоваться свойством аддитивности энтропии.) С математической точки зрения соотношение (2) говорит, что энтропия является однородной функцией экстенсивных параметров степени 1. Пусть, например, макроскопическая система состоит из большого числа молекул в количестве N молей, и пусть $X^n = N$ – соответствующий экстенсивный параметр. Тогда, полагая $\lambda = 1/N$ в (2), получим

$$S = NS(X^1/N, X^2/N, \dots, X^{n-1}/N, 1).$$

Величина

$$(3) \quad s(x^1, x^2, \dots, x^{n-1}) = S(x^1, x^2, \dots, x^{n-1}, 1), \quad x^i = X^i/N,$$

может пониматься как энтропия на один моль вещества. В отличие от $S(X)$, удельная энтропийная функция $s(x)$ уже не обладает свойством однородности. Переменная X^n в данном рассмотрении ничем не выделена среди прочих экстенсивных параметров, и можно точно так же определить, например, энтропийную функцию на единицу объема. Мы видим, что однородная функция S от n аргументов всегда однозначно восстанавливается по некоторой функции s от $(n-1)$ -го аргумента, а именно

$$S(X^1, \dots, X^n) = X^n s(X^1/X^n, \dots, X^{n-1}/X^n).$$

Условие однородности (2) может быть также записано в виде одного линейного дифференциального уравнения первого порядка, известного как *уравнение Эйлера*. Это уравнение получается, если продифференцировать обе части соотношения (2) по λ и положить $\lambda = 1$. В результате имеем

$$(4) \quad S(X) = \sum_{i=1}^n X^i \frac{\partial S}{\partial X^i}.$$

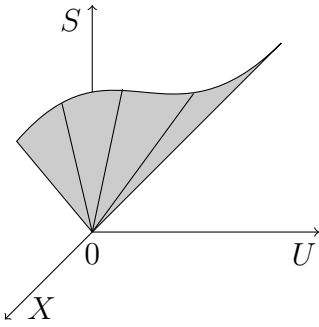


Рис. 1

Геометрически мы можем интерпретировать независимые термодинамические параметры $X^1 = U, X^2, \dots, X^n$ как координаты в n -мерном декартовом пространстве $\mathbb{R}^n$. Это пространство называется *конфигурационным пространством* или *пространством состояний* термодинамической системы, а натуральное число n — *числом термодинамических степеней свободы*. Добавляя к этому n -мерному декартову пространству еще одно измерение, отвечающее всевозможным значениям энтропии $X^0 = S$, образуем *расширенное конфигурационное пространство* термодинамической системы

(рис. 1). В этом расширенном $(n+1)$ -мерном пространстве фундаментальное соотношение (1) задает n -мерную поверхность, точки которой соответствуют возможным состояниям системы. Таким образом, каждая термодинамическая система однозначно определяется некоторой гиперповерхностью в расширенном конфигурационном пространстве — *фундаментальной поверхностью*.

Условие однородности энтропийной функции находит отражение в геометрии фундаментальной поверхности, а именно: вместе с каждой точкой $(X^0, X^1, \dots, X^n)$

эта поверхность содержит точки $(\lambda X^0, \lambda X^1, \dots, \lambda X^n)$ при всех $\lambda \in \mathbb{R}$. Геометрически это означает, что поверхность является линейчатой и расслаивается на прямые, проходящие через начало координат ($\lambda = 0$) и любую другую точку поверхности. Отсюда, в частности, видно, что энтропийная функция $S = S(X^1, \dots, X^n)$ не может иметь точек локального или глобального максимума (минимума) во всем конфигурационном пространстве $\mathbb{R}^n$, поскольку любое ее значение может быть всегда увеличено (уменьшено) путем умножения на подходящее λ . Это, однако, не запрещает функции $S = S(X^1, \dots, X^n)$ достигать условного максимума (минимума), например, при фиксации части аргументов или на границе некоторой области в $\mathbb{R}^n$.

Известная теорема об обратной функции позволяет выразить из фундаментального соотношения (1) энергию как однозначную функцию энтропии и других экстенсивных параметров:

$$(5) \quad U = U(S, X^2, \dots, X^n).$$

Очевидно, что уравнения (1) и (5) эквивалентны друг другу. В дальнейшем мы будем говорить о них как о фундаментальном соотношении в S - и U -представлениях соответственно. Функция, определяющая правую часть уравнения (5), называется *энергетической функцией* термодинамической системы. Подчеркнем, что независимо от выбора представления фундаментальное соотношение задает одну и ту же фундаментальную поверхность в расширенном конфигурационном пространстве системы. Меняется лишь способ ее параметризации независимыми экстенсивными параметрами. В энергетическом представлении в качестве последних естественно выбрать $X^0 = S$, $X^2, \dots, X^n$. Именно они и определяют состояние термодинамической системы. Таким образом, совокупность параметров $S, X^2, \dots, X^n$ дает нам альтернативное описание n -мерного пространства состояний, адаптированное к U -представлению.

Выше мы определили экстенсивные термодинамические параметры как физические величины, которые ведут себя аддитивно по отношению к разбиению системы на части. Хотя понятие «разбиение на части» представляется самоочевидным, оно все же нуждается в некотором уточнении. Здесь мы исходим из теоретико-множественного определения, когда элементы разбиения (т. е. непересекающиеся подмножества, составляющие в совокупности все множество) определяются на основе того или иного признака. В рассмотренном выше примере сосуда, заполненного смесью различных газов, мы уже обсудили два возможных варианта разбиения. В случае пространственного разбиения сосуда на две части в качестве характерного признака выступало положение молекулы газа в пространстве, заданное, например, ее декартовыми координатами. Во

втором случае молекулы разбивались на две группы по их физическим свойствам и в качестве характерного признака можно было бы принять, например, массу молекулы. В то же время, если система представляет собой сосуд, заполненный однокомпонентным газом (скажем, кислородом), было бы некорректным считать ее «абстрактным» объединением двух подсистем, отнеся к первой подсистеме «какую-то часть» молекул кислорода, а ко второй – «все остальные молекулы». Поскольку все молекулы кислорода совершенно идентичны друг другу, у нас нет никакого способа решить, к какой из двух подсистем относится *данная* молекула. Для этого все молекулы следовало бы снабдить материальными метками, но это означало бы изменение их физических свойств. Еще раз подчеркнем, что свойство аддитивности энтропии и других экстенсивных термодинамических величин имеет место только по отношению к разбиениям на основе *конкретного* признака. Игнорирование этого факта может приводить к различным «парадоксам», наиболее известным из которых является парадокс Гиббса [12].

УПРАЖНЕНИЯ

1.1. Покажите, что произведение двух однородных функций степени однородности n и m есть однородная функция степени $n+m$, а отношение – однородная функция степени $n-m$.

1.2. Функция $F(X)$ является однородной степени n . Являются ли функции $\partial F/\partial X^i$ однородными? Если да, то какой степени?

1.3. Функция $S(X)$ является однородной степени 1. Покажите, что ее матрица вторых частных производных

$$\frac{\partial^2 S}{\partial X^i \partial X^j}$$

обязательно вырождена.

1.4. Какие из приведенных ниже выражений заведомо не могут быть фундаментальными соотношениями термодинамических систем:

$$\begin{aligned} 1) \ S = \alpha_1 (NVU)^{1/3}, \quad 2) \ S = \alpha_2 \left(\frac{UV}{N} \right)^{2/3}, \quad 3) \ U = \alpha_3 \sqrt{SN} e^{\frac{SV}{\alpha_4 N^2}}, \\ 4) \ U = \sqrt{\alpha_5 V^2 + \alpha_6 N^3/S}, \quad 5) \ S = N \sin \frac{UV^2}{\alpha_7 N^3}, \quad 6) \ S = N \ln \frac{VU}{\alpha_8 N^2}. \end{aligned}$$

Здесь $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_8$ – некоторые положительные размерные константы.

1.5. Определите количество термодинамических степеней свободы у нижеперечисленных систем:

1. Один моль идеального газа в жестком сосуде.
2. Один моль идеального газа в цилиндре с подвижным поршнем.

3. Один моль идеального газа, заполняющий цилиндрический сосуд с подвижным поршнем посередине. Стенки и поршень являются теплонепроницаемыми.
4. Тот же двойной цилиндр с газом, но поршень проводит тепло.
5. Один моль идеального газа в термостате с подвижными стенками. Температура термостата фиксирована.
6. Два моля идеального газа в термостате с жесткими стенками, в котором поддерживается фиксированная температура.
7. Смесь одного моля кислорода и двух молей азота в цилиндре с подвижным поршнем.

Указание. Считайте, что внутренняя энергия газа пропорциональна температуре.

1.6. Уравнение состояния для одного моля газа Ван-дер-Ваальса имеет вид

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

где a и b – некоторые постоянные, учитывающие силы межмолекулярного притяжения и объем самих молекул, R – универсальная газовая постоянная, V – объем, P – давление, а T – температура газа. Используя соображения однородности, восстановите в этом уравнении зависимость от количества молей вещества N .

1.7. Энтропия одного моля идеального газа дается выражением

$$(6) \quad S = C_V \ln U + R \ln V - C_V \ln C_V + s_0,$$

где C_V – теплоемкость при постоянном давлении, R – универсальная газовая постоянная, а s_0 – некоторая константа. Запишите энергетическую функцию для N молей идеального газа.

1.8. Согласно третьему началу термодинамики энтропия любой термодинамической системы должна стремиться к нулю при стремлении к абсолютному нулю ее температуры. Считая внутреннюю энергию идеального газа пропорциональной температуре, проверьте, что энтропийная функция (6) не удовлетворяет этому требованию.

1.9. Зеркальная полость заполнена электромагнитным излучением. Какие из нижеперечисленных величин являются интенсивными, а какие экстенсивными:

1. Полная энергия электромагнитного поля в полости.
2. Давление излучения на стенки полости.
3. Полная энергия электрического поля.
4. Значение напряженности магнитного поля в данной точке полости.

Можно ли считать объем полости интенсивным параметром? Если да, то по отношению к какому разбиению системы?

Лекция 2

ПРИНЦИП МАКСИМУМА ЭНТРОПИИ

Уравнения состояния. – Температура и давление. – Соотношения Максвелла. – Термодинамические связи. – Основная задача термодинамики. – Принцип максимума энтропии. – Тепловое равновесие.

Как отмечалось выше, фундаментальное соотношение несет в себе исчерпывающую информацию о свойствах термодинамической системы. В частности, оно позволяет определить значение интенсивных параметров в состоянии термодинамического равновесия. В термодинамике постулируется, и мы примем это в качестве *четвертого постулата*, что все функционально независимые экстенсивные параметры, характеризующие заданную термодинамическую систему, могут быть получены как частные производные удельной энтропийной (или энергетической) функции:

$$(7) \quad P_i = \frac{\partial s}{\partial x^i}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1.$$

Следовательно, число независимых экстенсивных параметров на единицу меньше числа степеней свободы термодинамической системы. Вычисляя частные производные удельной энергетической функции $u(x^1, \dots, x^{n-1}) = U(x^1, \dots, x^{n-1}, 1)$, получим еще один набор экстенсивных параметров:

$$(8) \quad P'_i = \frac{\partial u}{\partial x^i}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1.$$

Эти новые параметры, однако, не будут независимыми от старых. Действительно, исключая из совместной системы уравнений (7) и (8) переменные x^i , можно выразить остающиеся переменные P'_i как функции P_j и наоборот. Возможность такого пере выражения накладывает, конечно, некоторые дополнительные ограничения на функции удельной энергии и энтропии. Упомянутая в предыдущей лекции теорема об обратной функции требует, например, чтобы матрицы вторых частных производных

$$(9) \quad \left(\frac{\partial^2 s}{\partial x^i \partial x^j} \right) \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^i \partial x^j} \right)$$

были невырождены. В термодинамике обычно накладывается более сильное условие, требующее, чтобы все собственные значения первой матрицы были бы строго отрицательны, а второй – строго положительны во всей допустимой области изменения термодинамических параметров. В математике о таких функциях s и u говорят как о *вогнутых* и *выпуклых* соответственно. (Очевидно, что если функция f вогнута, то функция $-f$ будет выпуклой, и наоборот.) Физический смысл условий выпуклости и вогнутости будет выяснен в лекции 9.

Из определения удельной энтропии (3) непосредственно следует, что

$$\frac{\partial S}{\partial X^i} = \frac{\partial(Ns)}{\partial(Nx^i)} = \frac{\partial s}{\partial x^i}, \quad \frac{\partial U}{\partial X^i} = \frac{\partial(Nu)}{\partial(Nx^i)} = \frac{\partial u}{\partial x^i}, \quad i = 1, \dots, n-1.$$

Это позволяет определять интенсивные параметры P_i (или P'_i) как производные энтропийной функции $S(X)$ (или функции энергии $U(X)$) по соответствующим экстенсивным параметрам X^i . По соображениям симметрии представляется естественным распространить это определение и на последний экстенсивный аргумент $X_n = N$. Дифференцируя, например, энергетическую функцию по числу частиц, получим интенсивную величину

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial N},$$

именуемую *химическим потенциалом*. Смысл этой величины будет обсуждаться в лекции 10. Заметим, что n интенсивных параметров, определяющихся уравнениями

$$(10) \quad P_i = \frac{\partial S}{\partial X^i}, \quad i = 1, \dots, n,$$

уже не являются функционально независимыми. Например, химический потенциал $P_n = \mu$ может быть выражен как функция независимых параметров (7). Несмотря на эту зависимость, нам будет удобно работать с определением (10), сопоставляя *каждому* экстенсивному параметру X^i некоторую интенсивную величину P_i .

О термодинамических переменных X^i и P_i , будем говорить как о паре *канонически сопряженных* друг другу переменных в S -представлении (или, короче, как об S -сопряженных переменных). Аналогично переменные X^i и

$$(11) \quad P'_i = \frac{\partial U}{\partial X^i}, \quad i = 1, \dots, n,$$

будут называться U -сопряженными. При этом оказывается, что каждый из экстенсивных параметров S и U не имеет сопряженной переменной в своем собственном представлении.

Данное выше общее определение интенсивных параметров позволяет нам уже сейчас ввести такое важное для всей термодинамики понятие, как *температура*. По определению температура T является интенсивным параметром, U -сопряженным энтропии:

$$(12) \quad T = \frac{\partial U}{\partial S}.$$

В дальнейшем мы увидим, что такое формальное определение согласуется с нашим обыденным восприятием температуры как «теплого» и «холодного». Сейчас же заметим, что согласно третьему постулату температура всегда положительна: $T > 0$. Еще один важный интенсивный параметр – *давление* – определяется стандартным

для механики образом, а именно как взятая с обратным знаком производная энергии по объему

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V}.$$

Интенсивный характер величин, задающихся уравнениями (10), непосредственно виден из их определения. Действительно, увеличивая все экстенсивные параметры системы в λ раз, мы находим, что все интенсивные параметры остаются прежними:

$$\frac{\partial(\lambda S)}{\partial(\lambda X^i)} = \frac{\lambda \partial S}{\lambda \partial X^i} = \frac{\partial S}{\partial X^i} = P_i.$$

Это означает, что функции $P_i(X)$ являются однородными степени нуль, т. е.

$$P_i(\lambda X^1, \lambda X^2, \dots, \lambda X^n) = P_i(X^1, X^2, \dots, X^n), \quad \forall \lambda, \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Уравнения (10) или эквивалентные им уравнения (11), выражающие интенсивные величины как функции экстенсивных, называются *уравнениями состояния* термодинамической системы. Уравнения состояния играют очень важную роль в термодинамике, поскольку позволяют восстановить энтропийную (а следовательно, и энергетическую) функцию. Действительно, комбинируя условие однородности (4) с определениями (10) и (11), можем написать:

$$(13) \quad S(X) = \sum_{i=1}^n X^i P_i(X), \quad U(X) = \sum_{i=1}^n X^i P'_i(X).$$

Мы видим, что уравнения состояния полностью определяют термодинамическую систему, однако, несколько избыточным образом: вместо одной энтропийной функции $S(X)$ приходится рассматривать n функций $P_i(X)$. Помимо одной функциональной зависимости, между ними имеются и дифференциальные соотношения. Действительно, из симметричности матриц вторых частных производных немедленно следует, что

$$\frac{\partial P_i}{\partial X^j} = \frac{\partial P_j}{\partial X^i}, \quad \forall i, j = 1, 2, \dots, n.$$

Например, $\partial T / \partial V = -\partial P / \partial S$. Эти равенства, известные в термодинамике как *соотношения Максвелла*, являются исключительно важными, поскольку позволяют связывать друг с другом величины, поддающиеся непосредственному экспериментальному определению. Кроме того, само существование этих соотношений подтверждает теоретическое предположение о существовании энтропийной функции.

До сих пор при обсуждении конфигурационного пространства термодинамической системы мы никак не оговаривали область изменения термодинамических параметров, молчаливо предполагая, что она определяется некоторым «естественным

образом». Например, естественной областью изменения объема V , количества вещества N и внутренней энергии является полубесконечный интервал $[0, \infty)$. Во многих ситуациях, однако, все эти переменные оказываются подчиненными некоторым дополнительным ограничениям, связанным с конкретным устройством термодинамической системы. В математических терминах эти условия всегда могут быть выражены некоторой системой неравенств:

$$(14) \quad F_a^{\min} \leq F_a(X) \leq F_a^{\max}, \quad a = 1, 2, \dots, m,$$

где $F_a(X)$ – функции на конфигурационном пространстве системы, а $F_a^{\min}$ и $F_a^{\max}$ – некоторые константы. Эти неравенства, которые будем называть *термодинамическими связями*, выделяют подмножество допустимых значений термодинамических величин X^i . В частном случае, когда $F_a^{\min} = F_a^{\max} = F_a^0$, a -я связь переходит в точное равенство $F_a(X) = F_a^0$, задающее поверхность в конфигурационном пространстве. Такие связи будем называть *сильными*. Очевидно, что каждая сильная связь понижает число независимых степеней свободы на единицу. Те же связи, для которых $F_a^{\min} < F_a^{\max}$, не уменьшают общего числа независимых степеней свободы, а лишь ограничивают область их изменения. Такие связи естественно назвать *слабыми*.

Простейшим примером термодинамической системы со связями является газ в цилиндре с поршнем. Если ход поршня ограничен, то объем газа V может меняться лишь в некотором интервале

$$V^{\min} \leq V \leq V^{\max},$$

и мы имеем слабую связь. Случай жестко закрепленного поршня соответствует сильной связи $V = V^0$.

Внутренняя энергия U замкнутой термодинамической системы, будучи интегралом движения, строго фиксирована. Это означает наличие сильной связи $U = U^0$. Эта же связь имеет место и для одного моля идеального газа в термостате, поскольку внутренняя энергия идеального газа, как известно, пропорциональна температуре.

Теперь мы готовы сформулировать основную и всеобъемлющую задачу термодинамики, к которой так или иначе сводятся все прочие задачи.

Основная задача термодинамики состоит в нахождении равновесных состояний для заданной термодинамической системы со связями.

Каким же образом классическая термодинамика решает эту задачу? Выше мы постулировали, что в S -представлении вся информация о термодинамической системе заключена в ее энтропийной функции. Следовательно, эта функция должна «знать» все и о равновесных состояниях термодинамической системы, подчиненной тем или

инным термодинамическим связям. Простейшее и наиболее естественное предположение о связи энтропии с состоянием равновесия, подтверждающееся опытом, формулируется следующим образом.

В состоянии термодинамического равновесия энтропия замкнутой термодинамической системы со связями достигает своего максимального значения.

Это утверждение, известное как *принцип максимума энтропии*, мы примем в качестве *пятого постулата* термодинамики. Отметим очевидную аналогию с принципом наименьшего действия в классической механике. Как известно, в лагранжевом формализме вся информация о механической системе кодируется функционалом действия $S[q(t)]$ на пространстве траекторий системы. Основная задача классической механики состоит в нахождении истинных траекторий движения при заданных начальном и конечном положениях системы. Принцип наименьшего действия утверждает, что истинные траектории системы соответствуют минимуму функционала действия в классе траекторий, подчиненных данным граничным условиям. В отличие от классической механики, где для вывода уравнений Эйлера – Лагранжа приходится привлекать аппарат вариационного исчисления, нахождение максимума энтропии сводится к классической задаче математического анализа на условный экстремум функции.

Напомним, что согласно третьему постулату энтропия системы является монотонно возрастающей функцией внутренней энергии. Однако энергия замкнутой системы сохраняется, что может формально пониматься как наложение термодинамической связи $U = \text{const}$. Без этого ограничения задача на максимум энтропийной функции вообще не имела бы смысла.

В качестве иллюстрации принципа максимума энтропии рассмотрим систему, состоящую из двух тел, никак не взаимодействующих с окружением. Пусть первое тело имеет температуру T_1 , а второе – T_2 . Приведем оба тела в термический контакт, так чтобы они могли обмениваться теплом. Если не предполагать у тел какой-либо внутренней структуры, то в S -представлении состояние каждого тела будет однозначно задаваться внутренней энергией и объемом, а состояние всей системы – четырьмя параметрами U_1, V_1, U_2, V_2 . Эти параметры, однако, не являются свободными: предположение об изолированности системы двух тел означает сохранение полной энергии, т. е. $U_1 + U_2 = U^0$. Если, кроме того, считать тела абсолютно твердыми, то возникают еще две связи: $V_1 = V_1^0$ и $V_2 = V_2^0$. В конфигурационном пространстве системы введем новые координаты

$$(15) \quad V_1, \quad V_2, \quad U = U_1 + U_2, \quad W = U_1 - U_2.$$

С учетом связей единственным свободным параметром является W . По свойству аддитивности энтропия полной системы дается суммой энтропий каждого тела:

$$S = S(U_1, V_1) + S(U_2, V_2).$$

В координатах (15) это приводит к задаче на максимум для функции одного переменного

$$S(W) = S_1\left(\frac{U^0 + W}{2}, V_1^0\right) + S_2\left(\frac{U^0 - W}{2}, V_2^0\right).$$

Необходимое условие максимума $dS/dW = 0$ эквивалентно равенству $S'_1 = S'_2$, где штрихом обозначена производная по первому аргументу. Из определения температуры (12) следует, что

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T},$$

и наше равенство принимает вид

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad \Rightarrow \quad T_1 = T_2,$$

где T_1 и T_2 – температуры первого и второго тел соответственно. Это согласуется с нашим ежедневным опытом: все тела, достаточно долго находящиеся в термическом контакте, приобретают одинаковую температуру, даже если в начальный момент их температуры различались.

Следующий шаг состоит в выяснении характера точки экстремума W_0 . Точка W_0 будет точкой локального максимума, если $S''(W_0) < 0$. Но это условие автоматически выполняется ввиду вогнутости энтропийной функции (см. комментарии после формулы (9)). Следовательно, в достаточно малой окрестности точки W_0 имеет место неравенство $S(W) \leq S(W_0)$ или в инфинитезимальной форме:

$$\Delta S = S(W_0) - S(W) \geq 0 \quad \Rightarrow \quad dS = S'(W)dW = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dW \geq 0,$$

где dW имеет смысл количества энергии, перешедшей от второго тела к первому. Если эта величина положительна, то положительным должно быть и выражение в скобках, т. е. $T_2 > T_1$, и наоборот. И снова мы видим, что наше формальное определение температуры согласуется с физическим представлением о том, что теплота (как некоторое количество внутренней энергии) может самопроизвольно переходить только от горячего тела к холодному и никак наоборот. Рассмотренный выше пример можно обобщить на случай теплового контакта трех и более тел. Как и выше, задача будет сводиться к выяснению условия равновесия между несколькими частями одной термодинамической системы.

УПРАЖНЕНИЯ

2.1. Энтропия одного моля идеального газа дается выражением (6). Постройте уравнения состояния для одного моля идеального газа в S -представлении.

2.2. Проверьте, что энтропия идеального газа является вогнутой функцией переменных U и V .

2.3. Уравнения состояния для одного моля газа Ван-дер-Ваальса в U -представлении имеют вид

$$(16) \quad S = C_V \ln T + R \ln(V - b) + s_0, \quad \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

где a, b, C_V, R, s_0 – некоторые константы.

1. Проверьте выполнение тождества Максвелла $\partial T / \partial V = -\partial P / \partial S$.

2. Найдите энергетическую функцию $U = U(S, V)$.

2.4. Если известно фундаментальное соотношение $U = U(S, X)$, то, используя определение температуры $T = \partial U / \partial S$, можно выразить внутреннюю энергию как функцию температуры и прочих интенсивных параметров X . Выражение $U = U(T, X)$ носит название *калорического уравнения состояния*. Покажите, что знание калорического уравнения не позволяет однозначно восстановить фундаментальное соотношение.

2.5. Калорическое уравнение для одного моля идеального газа имеет вид

$$U = C_V T + u_0.$$

Определите общий вид фундаментального соотношения в энергетическом представлении.

2.6. Покажите, что

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T},$$

где P – давление, а T – температура системы.

2.7. Энтропийная функция электронного газа в металле дается выражением

$$S = C_1 N^{1/6} (V^{2/3} U - C_2 N^{5/3})^{1/2},$$

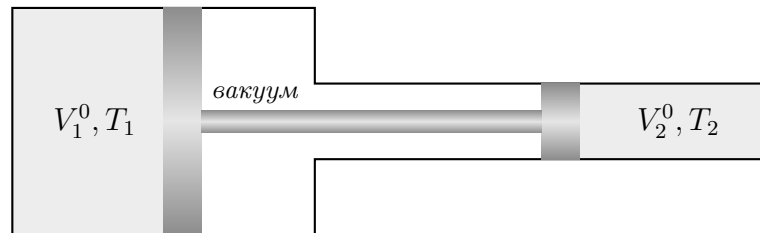
где C_1 и C_2 – универсальные константы, а N – число электронов. Проверьте, что эта функция удовлетворяет третьему началу термодинамики (см. упражнение 1.8).

2.8. Цилиндр с газом снабжен подвижным теплопроводящим поршнем:



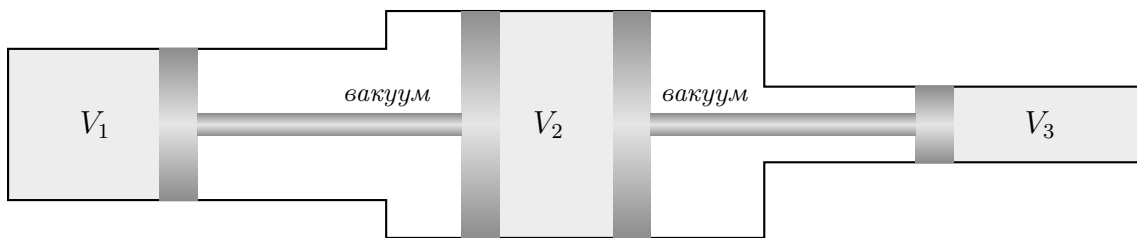
Используя принцип максимума энтропии, покажите, что в состоянии термодинамического равновесия давление газа в обеих частях цилиндра должно быть одинаковым.

2.9. Рассмотрим систему из двух цилиндров с подвижными поршнями:



Поршни и соединяющий их стержень предполагаются теплопроводящими. Каждый из цилиндров заполнен одним моле идеального газа с температурами T_1 и T_2 . Используя принцип максимума энтропии, определите величину смещения поршней при релаксации системы к состоянию равновесия, если начальный объем малого цилиндра равен V_1^0 , большого – V_2^0 , а площади сечений цилиндров равны соответственно Σ_1 и Σ_2 . Чему равно установившееся значение температуры?

2.10. Система из трех цилиндров снабжена теплопроводящими поршнями и заполнена газом, как показано на рисунке:



Сечения цилиндров относятся друг к другу как 2 : 3 : 1. Используя принцип максимума энтропии, определите равновесные давления газа в цилиндрах.

Лекция 3

ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Простые и составные системы. – Внешние и внутренние квазистатические процессы. – Обратимость и необратимость. – Закон возрастания энтропии в замкнутой системе. – Адиабата.

Ранее при обсуждении интенсивных и экстенсивных параметров мы уже говорили о возможности разбиения термодинамической системы на части или, как говорят, на подсистемы. При этом подразумевается, что каждая подсистема сама является макроскопической системой и, будучи в состоянии равновесия, характеризуется некоторым конечным набором термодинамических параметров. Можно рассмотреть и обратную ситуацию, когда несколько (взаимодействующих или не взаимодействующих между собой) термодинамических систем объединяются в одну большую систему. Если

$$X^1, \dots, X^n; Y^1, \dots, Y^m; \dots$$

суть экстенсивные параметры, задающие состояние каждой из подсистем $X, Y, \dots$, то состояние полной системы будет описываться совокупностью термодинамических параметров для всех подсистем. Иначе говоря, размерность конфигурационного пространства полной системы является суммой размерностей ее частей. Операция разбиения системы на подсистемы и операция объединения систем в одну не являются чисто умозрительными. Во многих случаях они возникают совершенно естественным образом, когда, например, термодинамическая система состоит из двух и более частей, различающихся по своим физическим свойствам. Физически однородные части, составляющие общую термодинамическую систему, принято называть *фазами*. Различные части составной системы, как правило, не являются замкнутыми подсистемами, но взаимодействуют друг с другом. В противном случае изучение сложной системы полностью сводится к изучению ее частей.

Помимо деления на интенсивные и экстенсивные все макроскопические параметры *незамкнутой* системы могут быть разделены на *внешние* и *внутренние*. Внешние параметры полностью зависят от состояния окружения, с которым взаимодействует система, и, следовательно, ими можно управлять извне. Объем газа в цилиндре с поршнем и напряженность внешнего электромагнитного поля являются примерами внешних параметров. В отличие от внешних, внутренние параметры определяются совокупным движением и распределением частиц, составляющих саму термодинамическую систему, как, например, плотность, давление, намагниченность и др. Нужно понимать, что в зависимости от условий, в которых находится система, одна и та же физическая величина может оказаться как внешним, так и внутренним параметром.

Рассмотрим термодинамическую систему, характеризующуюся каким-то количеством внутренних параметров X'^α , внешних параметров X''^a и энтропийной функцией $S(X) = S(X', X'')$. Будем непрерывно изменять внешние параметры системы по некоторому закону $X'' = X''(t)$, где t – время. При этом будем считать, что изменения происходят настолько медленно, что в каждый момент времени система успевает релаксировать к состоянию термодинамического равновесия. (Математически это выражается требованием, чтобы при всех t скорость процесса $|X'(t)|$ не превосходила некоторого малого $\varepsilon > 0$.) В отсутствие слабых связей равновесные значения внутренних параметров в каждый момент времени можно найти, решая систему уравнений

$$P_\alpha = \frac{\partial S}{\partial X'^\alpha} = 0.$$

Эти уравнения можно интерпретировать так: система находится в термодинамическом равновесии тогда и только тогда, когда все ее интенсивные величины, канонически сопряженные внутренним параметрам, равны нулю. Такое бесконечно медленное изменение состояния термодинамической системы будем называть *квазистатическим процессом*. Условие вогнутости функции S позволяет выразить из этого уравнения все внутренние параметры как функции внешних:

$$X'^\alpha(t) = f^\alpha(X''(t)).$$

Геометрически каждый квазистатический процесс изображается некоторой кривой $X(t)$ в конфигурационном пространстве системы. При этом кривая понимается просто как геометрическое место точек; ее конкретная параметризация, ввиду бесконечной медленности процесса, смысла не имеет.

Заметим, что при рассмотренных выше квазистатических процессах величина энтропии и других термодинамических параметров может как возрасти, так и убывать. Если, например, мы нагреваем или охлаждаем газ в термостате путем постепенного увеличения или уменьшения температуры термостата, то тем самым мы увеличиваем или уменьшаем внутреннюю энергию газа, а следовательно, и его энтропию. Передвигая поршень в цилиндре с газом, мы можем произвольным образом менять объем газа. Чтобы подчеркнуть то обстоятельство, что рассмотренные выше квазистатические процессы происходят за счет медленного изменения внешних параметров, мы будем говорить о них как о *внешних квазистатических процессах*. Но в термодинамике рассматривается и существенно другой класс квазистатических процессов, называемых внутренними.

К понятию *внутреннего квазистатического процесса* можно прийти, если чуть более детально рассмотреть процесс релаксации замкнутой макроскопической системы к состоянию равновесия. Если в данный момент времени система выведена из равновесия, то ее термодинамические параметры не определены и она, вообще говоря, не поддается термодинамическому рассмотрению до того самого момента, пока вновь не перейдет в состояние равновесия. Однако оказывается, что даже в неравновесной ситуации можно сделать некоторые общие выводы об эволюции системы. Разобьем мысленно систему на большое число малых (но все еще макроскопических) подсистем так, чтобы каждая из них приближенно находилась в состоянии равновесия и описывалась некоторым набором термодинамических параметров. Объединяя термодинамические степени свободы всех подсистем, получим набор параметров $X = \{X^i\}$, характеризующих всю систему в целом. Начальное (неравновесное) состояние системы X_0 , выделяется набором сильных термодинамических связей $X^i = X_0^i$. В дальнейшем, говоря о значении энтропии, энергии и других экстенсивных величин для всей системы, мы будем иметь ввиду сумму соответствующих величин по подсистемам.

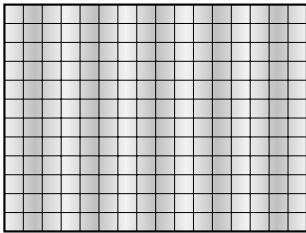


Рис. 2

В качестве примера описанной выше ситуации можно привести сосуд с газом, в котором возбуждена звуковая волна (рис. 2). Хотя мы по-прежнему можем говорить о количестве молекул газа, его объеме, полной энергии и энтропии, такие интенсивные параметры, как давление, концентрация и температура, теряют смысл ввиду наличия в газе областей уплотнения и разрежения. Разбивая сосуд на малые области размером много меньше длины звуковой волны, уже можно (хотя бы приближенно) судить о давлении, концентрации, температуре и других величинах, отнесенных к каждому малому объему. Измельчая разбиение, мы улучшаем точность определения интенсивных величин в каждом объеме, одновременно увеличивая размерность термодинамического пространства состояний.

Таким образом, любая неравновесная макроскопическая система может пониматься как сложная термодинамическая система, состоящая из большого числа взаимодействующих друг с другом подсистем. В результате взаимодействия начальное состояние X_0 постепенно меняется и система переходит в состояние термодинамического равновесия X_∞ .

В математических терминах процесс релаксации к термодинамическому равновесию может быть приближенно описан как последовательное ослабление термодинамических связей $X^i = X_0^i$. В общем случае мы говорим, что связь

$$F'_{\min} \leq F(X) \leq F'_{\max}$$

получается *ослаблением связи*

$$F_{\min} \leq F(X) \leq F_{\max},$$

если

$$F'_{\min} \leq F_{\min} \leq F_{\max} \leq F'_{\max}, \quad F_{\max} - F_{\min} < F'_{\max} - F'_{\min}.$$

Иначе говоря, в результате ослабления связи допустимая область изменения переменной F , а следовательно и X^i , должна строго увеличиваться. В частности, ослабление сильной связи всегда дает слабую связь. Согласно принципу максимума энтропии при каждом ослаблении связей система будет переходить в состояние, в котором ее энтропия принимает наибольшее значение. Если

$$X_{\min}^i(k) \leq X^i \leq X_{\max}^i(k)$$

есть последовательность ослабленных связей, занумерованных индексом $k = 0, 1, 2, \dots$, то ей должна отвечать неубывающая последовательность значений энтропии системы $\{S_k\}$, в которой

$$S_{k+1} \geq S_k.$$

Знак равенства означает, что в результате k -го ослабления энтропия не изменилась, а значит, не изменилось и состояние системы, т. е. $X_{k+1} = X_k$.

В итоге мы приходим к следующему важному выводу. *В результате релаксации замкнутой макроскопической системы к состоянию термодинамического равновесия ее энтропия (определенная как сумма энтропий достаточно малых частей) может только возрасти.*

Тезис о существовании и возрастании энтропии в замкнутой системе был впервые высказан Клаузиусом (1854 г.). Теперь он известен как *второе начало термодинамики*.

С математической точки зрения это возрастание объясняется тем, что, расширяя область определения функции $S(X)$, мы тем самым расширяем и область ее значений. Как следствие, максимальное значение, принимаемое функцией, может либо возрасти, либо остаться прежним.

В пределе $k \rightarrow \infty$, когда все связи в замкнутой системе оказываются полностью снятыми, система переходит в состояние термодинамического равновесия X_∞ , характеризующееся некоторым значением энтропии

$$S_\infty \geq S_0.$$

Вообще говоря, вид конечного состояния и значение энтропии зависят не только от начального состояния X_0 , но и от способа ослабления связей, т. е. от последовательности промежуточных равновесных состояний X_k , через которые прошла система. Если ослабление связей происходило постепенно, то в пределе, когда

$$X_{\max}^i(k+1) \rightarrow X_{\max}^i(k) \quad \text{и} \quad X_{\min}^i(k+1) \rightarrow X_{\min}^i(k) \quad \forall k,$$

последовательность промежуточных состояний X_k укладывается на некоторую кривую Γ в конфигурационном пространстве системы. Подчеркнем, что кривая Γ понимается здесь просто как геометрическое место точек без какой-либо конкретной параметризации³. В пределе, когда число промежуточных равновесных состояний стремится к бесконечности, точки X_k всюду плотно заполняют кривую Γ . Эта (непараметризованная) кривая и представляет собой внутренний квазистатический процесс.

Из описанной выше конструкции следует, что в отличие от внешнего внутренних квазистатический процесс возможен только тогда, когда энтропия конечного состояния больше начального. При этом процесс является однонаправленным – всегда протекает в сторону увеличения энтропии. Последнее обстоятельство позволяет характеризовать все такие процессы как *необратимые*.

Можно рассмотреть предельный случай, когда разность между энтропией конечного и начального состояний является бесконечно малой. Соответствующие квазистатические процессы характеризуются постоянством энтропии и, следовательно, могут протекать в обоих направлениях. По этой причине их принято называть *обратимыми*. Мы видим, что все обратимые квазистатические процессы Γ лежат на поверхности $S(X) = \text{const}$, которая называется *адиабатической поверхностью* или *адиабатой* системы. Все конфигурационное пространство оказывается, таким образом, расслоенным на адиабаты, отвечающие различным значениям энтропии. В простейшем случае двумерного конфигурационного пространства с координатами U и V адиабаты $S(U, V) = c$ представляют собой кривые в плоскости $U-V$. Процессы, при которых энтропия замкнутой системы остается неизменной, называются *адиабатическими*.

³Можно видеть, что в общем случае кривая Γ не допускает гладкой параметризации (см. упражнения 3.3 и 3.4).

Выше мы установили, что все обратимые квазистатические процессы являются одновременно и адиабатическими. Обратное также верно. Пусть гладкая кривая $X(t)$ с $|X'(t)| < \varepsilon$, где $\varepsilon \rightarrow 0$, лежит на адиабатической поверхности $S(X) = \text{const}$, причем начальное состояние $X(t_0)$ являлось состоянием равновесия системы. Тогда, ввиду принципа максимума, каждая точка адиабатической поверхности доставляет максимум энтропии и, следовательно, является точкой равновесия. Отсюда следует, что кривая $X(t)$ целиком состоит из состояний равновесия системы и, следовательно, описывает некоторый обратимый квазистатический процесс. Из приведенного рассуждения также следует, что для существования в замкнутой системе обратимых процессов необходимо, чтобы максимум энтропийной функции достигался не в отдельных точках конфигурационного пространства, а на поверхности положительной размерности. Иначе говоря, все точки максимума энтропийной функции (при фиксированной энергии) должны отвечать состояниям безразличного равновесия. Это нарушает условие вогнутости энтропийной функции и свидетельствует об определенной неустойчивости термодинамической системы (подробнее об этом будет сказано в лекции 9).

Подчеркнем, что данное выше определение обратимого термодинамического процесса относилось исключительно к замкнутым системам. Понятие обратимости, однако, зачастую применяется и к термодинамическим процессам в незамкнутых системах. Например, говорят об адиабатическом сжатии газа. При этом понимается, что процесс в незамкнутой системе является обратимым, если он обратим после добавления к системе (некоторой части) ее окружения, дополняющей систему до замкнутой. При адиабатическом сжатии газа, например, цилиндр с газом должен быть дополнен механизмом, приводящим поршень в движение (резервуаром работы).

Существование в природе необратимых процессов означает, что энтропия всей Вселенной, как максимальной замкнутой системы, может только возрасть, пока не достигнет своего максимума. По своему смыслу этот максимум должен отвечать некоторому равновесному состоянию, в котором уже невозможны никакие перераспределения энергии и потоки тепла между макроскопическими подсистемами. Вся внутренняя энергия равновесной Вселенной должна иметь тепловую форму, и существование какой-либо жизни оказывается невозможным. Такой пессимистический сценарий развития событий получил название «тепловая смерть Вселенной». Впрочем, правомерность применения положений термодинамики ко Вселенной в целом остается дискуссионным вопросом (см., например, [7]). Одно из возражений состоит в том, что в галактических масштабах в игру вступают силы гравитационного взаимодействия.

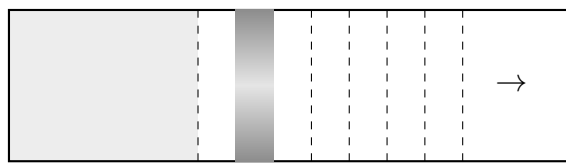
Ввиду дальнедействующего характера гравитационных сил, энергия материи, заполняющей Вселенную, оказывается не аддитивной величиной, в то время как понятия температуры и энтропии определены в термодинамике только для аддитивных систем. Кроме того, для последовательного термодинамического описания необходимо также учитывать и энергию гравитационного поля как такового; однако в рамках ОТО понятие энергии, и в частности энергии гравитационного поля, теряет свой обычный смысл. Например, ее нельзя определить как интеграл движения, отвечающий однородности времени. Последний факт был установлен Э. Нетер в 1918 году.

УПРАЖНЕНИЯ

3.1. Цилиндр, заполненный идеальным газом, разбит на две части свободно перемещающимся поршнем. В поршне имеется маленькое отверстие, пропускающее газ из одной части цилиндра в другую. При каком условии перемещение поршня в цилиндре можно интерпретировать как квазистатический процесс? Является ли этот процесс обратимым?

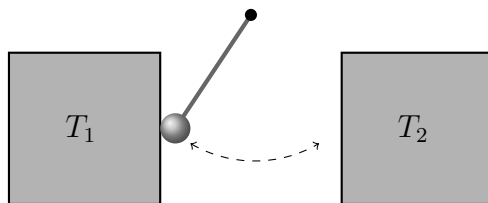
3.2. Решите предыдущую задачу, не предполагая газ идеальным.

3.3. (Процесс Гей-Люссака.) Рассмотрим идеальный газ в герметичном цилиндре с поршнем. Поршень резко сдвигается на небольшое расстояние вправо, увеличивая занимаемый газом объем на величину ΔV , после чего давление в цилиндре выравнивается.



Повторяя этот процесс снова и снова в пределе $\Delta V \rightarrow 0$, получим некоторый квазистатический процесс расширения газа в пустоту. Чему равна разность энтропий начального и конечного состояний? Чему равна разность между начальной и конечной температурой газа? Изобразите этот процесс на плоскости $V - t$ и рассмотрите квазистатический предел. Сделайте отсюда вывод, что данный процесс не допускает гладкой параметризации.

3.4. Рассмотрите процесс теплообмена между двумя тепловыми резервуарами, при котором тепло переносится небольшим телом, попеременно вступающим в контакт с обоими резервуарами.

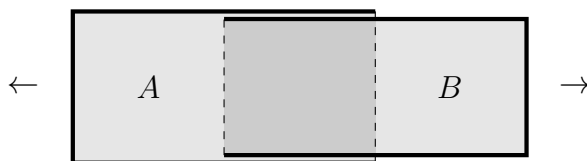


Как выглядят графики внутренней энергии одного из резервуаров как функции времени? Является ли данный процесс обратимым?

3.5. Одноатомный газ заполняет теплоизолированный цилиндр с поршнем. В начальный момент система находится в равновесии, но затем внешнее давление на поршень начинает медленно возрастать. Покажите, что этот процесс является адиабатическим и, следовательно, обратимым.

Указание. Для исследования обратимости, дополните систему до замкнутой, включив в нее внешнее (механическое) устройство, оказывающее давление на газ.

3.6. (Ящики Вант-Гоффа.) Рассмотрим установку, состоящую из двух входящих один в другой сосудов объема V :



При этом внутренние горизонтальные стенки являются полупроницаемыми: стенка правого сосуда проницаема для газа A , но непроницаема для газа B , а стенка левого сосуда, наоборот, проницаема для B и непроницаема для A . В начальный момент сосуды сдвинуты и заполнены смесью газов A и B . Затем сосуды начинают медленно раздвигать. Является ли этот процесс обратимым?

3.7. Удельная энтропийная функция термодинамической системы имеет вид

$$s(x_1, x_2) = -r^2(r^2 - a), \quad r^2 = x_1^2 + x_2^2.$$

При каких значениях константы a в системе возможны внутренние обратимые процессы? При каких a энтропийная функция является вогнутой?

3.8. Вычислите изменение энтропии при смешении двух идеальных газов.

Лекция 4

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ТЕРМОДИНАМИКИ

Линейные дифференциальные формы. – Ограничение формы на поверхность. – Интегрирование форм по кривой. – Полный и неполный дифференциал. – Симплектические и контактные формы. – Теорема Дарбу.

Принцип максимума энтропии сводит задачу о нахождении равновесных значений термодинамических параметров к стандартной математической задаче на максимум функции. Согласно известной теореме математического анализа максимум непрерывно дифференцируемой функции $F(X)$ может достигаться либо на границе области определения функции, либо в точках экстремума. Последние определяются условием обращения в нуль дифференциала функции

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial X^i} \right) dX^i = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial F}{\partial X^i} = 0.$$

С общей точки зрения дифференциал функции представляет собой некоторое алгебраическое выражение от независимых переменных X^i и их дифференциалов dX^i ; при этом все коэффициенты при дифференциалах даются частными производными одной функции F , а сами дифференциалы входят в это выражение линейным образом. Дифференциал функции является очень специальным примером дифференциальных выражений, известных в математике как внешние дифференциальные формы. Последние, как мы увидим, и составляют основу математического аппарата термодинамики. Впрочем, в полном объеме исчисление внешних дифференциальных форм нам не понадобится, и для экономии времени мы ограничимся рассмотрением только линейных дифференциальных форм (или, как говорят в математике, 1-форм).

По определению *линейной дифференциальной формой* (или просто, формой) называется произвольная линейная комбинация

$$A = \sum_{i=1}^n A_i(X) dX^i = A_1(X) dX^1 + A_2(X) dX^2 + \cdots + A_n(X) dX^n$$

дифференциалов независимых переменных X^i с функциональными коэффициентами $A_i(X)$. Эти коэффициенты называются *компонентами* формы A . Таким образом, каждая линейная дифференциальная форма A полностью определяется набором своих компонент $\{A_i(X)\}$. Линейные дифференциальные формы допускают важную геометрическую интерпретацию, а именно: если думать о переменных X^i как о координатах в некотором n -мерном пространстве, то компоненты линейной формы $\{A_i(X)\}$ определяют ковариантный тензор первого ранга в этом пространстве. Для проверки этого утверждения необходимо лишь убедиться, что при замене координат компоненты формы преобразуются по тензорному закону. Рассмотрим исходные координаты

X^i как функции новых координат $X^{i'}$, т. е. $X^i = X^i(X')$. Тогда по определению дифференциала функции можем написать

$$A = \sum_{i=1}^n A_i(X(X')) dX^i(X') = \sum_{i=1}^n A_i(X(X')) \frac{\partial X^i}{\partial X^{i'}} dX^{i'} = \sum_{i=1}^n A_{i'}(X') dX^{i'}.$$

Коэффициенты при дифференциалах $dX^{i'}$ дают компоненты формы A в новой системе координат⁴:

$$A_{i'}(X') = A_i(X(X')) \frac{\partial X^i}{\partial X^{i'}}.$$

Это и есть закон преобразования компонент ковариантного тензора первого ранга при замене координат. Говорят, что линейная форма равна нулю ($A = 0$), если равны нулю все ее компоненты. Ввиду невырожденности матрицы Якоби ($\partial X^i / \partial X^{i'}$), свойство формы быть или не быть нулевой, очевидно, не зависит от выбора системы координат.

Пусть теперь в нашем n -мерном пространстве с координатами $\{X^i\}$ задана некоторая m -мерная поверхность Σ . В параметрическом представлении каждая такая поверхность определяется заданием n функций от m переменных:

$$X^i = X^i(y^1, y^2, \dots, y^m), \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Параметры $\{y^a\}$ могут пониматься как (криволинейные) координаты точек на поверхности Σ . Тот факт, что поверхность является гладкой и имеет m измерений, выражается требованием максимальности ранга матрицы частных производных:

$$(17) \quad \text{rank} \left(\frac{\partial X^i}{\partial y^a} \right) = m.$$

Оказывается, что каждая линейная дифференциальная форма $A = A_i(X) dX^i$ определяет некоторую линейную дифференциальную форму на поверхности Σ . Эта форма называется *ограничением формы A на поверхность Σ* и обозначается $A|_{\Sigma}$. Определение операции ограничения следующее:

$$A|_{\Sigma} = A_i(X(y)) dX^i(y) = A_i(X(y)) \frac{\partial X^i}{\partial y^a} dy^a.$$

Общее же выражение для линейной дифференциальной формы на поверхности Σ с координатами $\{y^a\}$ имеет вид

$$B = B_a(y) dy^a.$$

⁴Здесь и далее мы принимаем эйнштейновское соглашение о суммировании по повторяющимся индексам.

Сравнивая два последних выражения, мы заключаем, что компоненты ограниченной формы $B = A|_{\Sigma}$ даются выражениями

$$(18) \quad B_a(y) = A_i(X(y)) \frac{\partial X^i}{\partial y^a}.$$

Заметим, что ввиду прямоугольности матрицы $(\partial X^i / \partial y^a)$ в результате ограничения ненулевой формы A может получиться нулевая форма $B = 0$.

Частным случаем операции ограничения является ограничение формы на кривую. Если $\{X^i(t)\}$ – параметрическое представление кривой Γ , то ограничение формы A на Γ имеет вид

$$A|_{\Gamma} = A_i(X(t)) \dot{X}^i(t) dt = B(t) dt,$$

где точкой обозначена производная по параметру t . Таким образом, форма $A|_{\Gamma}$ определяется единственной своей компонентой $B(t)$. Эту компоненту можно проинтегрировать как функцию от t по некоторому интервалу $[t_1, t_2]$. Определенный интеграл

$$I = \int_{t_1}^{t_2} B(t) dt$$

называется интегралом линейной формы A вдоль кривой Γ . Для него обычно используется обозначение

$$I = \int_{\Gamma} A,$$

при этом подразумевается, что стоящая под знаком интеграла форма A ограничивается на кривую Γ , после чего вычисляется обычный однократный интеграл. Границы изменения параметра $t \in [t_1, t_2]$ задают координаты начальной и конечной точек кривой Γ . Поэтому можно сказать, что при возрастании параметра от t_1 до t_2 кривая Γ идет из начальной точки $X_1 = \{X^i(t_1)\}$ в конечную точку $X_2 = \{X^i(t_2)\}$ (в записи – $\Gamma = \Gamma(X_1, X_2)$). Изменение направления движения на обратное меняет местами пределы интегрирования по t и, как следствие, знак интеграла:

$$\int_{\Gamma(X_1, X_2)} A = - \int_{\Gamma(X_2, X_1)} A.$$

Заметим, что в общем случае значение интеграла I зависит как от вида формы A , так и от кривой Γ , соединяющей точки X_1 и X_2 .

На множестве линейных дифференциальных форм определены две естественные алгебраические операции, а именно сложение форм и умножение формы на функцию. По определению суммой двух форм A и B называется форма

$$C = A + B = A_i dX^i + B_i dX^i = (A_i + B_i) dX^i = C_i dX^i$$

с компонентами $C_i = A_i + B_i$. Произведением функции F и формы A называется форма

$$B = FA = (FA_i)dX^i = B_idX^i$$

с компонентами $B_i = FA_i$. Очевидно, что операции сложения и умножения связаны обычным законом дистрибутивности $F(A + B) = FA + FB$. Это позволяет говорить о множестве линейных дифференциальных форм как о векторном пространстве.

Важный класс линейных дифференциальных форм составляют дифференциалы функций. Если $F(X)$ – дифференцируемая функция, то ее дифференциалом называется линейная форма вида

$$(19) \quad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial X^i} \right) dX^i.$$

Простая проверка показывает, что компоненты формы $F_i = \partial F / \partial X^i$ преобразуются по тензорному закону при замене координат. Формы вида (19) называются *полными дифференциалами*. Например, полными дифференциалами являются дифференциалы координатных функций dX^i . Эти формы составляют базис в векторном пространстве линейных дифференциальных форм, так как произвольная форма A является линейной комбинацией $A = A_i(X)dX^i$ базисных дифференциалов с функциональными коэффициентами. Отсюда следует, что размерность векторного пространства линейных дифференциальных форм равна n .

Зададимся вопросом: когда линейная дифференциальная форма является полным дифференциалом? Прежде всего заметим, что ввиду перестановочности смешанных частных производных для компонент формы $dF = F_idX^i$ выполняются следующие дифференциальные соотношения:

$$\frac{\partial F_i}{\partial X^j} = \frac{\partial^2 F}{\partial X^i \partial X^j} = \frac{\partial F_j}{\partial X^i}.$$

Иначе говоря, уравнения

$$(20) \quad \frac{\partial A_i}{\partial X^j} - \frac{\partial A_j}{\partial X^i} = 0$$

представляют собой необходимое условие того, что форма A является дифференциалом некоторой функции F . Оказывается, что это условие является также и достаточным. В матанализе доказывается, что при выполнении уравнений (20) интеграл

$$(21) \quad F(X) = \int_{\Gamma(X_0, X)} A$$

не зависит от выбора кривой Γ , соединяющей точки X_0 и X . Следовательно, при заданной форме A и начальной точке X_0 этот интеграл определяет некоторую функцию конечной точки $F(X)$. Мы не будем воспроизводить здесь полное доказательство этого

утверждения. Вместо этого мы проинтегрируем форму A по некоторому конкретному пути и покажем, что дифференциал возникающей функции $F(X)$ в точности совпадает с формой A . Для упрощения выкладок выберем в качестве точки X_0 начало координат. Рассмотрим прямую, проходящую при $t = 0$ через $X_0 = 0$, а при $t = 1$ – через X . Очевидно, что эта прямая задается уравнением $X^i(t) = tX^i$. Интеграл (21) принимает тогда вид

$$(22) \quad F(X) = \int_0^1 A_i(X(t)) \dot{X}^i(t) dt = \int_0^1 A_i(tX^j) X^i dt.$$

Вычислим дифференциал функции F . Имеем

$$\frac{\partial F}{\partial X^k} = \int_0^1 \left(A_k(tX^j) + tX^i \frac{\partial A_i}{\partial X^k}(tX^j) \right) dt = \int_0^1 \left(A_k(tX^j) + tX^i \frac{\partial A_k}{\partial X^i}(tX^j) \right) dt.$$

Здесь мы воспользовались уравнением (20). Последний интеграл может быть вычислен явно. Имеем

$$\int_0^1 \left(A_k(tX^j) + tX^i \frac{\partial A_k}{\partial X^i}(tX^j) \right) dt = \int_0^1 dt \frac{d}{dt} \left(tA_k(tX^j) \right) = tA_k(tX^j)|_0^1 = A_k(X)$$

и, следовательно, $A_i = \partial F / \partial X^i$. Утверждение доказано.

Заметим, что если функция $F(X)$ интерпретируется как потенциальная энергия механической системы с обобщенными координатами X^i , то компоненты ее дифференциала dF могут пониматься как координаты вектора обобщенной силы. Уравнение (20) представляет тогда критерий потенциальности вектора обобщенной силы $A = \{A_i\}$, а интеграл (21) имеет смысл работы, произведенной силой вдоль пути Γ . Для потенциальных сил величина работы является функцией только начальной и конечной точек и не зависит от выбора пути, соединяющего эти точки.

Для формы $A = A_i dX^i$ рассмотрим матрицу

$$(23) \quad A_{ij} = \frac{\partial A_i}{\partial X^j} - \frac{\partial A_j}{\partial X^i},$$

составленную из частных производных ее компонент. Из определения следует, что матрица (A_{ij}) антисимметрична: $A_{ij} = -A_{ji}$. Как мы уже знаем, эта матрица равна тождественно нулю тогда и только тогда, когда форма A является полным дифференциалом. Интересно рассмотреть и другой предельный случай, когда у матрицы (A_{ij}) имеется «достаточно много» элементов, отличных от нуля. Последнее свойство формулируется в виде условия невырожденности формы A , и вид этого условия различается для четного и нечетного числа измерений. Рассмотрим сначала случай четномерного пространства, т. е. будем считать, что $n = 2m$. Тогда линейная дифференциальная форма A называется *невырожденной*, если в каждой точке X невырождена ее матрица

(A_{ij}) , иначе говоря, $\det(A_{ij}) \neq 0$. Заметим, что последнее условие не годится для характеристики форм в нечетномерных пространствах, поскольку любая нечетномерная антисимметричная матрица заведомо вырождена. Поэтому в случае нечетного числа измерений $n = 2m + 1$ используется другое условие невырожденности. Для его формулировки введем $2(m + 1) \times 2(m + 1)$ -матрицу $\tilde{A}$, которая получается из (A_{ij}) путем приписывания строки и столбца, составленных из компонент формы A :

$$(24) \quad \tilde{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1n} & A_1 \\ \vdots & & \vdots & \vdots \\ A_{n1} & \cdots & A_{nn} & A_n \\ -A_1 & \cdots & -A_n & 0 \end{pmatrix}.$$

Как и матрица A , матрица $\tilde{A}$ антисимметрична, но имеет четную размерность. Условие невырожденности формы A в нечетномерном пространстве формулируется теперь как невырожденность матрицы $\tilde{A}$, т. е. $\det \tilde{A} \neq 0$. Для невырожденных линейных форм имеет место следующая теорема.

Теорема Дарбу. Пусть $A = A_i dX^i$ – невырожденная форма в четномерном пространстве. Тогда в каждой достаточно малой области этого пространства можно выбрать такие координаты $X' = (Q^1, Q^2, \dots, Q^m, P_1, P_2, \dots, P_m)$, что в этих координатах форма A примет вид

$$A = P_1 dQ^1 + P_2 dQ^2 + \cdots + P_m dQ^m.$$

Такой вид формы и такие координаты называются каноническими. Аналогично в случае нечетномерного пространства существуют такие канонические координаты $X' = (Q^0, Q^1, \dots, Q^m, P_1, \dots, P_m)$, в которых невырожденная форма A принимает канонический вид

$$(25) \quad A = -dQ^0 + P_1 dQ^1 + P_2 dQ^2 + \cdots + P_m dQ^m.$$

Невырожденные формы в четномерных пространствах называются *симплектическими*, а в нечетномерных – *контактными*. Симплектические формы играют важную роль в классической механике, поскольку матрица, обратная к (A_{ij}) , определяет скобки Пуассона координат на фазовом пространстве системы. Напротив, для классической термодинамики первоочередной интерес представляют контактные формы.

УПРАЖНЕНИЯ

4.1. Покажите, что все антисимметричные матрицы нечетного размера имеют нулевой определитель.

4.2. Покажите, что компоненты матрицы (23) образуют антисимметричный ковариантный тензор второго ранга.

Указание. Введите в рассмотрение некоторую симметричную связность и замените частные производные на ковариантные.

4.3. Покажите, что свойство матрицы (24) быть невырожденной не зависит от выбора системы координат.

4.4. Какие из следующих форм являются полными дифференциалами:

$$\alpha = xdy - ydx, \quad \beta = y^2dx + 2yxdy, \quad \gamma = xdy + ydz + zdx, \quad \delta = \frac{xdy - ydx}{x^2 + y^2}?$$

4.5. Постройте ограничение форм α и δ из предыдущей задачи на окружность

$$x^2 + y^2 = r^2$$

радиуса r и проинтегрируйте по этой окружности. Корректно ли считать форму δ полным дифференциалом?

4.6. Является ли форма

$$dz + 2(x - x^2 - x^4)dx + (2y + x + x^3)dy$$

невырожденной?

4.7. Найдите канонические координаты Дарбу для контактной формы

$$e^z dz - y^3 dx + x dy.$$

Однозначно ли определена такая система координат?

4.8. Пусть дана дифференцируемая функция $A(X, Y)$ и точная дифференциальная форма dA в плоскости $X - Y$. Покажите, что для каждой интегральной кривой $Y(X)$ формы dA имеет место соотношение

$$\frac{dY}{dX} = -\frac{\partial A / \partial X}{\partial A / \partial Y}.$$

Лекция 5

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ТЕРМОДИНАМИКИ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

Задача Пфаффа. – Поверхности Лежандра. – Производящие функции. – Преобразование Лежандра.

Обсуждая операцию ограничения формы на поверхность, мы уже отмечали, что результатом ограничения может оказаться нулевая форма. По определению поверхность Σ называется *интегральной поверхностью формы* A , если $A|_{\Sigma} = 0$. Рассмотрим это условие более подробно. Пусть параметрическое представление поверхности Σ имеет вид $X^i = X^i(y^1, \dots, y^m)$, где $\{y^a\}$ – координаты поверхности. Тогда компоненты ограниченной формы даются выражениями (18), а условие обращения их в нуль принимает вид m дифференциальных уравнений в частных производных

$$(26) \quad A_i(X(y)) \frac{\partial X^i}{\partial y^a} = 0, \quad a = 1, 2, \dots, m,$$

на n неизвестных функций $X^i(y^1, \dots, y^m)$. Задача нахождения интегральных поверхностей для заданной линейной дифференциальной формы известна в математике как *проблема Пфаффа*. Как мы видим, эта проблема эквивалентна интегрированию некоторой системы дифференциальных уравнений в частных производных⁵.

Наибольший интерес представляют интегральные поверхности максимальной размерности. Очевидно, что если исходная форма A ненулевая, то размерность ее интегральных поверхностей не может превышать $n - 1$.

Пусть, например, форма A является полным дифференциалом, т. е. $A = dF$ для некоторой функции $F(X)$. Тогда для каждой константы C уравнение

$$F(X) = C$$

определяет некоторую $(n - 1)$ -мерную поверхность. Оказывается, что эта поверхность является интегральной для формы $A = dF$. Действительно, если $X^i = X^i(y)$ – параметрическое представление поверхности, то

$$F(X(y)) = C \quad \forall y.$$

Поэтому вычисляя полный дифференциал по переменным $\{y^a\}$ от обеих частей этого выражения, получим

$$dF(X(y)) = \frac{\partial F}{\partial X^i} \frac{\partial X^i}{\partial y^a} dy^a = 0.$$

Остается заметить, что правая часть равенства есть в точности форма $A|_{\Sigma}$.

⁵Верно и обратное – задача интегрирования любой системы дифференциальных уравнений эквивалентна некоторой проблеме Пфаффа.

Итак, в случае полного дифференциала dF все пространство переменных X^i расщепляется на интегральные гиперповерхности постоянных значений функции F . Для контактных форм имеет место следующее утверждение.

Теорема. *Для любой контактной формы в $(2m + 1)$ -мерном пространстве максимальная размерность интегрального многообразия равна m .*

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО. Прежде всего покажем, как можно строить интегральные поверхности размерности m . Ввиду теоремы Дарбу будем считать, что контактная форма имеет канонический вид (25). Пусть $\{y^a\}$ – координаты интересующей нас m -мерной поверхности Лежандра Σ . Для построения ее параметрического представления выберем произвольную функцию $Q^0(y^1, \dots, y^m)$ и положим

$$Q^a(y) = y^a, \quad P_a(y) = \frac{\partial Q^0}{\partial y^a}, \quad a = 1, \dots, m.$$

Легко видеть, что ограничение формы (25) на Σ равно тождественно нулю. Проверка рангового условия (17) также показывает, что данные уравнения определяют гладкую m -мерную поверхность.

Покажем теперь, что контактная форма (25) не допускает интегральных поверхностей размерности $m + 1$. Доказательство проведем от противного. Пусть Σ – такая поверхность. Будем считать, что эта поверхность взаимнооднозначно проектируется на $(m + 1)$ -мерное подпространство с координатами $\{Q^a, P_1\}$, иначе говоря, будем считать, что задание этих координат однозначно фиксирует точку поверхности Σ . Это дает следующее параметрическое представление поверхности:

$$P_1 = y^0, \quad Q^a = y^a, \quad a = 1, \dots, m, \quad P_b = P_b(y), \quad b = 2, \dots, m,$$

где $y^0, y^1, \dots, y^m$ – координаты на Σ , а $P_b(y)$ – некоторые функции от y . Подстановка этих выражений в (26) приводит к следующим уравнениям:

$$\frac{\partial Q^0}{\partial y^0} = 0, \quad y_0 = \frac{\partial Q^0}{\partial y^1}, \quad P_b = \frac{\partial Q^0}{\partial y^b}, \quad b = 2, \dots, m.$$

Последние $m - 1$ уравнений определяют функции $P_b(y)$ через производные $Q^0(y)$. Однако первые два уравнения оказываются несовместными: дифференцируя второе уравнение по y^0 и используя первое, приходим к противоречивому равенству $1 = 0$.

Отсутствие $(m + 1)$ -мерных интегральных поверхностей означает и отсутствие поверхностей более высоких размерностей (почему?).

Интегральные поверхности контактных форм максимальной размерности называются *поверхностями Лежандра*.

Использованный в доказательстве прием построения m -мерной поверхности Лежандра является на самом деле универсальным в том смысле, что таким образом может быть описана (почти) любая поверхность Лежандра. Допустим, что поверхность Лежандра Σ однозначно проектируется на координатное пространство $Q^1, \dots, Q^m$ и, следовательно, можно выбрать эти координаты в качестве m независимых координат на поверхности Σ . Задавшись теперь произвольной функцией

$$(27) \quad Q^0 = Q^0(Q^1, \dots, Q^m)$$

и подставив ее в уравнение $A|_{\Sigma} = 0$, получим параметризацию для оставшихся координат P_a :

$$(28) \quad P_a = \frac{\partial Q^0}{\partial Q^a}, \quad a = 1, \dots, m.$$

Взятые вместе уравнения (27) и (28) выделяют m -мерную поверхность в $(2m + 1)$ -мерном пространстве. Параметрическое представление этой поверхности получается, если положить $Q^a = y^a$, $a = 1, \dots, m$. Замечательно, что полная система уравнений (27) и (28) для поверхности Лежандра может быть получена путем дифференцирования одной-единственной функции $Q^0(Q^1, \dots, Q^m)$. Эта функция называется *производящей функцией* поверхности Лежандра Σ .

Выше мы предполагали, что поверхность Лежандра однозначно проектируется на координатное пространство $Q^1, \dots, Q^m$, но в общем случае это условие может и нарушаться. Для таких поверхностей Σ в качестве координат следует выбрать какой-нибудь другой поднабор из m координат Q и P . Перенумеровав при необходимости канонические координаты Q и P , будем считать, что точки поверхности однозначно параметризуются m координатами $P_1, \dots, P_l$ и $Q^{l+1}, \dots, Q^m$. (Обратите внимание, что среди выбранных координат нет сопряженных пар.) Используя правило Лейбница для дифференциала произведения двух функций, перепишем форму A в виде

$$A = -dQ^0 + \sum_{a=1}^m P_a dQ^a = -d\left(Q^0 - \sum_{a=1}^l P_a Q^a\right) - \sum_{a=1}^l Q^a dP_a + \sum_{b=l+1}^m P_b dQ^b.$$

Как видно, эта форма принимает исходный канонический вид

$$A = -d\tilde{Q}^0 + \sum_{a=1}^m \tilde{P}_a d\tilde{Q}^a,$$

если сделать замену переменных

$$(29) \quad \tilde{Q}^0 = Q^0 - \sum_{a=1}^l P_a Q^a,$$

$$\begin{aligned}\tilde{Q}^a &= P_a, & \tilde{P}_a &= -Q^a, & a &= 1, \dots, l, \\ \tilde{Q}^b &= Q^b, & \tilde{P}_b &= P_b, & b &= l+1, \dots, m.\end{aligned}$$

Это, в частности, означает, что функция $\tilde{Q}^0(\tilde{Q}^1, \dots, \tilde{Q}^m)$ является производящей для поверхности Лежандра Σ . Согласно формулам замены (29) в терминах исходных переменных Q и P эта функция выглядит так:

$$\begin{aligned}\tilde{Q}^0(\tilde{Q}^1, \dots, \tilde{Q}^m) &= \tilde{Q}^0(P_1, \dots, P_l, Q^{l+1}, \dots, Q^m) = \\ &= Q^0(Q^1, \dots, Q^l, Q^{l+1}, \dots, Q^m) - \sum_{a=1}^l P_a Q^a;\end{aligned}$$

при этом предполагается, что координаты $Q^1, \dots, Q^l$ выражаются через $P_1, \dots, P_l$ и $Q^{l+1}, \dots, Q^m$ из части уравнений для поверхности Σ :

$$(30) \quad P_a = \frac{\partial Q^0}{\partial Q^a}, \quad a = 1, \dots, l.$$

Для того чтобы такое выражение было возможным, достаточно потребовать выполнения условия

$$\det \left(\frac{\partial^2 Q^0}{\partial Q^b \partial Q^c} \right)_{b,c \leq l} \neq 0.$$

Формулы замены переменных (29) и (30) называются *преобразованием Лежандра* от переменных $Q^1, \dots, Q^l$ к переменным $P_1, \dots, P_l$. Соответственно, функция

$$\tilde{Q}^0(P_1, \dots, P_l, Q^{l+1}, \dots, Q^m)$$

называется преобразованием Лежандра функции

$$Q^0(Q^1, \dots, Q^l, Q^{l+1}, \dots, Q^m)$$

по переменным $Q^1, \dots, Q^l$.

В приведенных выше рассуждениях принципиально важно, что новые независимые переменные не содержат пар сопряженных координат. В общем случае поверхность можно проектировать на любое m -мерное координатное подпространство (лишь бы проекция была однозначной) и параметризовать соответствующими переменными, скажем, $X^1, \dots, X^m$. Однако при нарушении упомянутого выше условия возникающие уравнения поверхности

$$X^a = X^a(X^1, \dots, X^m), \quad a = m+1, \dots, 2m+1,$$

уже не будут допускать представления в терминах производящей функции.

Преобразования Лежандра являются частным случаем так называемых канонических преобразований. По определению *каноническим преобразованием* называется

любая замена координат, сохраняющая вид контактной формы. Для контактной формы в канонической форме Дарбу это означает, что

$$-dQ^0 + \sum_{a=1}^m P_a dQ^a = -d\tilde{Q}^0 + \sum_{a=1}^m \tilde{P}_a d\tilde{Q}^a,$$

$$\tilde{Q} = \tilde{Q}(Q, P), \quad \tilde{P} = \tilde{P}(Q, P).$$

Замечательным свойством канонических преобразований является то, что они переводят поверхности Лежандра в поверхности Лежандра, а производящие функции этих поверхностей – в производящие функции.

Среди всевозможных канонических преобразований класс преобразований Лежандра выделяется некоторыми специальными свойствами, которые мы сейчас и обсудим. Для этого наряду с функцией $\tilde{F} = \tilde{F}(P_1, \dots, P_m)$, являющейся преобразованием Лежандра функции $F(Q^1, \dots, Q^m)$, удобно ввести функцию $\bar{F}(P) = -\tilde{F}(P)$, которую также будем называть преобразованием Лежандра функции $F(Q)$. Тогда

$$(31) \quad \bar{F}(P) = P_a Q^a - F(Q),$$

где переменные Q предполагаются выраженными через P из соотношений

$$(32) \quad P_a = \frac{\partial F}{\partial Q^a}.$$

Вычисляя частные производные $\bar{F}(P)$, находим

$$(33) \quad \frac{\partial \bar{F}}{\partial P_b} = Q^b + P_a \frac{\partial Q^a}{\partial P_b} - \frac{\partial F}{\partial Q^a} \frac{\partial Q^a}{\partial P_b} = Q^b + \left(P_a - \frac{\partial F}{\partial Q^a} \right) \frac{\partial Q^a}{\partial P_b} = Q^b.$$

Заметим, что уравнения (32) и (33) эквивалентны друг другу в том смысле, что устанавливают одни и те же соотношения между переменными P и Q . Перепишав уравнения (31) в виде

$$(34) \quad F(Q) = P_a Q^a - \bar{F}(P)$$

и дополнив их соотношениями (33), мы видим, что функция $F(Q)$ есть преобразование Лежандра функции $\bar{F}(P)$. Таким образом, мы доказали, что преобразование Лежандра *инволютивно*, т. е., будучи примененным дважды, дает исходную функцию $F(Q)$.

Второе важное свойство преобразования Лежандра – это то, что оно переводит выпуклые функции в выпуклые (соответственно, вогнутые в вогнутые). Напомним, что функция $F(X)$ называется выпуклой, если все собственные значения ее матрицы вторых производных положительны. Пусть теперь $\bar{F}(P)$ – ее преобразование Лежандра.

Найдем связь между вторыми частными производными обеих функций. Дифференцируя равенство (32) по Q , а равенство (33) по P , получим

$$\frac{\partial^2 F}{\partial Q^a \partial Q^b} = \frac{\partial P_a}{\partial Q_b}, \quad \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial P_a \partial P_b} = \frac{\partial Q^b}{\partial P_a}.$$

Поскольку

$$\frac{\partial P_a}{\partial Q_b} \frac{\partial Q^b}{\partial P_c} = \frac{\partial P_a}{\partial P_c} = \delta_c^a,$$

мы заключаем, что интересующие нас матрицы вторых частных производных обратны друг другу:

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial P_a \partial P_b} \right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial Q^a \partial Q^b} \right)^{-1}.$$

Отсюда следует взаимнообратность собственных значений матриц, и значит, функции F и $\bar{F}$ одновременно либо обладают свойством выпуклости (вогнутости), либо нет. Соответственно, функция $\tilde{F} = -\bar{F}$ будет вогнутой, если F была выпуклой, и наоборот.

Наконец, третье полезное свойство преобразования Лежандра связано с производными по параметрам исходной и преобразованной функций. Допустим, что функция $F(X, Y)$ зависит от двух групп переменных X и Y , и пусть $\tilde{F}(P, Y)$ – преобразование Лежандра функции F по переменным $\{X^i\}$. Переменные $\{Y^a\}$ играют, таким образом, роль пассивных параметров. По определению преобразования Лежандра

$$(35) \quad \tilde{F}(P, Y) = F(X, Y) - P_i X^i,$$

где переменные X выражаются через P и Y с помощью уравнений $P_i = \partial F / \partial X^i$. Продифференцировав (35) по Y , получим

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial Y^a} = \frac{\partial F}{\partial X^i} \frac{\partial X^i}{\partial Y^a} + \frac{\partial F}{\partial Y^a} - P_i \frac{\partial X^i}{\partial Y^a} = \left(\frac{\partial F}{\partial X^i} - P_i \right) \frac{\partial X^i}{\partial Y^a} + \frac{\partial F}{\partial Y^a} = \frac{\partial F}{\partial Y^a}.$$

Мы видим, что первые (а следовательно, и все высшие) производные по параметрам Y от функции F и ее преобразования Лежандра $\tilde{F}$ совпадают. В частности, если функция F была выпуклой (вогнутой) по переменным Y , то таковой будет и функция $\tilde{F}$.

УПРАЖНЕНИЯ

5.1. Проверьте, что кривая

$$z = \frac{1}{2} \sin^2 t, \quad x = \cos t, \quad y = \cos t$$

является интегральной для формы $dz + xdy$.

5.2. Постройте ограничение формы $ydx - xdy + qdp - 2pdq$ на двумерную поверхность

$$x = u^3, \quad y = v^2, \quad p = uv^2, \quad q = u^2.$$

5.3. Пусть $F(X) = \frac{1}{2}A_{ij}X^iX^j$ – невырожденная квадратичная форма. Покажите, что ее преобразование Лежандра есть снова квадратичная форма $\bar{F}(P) = \frac{1}{2}B^{ij}P_iP_j$, причем $B = A^{-1}$.

5.4. Пусть матрица A из предыдущей задачи зависит от параметра Y . Прямой проверкой покажите, что для всех X и P , удовлетворяющих уравнениям $P_i = A_{ij}(Y)X^j$, имеет место тождество

$$\frac{\partial F}{\partial Y} = \frac{\partial \bar{F}}{\partial Y}.$$

5.5. Пусть $F(X_1, \dots, X_n)$ – однородная функция степени один. Покажите, что ее преобразование Лежандра $\tilde{F}$ равно нулю.

5.6. Для канонической контактной формы в 5-мерном пространстве с координатами $(Q^0, Q^1, Q^2, P_1, P_2)$ поверхность Лежандра Σ задается уравнениями

$$P_1^2 + P_2^2 - 2Q^0 = 0, \quad P_1 - Q^1 = 0, \quad P_2 - Q^2 = 0.$$

Придумайте параметрическое представление поверхности Σ и постройте производящие функции $Q^0(Q^1, Q^2)$, $\tilde{Q}^0(P_1, Q^2)$, $\tilde{Q}^0(Q^1, P_2)$ и $\tilde{Q}^0(P_1, P_2)$.

5.7. Покажите, что форма $\cos z dz + 2xy dx + x^2 dy + e^z p dq$ является вырожденной.

Указание. Проверьте, что она имеет следующее семейство трехмерных интегральных поверхностей:

$$\sin z + yx^2 = c_1, \quad q = c_2.$$

5.8. Уравнения состояния некоторой термодинамической системы имеют вид

$$U = \frac{1}{2}PV, \quad T^2 = \frac{AU^{3/2}}{VN^{1/2}},$$

где $A = \text{const} > 0$. Определите фундаментальное соотношение с точностью до произвольной константы.

5.9. Уравнения состояния некоторой системы имеют вид

$$U = PV, \quad P = BT^2,$$

где $B = \text{const} > 0$. Определите фундаментальное соотношение системы с точностью до константы.

Лекция 6

ТЕРМОДИНАМИКА В ФАЗОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Фазовое пространство термодинамической системы. – Линейные дифференциальные формы теплоты и работы. – Термодинамические потенциалы. – Принцип минимума энергии.

Прежде чем переходить к термодинамической интерпретации рассмотренной выше контактной геометрии, введем еще одно полезное понятие, связанное с контактными формами, а именно: мы скажем, что две контактные формы A и B эквивалентны, если они отличаются друг от друга умножением на нигде не обращающуюся в нуль функцию F , т. е. $A = FB$. Легко видеть, что эквивалентные контактные формы обладают одинаковыми поверхностями Лежандра:

$$A|_{\Sigma} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad B|_{\Sigma} = 0.$$

Верно и обратное: если все поверхности Лежандра двух контактных форм совпадают, то эти формы эквивалентны в указанном выше смысле.

Теперь рассмотрим термодинамическую систему в энергетическом представлении. Такая система полностью определяется фундаментальным соотношением

$$(36) \quad U = U(S, V, X).$$

Здесь через $X = \{X^a\}$ обозначены все отличные от энтропии и объема независимые экстенсивные величины, характеризующие состояние термодинамической системы. Таким образом, переменные S, V, X выступают в качестве координат в конфигурационном пространстве системы, а канонически сопряженные им интенсивные величины определяются уравнениями состояния

$$(37) \quad T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad P = -\frac{\partial U}{\partial V}, \quad P_a = \frac{\partial U}{\partial X^a}.$$

Величины T и P имеют смысл температуры и давления. Будем интерпретировать всю совокупность экстенсивных и интенсивных термодинамических параметров

$$(38) \quad U, S, V, X^a, T, P, P_a$$

как набор координат в некотором многомерном пространстве. Это пространство называется *расширенным фазовым пространством* термодинамической системы. Прилагательное «расширенное» относится к координате U , которая не имеет сопряженной переменной и может быть в принципе исключена из рассмотрения с помощью фундаментального соотношения (36). Остающиеся тогда пары сопряженных координат определяют *фазовое пространство* системы. Очевидно, что размерность фазового

пространства равна удвоенной размерности конфигурационного. В введенном таким образом расширенном фазовом пространстве рассмотрим дифференциальную форму

$$(39) \quad G = -dU + TdS - PdV + P_a dX^a.$$

Эта форма имеет почти канонический вид и называется *фундаментальной формой Гиббса*. Для дальнейшей физической интерпретации удобно разбить G на сумму трех слагаемых. Первое слагаемое – это дифференциал энергии $-dU$ с обратным знаком, второе слагаемое

$$\delta Q = TdS$$

называется *дифференциальной формой теплоты* и, наконец, третье слагаемое

$$\delta A = PdV - P_a dX^a$$

называется (обобщенной) *дифференциальной формой работы*. В итоге

$$G = -dU + \delta Q - \delta A.$$

В этих выражениях символ δ следует понимать как часть обозначений дифференциальных форм теплоты и работы и не путать с дифференциалом d . Выбор таких обозначений диктуется желанием подчеркнуть, что величины δQ и δA являются бесконечно малыми того же порядка⁶, что и dU , dS , dV , dX .

С геометрической точки зрения функция энергии $U(S, V, X)$ является производящей функцией для некоторой поверхности Лежандра Σ в расширенном фазовом пространстве термодинамической системы. Эта поверхность задается фундаментальным соотношением (36) вместе с уравнениями состояния (37).

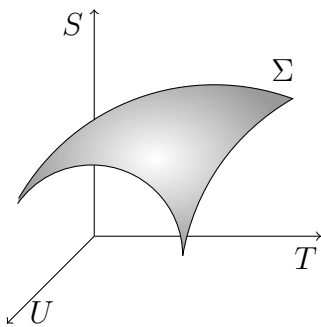


Рис. 3

Верно и обратное – любая поверхность Лежандра, допускающая однозначное проектирование на пространство координат (38), определяет некоторое фундаментальное соотношение. Иначе говоря, каждая термодинамическая система однозначно определяется заданием некоторой поверхности Лежандра Σ в расширенном фазовом пространстве системы (рис. 3). Мы будем говорить об этой конкретной поверхности Σ , связанной с термодинамической системой, как о *поверхности Гиббса*. Каждая точка поверхности Гиббса соответствует некоторому состоянию системы, а ее координаты (38) задают значение термодинамических параметров в этом состоянии.

⁶Согласно этой логике фундаментальную форму Гиббса (39) следовало бы обозначить δG , но это противоречит традиции.

Уравнение $G|_{\Sigma} = 0$ является не чем иным, как геометрической формулировкой *первого начала термодинамики*:

$$(40) \quad dU = \delta Q - \delta A \quad \text{на } \Sigma.$$

В своей аналитической форме первое начало термодинамики выражает закон сохранения и превращения энергии для термодинамических систем: изменение внутренней энергии системы может происходить либо в результате совершения системой механической работы $\delta A > 0$, либо за счет передачи системе некоторого количества тепла $\delta Q > 0$. (В случае $\delta A < 0$ и $\delta Q < 0$ говорят о работе, совершенной над системой, и количестве тепла, отданного системой окружению.)

Еще раз подчеркнем, что, в отличие от dU , величины δQ и δA не являются полными дифференциалами. Поэтому можно говорить о количестве энергии U , заключенной в системе, но нельзя говорить о том, что система *содержит* какое-то количество теплоты Q . Другими словами, невозможно разделить внутреннюю энергию термодинамической системы U на тепловую часть и ту часть, которая возникла в результате совершения над системой некоторой работы. Теплота и работа не являются, таким образом, функциями состояния системы. Тем не менее соотношение (40) говорит нам, что такое разбиение на теплоту и работу можно провести для *изменения* внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое. При этом нужно понимать, что результат разбиения будет зависеть не только от начального и конечного состояний, но и от самого пути перехода. Наиболее наглядно зависимость от пути проявляется для циклических процессов. Термодинамический процесс называется *циклическим*, если начальное и конечное состояния системы совпадают. Ясно, что для всякого циклического процесса полное изменение внутренней энергии равно нулю, при этом система может поглотить некоторое количество теплоты, преобразовав ее в работу, или наоборот – преобразовать работу в теплоту:

$$\oint_{\Gamma} dU = \oint_{\Gamma} \delta Q - \oint_{\Gamma} \delta A = Q - A = 0.$$

Некоторые примеры циклических процессов будут рассмотрены в дальнейшем.

Еще одно важное замечание состоит в том, что интерпретация интеграла $\int_{\Gamma} TdS$ как количества тепла Q , полученного системой в результате квазистатического процесса $\Gamma(X_0, X_1)$, справедлива только для обратимых процессов. В общем случае можно только утверждать, что $Q \leq \int_{\Gamma} TdS$. Например, всякий квазистатический процесс релаксации к термодинамическому равновесию в замкнутой системе сопровождается

увеличением энтропии и, значит, $\int_{\Gamma} T dS > 0$, но тепло при этом не поглощается. Аналогично работа A , совершаемая системой в квазистатическом процессе Γ , не превышает $\int_{\Gamma} (PdV - P_a dX^a)$, и равенство имеет место только в случае обратимых процессов. (Подробнее мы это обсудим в лекции 8.) При этом согласно закону сохранения энергии общий баланс $Q - A$ всегда равен приращению внутренней энергии $\Delta U = U(X_0) - U(X_1)$ вне зависимости от обратимости процесса Γ . Это значит, что соотношение (40) имеет универсальный характер и применимо как к обратимым, так и необратимым процессам; в последнем случае, однако, формы δQ и δA теряют свой простой смысл.

На самом деле не только энергия, но и любая другая экстенсивная величина может выступать в качестве производящей функции поверхности Гиббса. Действительно, умножив форму Гиббса (39) на обратную температуру, получим эквивалентную форму

$$G' = \frac{G}{T} = dS - \frac{1}{T}dU - \frac{P}{T}dV + \frac{P_a}{T}dX^a.$$

Заметим, что согласно нашим постулатам $T = \partial U / \partial S > 0$ и выражение для G' не имеет особенностей в своей области определения. Хотя форма G' и не имеет канонического вида Дарбу, она позволяет интерпретировать энтропийную функцию $S = S(U, V, X)$ как производящую функцию фундаментальной поверхности. Соответствующие уравнения состояния имеют вид

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial X^a} = -\frac{P_a}{T}.$$

Таким образом, преобразование эквивалентности в пространстве контактных форм позволяет легко переходить от энергетического представления к энтропийному и наоборот. Не составляет труда написать аналогичные преобразования эквивалентности для перехода в V - и X -представления, но они нам не понадобятся.

Производящие функции поверхности Гиббса принято называть *термодинамическими потенциалами*. Выше мы рассмотрели два термодинамических потенциала $U(S, V, X)$ и $S(U, V, X)$, определяющих соответственно энергетическое и энтропийное представления. Оба потенциала являются функциями экстенсивных термодинамических параметров. Интенсивные термодинамические параметры, такие как температура или давление, являются в этих представлениях вторичными, поскольку определяются как частные производные термодинамических потенциалов. В то же время с практической точки зрения именно интенсивные параметры лучше всего поддаются экспериментальному контролю и измерению. Например, термостат и термометр позволяют контролировать и измерять температуру, а насос и манометр — давление. В этой связи определенный интерес представляют термодинамические потенциалы, являющиеся

функциями как экстенсивных, так и некоторого количества интенсивных параметров. Основным способом построения таких потенциалов является уже известное нам преобразование Лежандра. Рассмотрим несколько конкретных примеров.

Используя правило Лейбница для дифференциала произведения, перепишем фундаментальную форму Гиббса (39) в следующем виде:

$$G = -d(U - TS) - SdT - PdV + P_a dX^a.$$

Это сразу же дает термодинамический потенциал

$$F(T, V, X) = U(\mathbf{S}, V, X) - T\mathbf{S}, \quad T = \frac{\partial U}{\partial S} \Rightarrow S = \mathbf{S}(T, V, X).$$

Согласно этому определению функция F есть преобразование Лежандра внутренней энергии по переменной S . Потенциал $F(T, V, X)$ называется *свободной энергией* или *энергией Гельмгольца*. Уравнения состояния в F -представлении имеют вид

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad P = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad P_a = \frac{\partial F}{\partial X^a}.$$

Совершая преобразование Лежандра потенциала U по переменной V , получаем новый термодинамический потенциал H , зависящий на этот раз от S, P, X :

$$G = -d(U + PV) + TdS + VdP + P_a dX^a, \\ H(S, P, X) = U(S, \mathbf{V}, X) + P\mathbf{V}, \quad P = -\frac{\partial U}{\partial V} \Rightarrow V = \mathbf{V}(S, P, X).$$

Этот потенциал называется *энтальпией*. Соответствующие уравнения состояния даются выражениями

$$T = \frac{\partial H}{\partial S}, \quad V = \frac{\partial H}{\partial P}, \quad P_a = \frac{\partial H}{\partial X^a}.$$

Наконец, комбинированное преобразование Лежандра функции U по переменным S и V приводит к *термодинамическому потенциалу Гиббса* Φ :

$$\Phi(T, P, X) = U(\mathbf{S}, \mathbf{V}, X) + P\mathbf{V} - T\mathbf{S}, \\ P = -\frac{\partial U}{\partial V}, \quad T = \frac{\partial U}{\partial S} \Rightarrow V = \mathbf{V}(T, P, X), \quad S = \mathbf{S}(T, P, X).$$

Уравнения состояния в Φ -представлении:

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial \Phi}{\partial P}, \quad P_a = \frac{\partial \Phi}{\partial X^a}.$$

Более подробное обсуждение всех этих потенциалов мы отложим до следующей лекции, а сейчас покажем, что принцип максимума энтропии эквивалентен принципу минимума внутренней энергии.

Фундаментальные соотношения в энергетическом и энтропийном представлениях имеют вид

$$U = U(S, X), \quad S = S(U, X),$$

где через $X = \{X^a\}$ обозначены все прочие термодинамические степени свободы. По определению имеем

$$U = U(S(U, X), X).$$

Дифференцируя последнее тождество по X^a , получим

$$(41) \quad 0 = \left. \frac{\partial S}{\partial X^a} \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{S=S(U, X)} + \left. \frac{\partial U}{\partial X^a} \right|_{S=S(U, X)}.$$

Поскольку $\partial U / \partial S > 0$, то точка X_0 будет точкой экстремума энтропийной функции при фиксированном значении $U = U_0$ тогда и только тогда, когда эта же точка X_0 будет точкой экстремума энергетической функции при фиксированном значении энтропии $S_0 = S(U_0, X_0)$.

Дифференцируя соотношение (41) еще раз по X^b и вычисляя результат в точке X_0 , получим следующее соотношение между вторыми производными в точке экстремума:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial^2 S}{\partial X^a \partial X^b} \right|_{U_0, X_0} = - \left. \frac{\partial^2 U}{\partial X^a \partial X^b} \right|_{S_0, X_0}.$$

Отсюда видно, что максимумы функции S соответствуют минимумам функции U . Это приводит к эквивалентному определению равновесного состояния замкнутой термодинамической системы как состояния, доставляющего минимум функции энергии⁷.

Выше мы уже отмечали, что, несмотря на свое первостепенное теоретическое значение, энтропия как физическая величина не поддается прямому экспериментальному определению. В этой ситуации представляется разумным заменить энтропию каким-нибудь другим термодинамическим параметром, с измерением которого не возникает особых трудностей. В качестве такого параметра естественно использовать температуру – переменную, канонически сопряженную энтропии в энергетическом представлении. Как мы знаем, при таком выборе координат поверхность Гиббса системы допускает описание на языке термодинамических потенциалов, причем соответствующий потенциал является не чем иным, как свободной энергией $F(T, X)$. Последний получается из энергетической функции $U(S, X)$ преобразованием Лежандра по переменной S . Более того, как было установлено ранее (см. лекцию 5), обе функции характеризуются

⁷Не путать энергетическую функцию с одноименным термодинамическим параметром! Последний равен константе для любой замкнутой системы.

одинаковыми частными производными по параметрам X , при условии, что их аргументы T и S удовлетворяют соотношениям Лежандра

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \Leftrightarrow S = -\frac{\partial F}{\partial T}.$$

В частности, точка X_0 , доставляющая минимум внутренней энергии U при фиксированном значении энтропии S_0 , является одновременно и точкой минимума свободной энергии при фиксированном значении температуры

$$T_0 = \frac{\partial U}{\partial S}(S_0, X_0).$$

Обратное утверждение также верно. Отсюда, между прочим, следует выпуклость свободной энергии как функции X . Таким образом, мы видим, что принцип минимума внутренней энергии эквивалентен принципу минимума свободной энергии и для нахождения равновесного значения термодинамических параметров можно пользоваться любым из трех термодинамических потенциалов $S(U, X)$, $U(S, X)$ и $F(T, X)$. При этом последний, будучи независимым от энтропии, обладает некоторым преимуществом перед первыми двумя.

УПРАЖНЕНИЯ

6.1. Найдите свободную энергию газа Ван-дер-Ваальса.

6.2. Найдите термодинамические потенциалы Гельмгольца и Гиббса для идеального газа.

6.3. Докажите формулу Гиббса – Гельмгольца

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

6.4. Напомним, что интенсивный термодинамический параметр, U -сопряженный количеству вещества N , называется химическим потенциалом и обозначается μ . Покажите, что

$$\mu = u - x^i \frac{\partial u}{\partial x^i},$$

где $u(x)$ – удельная энергетическая функция.

6.5. Вычислите химические потенциалы идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса. Выразите химический потенциал идеального газа как функцию температуры и давления.

6.6. Покажите, что интеграл от формы $A = A_i(X) dX^i$ вдоль кривой $\Gamma = \{X^i(t)\}$ не зависит от способа параметризации кривой.

Лекция 7

РАВНОВЕСИЕ НЕЗАМКНУТЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Резервуары теплоты и давления. – Равновесие при постоянной температуре и постоянном давлении. – Общий принцип минимума. – Процесс Джоуля – Томсона.

Ранее мы установили, что при фиксированной температуре равновесное значение термодинамических параметров минимизирует свободную энергию системы. Таким образом, свободная энергия оказывается весьма удобным термодинамическим потенциалом для изучения термодинамических систем и процессов при постоянной температуре. С практической точки зрения постоянство температуры достигается путем теплового взаимодействия системы с окружением, т. е. когда система может поглощать или отдавать теплоту, поддерживая таким образом свою температуру постоянной. В лабораторных условиях роль такого окружения играет термостат.

Приведенный в предыдущей лекции вывод принципа минимума для свободной энергии был довольно формальным и основывался на свойствах преобразования Лежандра. При этом оставалось не совсем понятным, как практически определять равновесное значение температуры. Сейчас мы дадим другое, более физическое обоснование этого принципа, вскрывающее заодно роль термостата.

Итак, рассмотрим термодинамическую систему, находящуюся в тепловом контакте с окружением. Будем считать, что окружение, будучи очень большой термодинамической системой, обладает фиксированной температурой и (практически) бесконечной теплоемкостью. Такие идеализированные системы обычно называют *тепловым резервуаром* или термостатом. Бесконечность теплоемкости означает, что в процессе обмена теплом с нашей системой температура резервуара практически не меняется. Очевидно, что по достижении термодинамического равновесия температура системы сравняется с температурой резервуара T_r . Для нахождения равновесного значения термодинамических параметров мы уже не можем воспользоваться принципом минимума энергии, поскольку рассматриваемая система не является замкнутой. Тем не менее принцип минимума может быть по-прежнему применен к полной системе, включающей в себя тепловой резервуар. Ввиду аддитивности энергии полная внутренняя энергия будет даваться суммой $U + U_r$, где U – энергия рассматриваемой системы, а U_r – энергия резервуара. Условие равновесия примет вид

$$(42) \quad d(U + U_r) = 0.$$

Будем считать, что система может обмениваться с тепловым резервуаром (термостатом) только теплом, так что все экстенсивные параметры резервуара, определяющие

форму работы (объем, количество вещества и т. д.), остаются постоянными и, следовательно, $\delta A_r = 0$. Единственный экстенсивный параметр резервуара, который может меняться, – это его энтропия. Последний связан с количеством переданной теплоты формулой $\delta Q_r = T_r dS_r$. Принцип максимума для энтропии полной системы $S + S_r$ дает

$$(43) \quad dS = -dS_r.$$

Это позволяет записать изменение внутренней энергии резервуара в виде

$$(44) \quad dU_r = \delta Q_r = T_r dS_r = -T_r dS.$$

С учетом последнего равенства условие равновесия (42) принимает вид

$$(45) \quad dU - T_r dS = d(U - T_r S) = 0.$$

Здесь мы использовали тот факт, что $T_r = \text{const.}$ Остается заметить, что в состоянии термодинамического равновесия температура системы $T = \partial U / \partial S$ должна равняться температуре резервуара $T_r = \partial U_r / \partial S$, как это непосредственно следует из (42) при учете (43). Следовательно, (45) эквивалентно условию

$$dF = 0, \quad F = U - TS,$$

где величина F имеет смысл свободной энергии системы при $T = T_r$. Выше мы видели, что решения последнего уравнения являются точками локального минимума функции $F = F(T_r, X)$.

Это приводит нас к следующему принципу минимума: *равновесное значение несвязанных внутренних параметров термодинамической системы в термостате минимизирует величину свободной энергии при заданной температуре.*

Название «свободная энергия» для термодинамического потенциала $F(T, X)$ объясняется следующим обстоятельством. Первое начало термодинамики может быть записано равенством

$$dU = \delta Q - \delta A = T dS - \delta A$$

(равенство понимается на поверхности Гиббса). Если температура системы T поддерживается постоянной, то можно написать

$$\delta A = -d(U - TS) = -dF.$$

Отсюда видно, что при постоянной температуре дифференциальная форма работы становится полным дифференциалом свободной энергии. А это сразу же позволяет

вычислить работу A , которую может совершить система при переходе из состояния X_0 в состояние X_1 в результате некоторого термодинамического процесса:

$$A = - \int_{\Gamma(X_0, X_1)} \delta A = F(X_0) - F(X_1).$$

Заметим, что эта работа не зависит от процесса (т. е. пути Γ в конфигурационном пространстве) и дается разностью свободной энергии в соответствующих состояниях. Следует также подчеркнуть, что ввиду незамкнутости системы работа A совершается за счет как изменения внутренней энергии системы, так и энергии теплового резервуара. Действительно, ввиду (44) форма работы может быть представлена в виде

$$-\delta A = dU - TdS = dU + T_r dS_r = d(U + U_r),$$

т. е. работа равна убыли внутренней энергии полной системы.

Предыдущий вывод без труда распространяется на все прочие термодинамические потенциалы. Рассмотрим, к примеру, термодинамическую систему при постоянном давлении. Как и в случае температуры, постоянство давления означает, что система не является, вообще говоря, замкнутой, но может обмениваться объемом со своим окружением. Если объем окружения намного превышает объем рассматриваемой системы, то в результате механического взаимодействия систем давление окружения практически не меняется. В этом случае окружение играет роль *резервуара давления* для нашей системы. Будем считать, что кроме объема все прочие экстенсивные параметры резервуара в результате взаимодействия не меняются. Тогда условие равновесия для полной системы примет вид

$$d(U + U_r) = dU - P_r dV_r = d(U + P_r V) = 0.$$

Здесь мы учли, что $P_r = \text{const}$ и $V + V_r = \text{const}$. Условие механического равновесия между рассматриваемой системой и резервуаром означает равенство давлений

$P = -\partial U / \partial V$ и $P_r = -\partial U_r / \partial V_r$. Это позволяет записать условие равновесия в виде

$$dH = 0, \quad H = U + PV,$$

где функция $H = H(S, P, X)$ имеет смысл энтальпии. Кроме того, по свойству преобразования Лежандра матрицы вторых частных производных по X от функций U и F совпадают в точке экстремума X_0 и, значит, эта точка является точкой минимума энтальпии.

Таким образом, мы приходим к следующему принципу минимума для энтальпии: *равновесное значение несвязанных внутренних параметров термодинамической*

системы, находящейся в механическом контакте с резервуаром давления, минимизирует значение энтальпии при заданном давлении.

Для прояснения физического смысла энтальпии рассмотрим простейшую систему, состояния которой в энергетическом представлении задаются энтропией и объемом. Для такой системы дифференциальная форма работы имеет вид $\delta A = -PdV$. Если давление P системы поддерживается постоянным, то на фундаментальной поверхности системы выполняется равенство

$$\delta Q = d(U + PV) = dH,$$

являющееся непосредственным следствием первого начала термодинамики. Иначе говоря, дифференциальная форма теплоты при постоянном давлении оказывается полным дифференциалом энтальпии. Изменение функции H в процессах, происходящих при постоянном давлении, равно, таким образом, количеству тепла, полученного системой:

$$Q = \int_{\Gamma(X_0, X_1)} \delta Q = H(X_1) - H(X_0).$$

По этой причине энтальпию иногда называют *тепловой функцией* или *теплосодержанием*.

Наконец, рассмотрим систему, которая одновременно взаимодействует с тепловым резервуаром и резервуаром давления. Как и выше, равновесное состояние полной системы определяется уравнением

$$d(U + U_r) = dU - T_r dS + P_r dV = 0.$$

Поскольку в состоянии равновесия $T = T_r = \text{const}$ и $P = P_r = \text{const}$, последнее уравнение эквивалентно обращению в нуль дифференциала термодинамического потенциала Гиббса:

$$d\Phi = 0, \quad \Phi = U - TS + PV.$$

Условие равновесия в представлении Гиббса формулируется теперь так: *равновесное значение несвязанных внутренних параметров термодинамической системы, находящейся в контакте с тепловым резервуаром и резервуаром давления, минимизирует потенциал Гиббса при заданных температуре и давлении.*

В дальнейшем мы увидим, что потенциал Гиббса оказывается весьма полезным при изучении условий химического равновесия и равновесия многофазных систем.

Рассмотренные примеры позволяют сформулировать наиболее общий принцип минимума для термодинамических потенциалов $\tilde{U}$, полученных преобразованием Лежандра из функции внутренней энергии U .

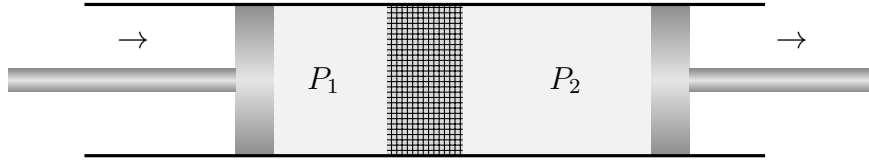


Рис. 4: Процесс Джоуля – Томсона

Равновесное значение несвязанных внутренних параметров системы, находящейся в контакте с резервуаром, поддерживающим постоянными значения интенсивных параметров $P_1, \dots, P_l$, доставляет минимум термодинамическому потенциалу $\tilde{U}(P_1, \dots, P_l, \dots)$ при данном значении интенсивных параметров $P_1, \dots, P_l$.

В заключение вернемся к обсуждению энтальпии. Выше было установлено, что в процессах, происходящих при постоянном давлении, изменение энтальпии в точности совпадает с количеством тепла, полученного системой. В частности, если система теплоизолирована, т. е. $\delta Q = 0$, то $H = \text{const}$. Термодинамический процесс, характеризующийся сохранением энтальпии, называется *процессом Джоуля – Томсона*.

Рассмотрим конкретный процесс Джоуля – Томсона, имеющий большое практическое значение ввиду его использования для охлаждения и сжижения газов. Представим себе цилиндрический сосуд, разделенный пористой теплонепроницаемой перегородкой, через которую может просачиваться газ (см. рис. 4). Справа и слева от перегородки вставлены подвижные поршни, поддерживающие (за счет перемещения) постоянство давлений в обеих частях сосуда. Процесс Джоуля – Томсона состоит в медленном выдавливании газа из области высокого давления P_1 в область низкого давления P_2 . Пусть первоначально весь газ находился слева от пористой перегородки и имел объем V_1 , а в конце процесса полностью переместился в правую часть цилиндра и занял объем V_2 . Обозначим через U_1 энергию газа до перехода, а через U_2 – после перехода. Согласно закону сохранения энергии разность $U_2 - U_1$ должна равняться работе, произведенной над газом при выдавливании его из левой области в правую, за вычетом той работы, которую совершил сам газ, расширяясь и выдавливая поршень в правой области цилиндра. Поскольку сжатие и расширение происходят при постоянных давлениях, можем написать

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad \Rightarrow \quad U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2.$$

Последнее равенство означает сохранение энтальпии:

$$H_1 = H_2.$$

Изменение внутренней энергии газа при просачивании означает изменение его температуры. Для реальных газов переход из области высокого давления в область низкого сопровождается увеличением их температуры, если только начальная температура не является достаточной низкой. Пограничное значение температуры, при котором разогрев газа сменяется охлаждением, называется *температурой инверсии*. Последняя зависит как от природы конкретного газа, так и от начального и конечного давлений. Например, при нормальном атмосферном давлении температура инверсии водорода $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$, а гелия $-249,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ – самая низкая среди инертных газов. Поэтому для сжижения этих газов по методу Джоуля – Томсона требуется предварительное охлаждение ниже температуры инверсии.

Если перепад давлений, а следовательно, и температур, невелик, то для количественной характеристики эффекта Джоуля – Томсона вводится величина

$$\lambda = \left(\frac{dT}{dP} \right)_{H=const},$$

называемая *дифференциальным эффектом Джоуля – Томсона*. Обращение в нуль этой величины и определяет температуру инверсии. Функцию λ можно найти из условия постоянства энтальпии, если известен какой-либо термодинамический потенциал системы (например, сама энтальпия). В данном случае удобными термодинамическими переменными являются температура и давление, т. е. естественные переменные для термодинамического потенциала Гиббса, в то время как естественными переменными энтальпии являются энтропия и давление. Впрочем, поскольку оба термодинамических потенциала связаны преобразованием Лежандра, нетрудно выразить энтальпию как функцию T и P :

$$(46) \quad H = \mathbf{H}(T, P) = \Phi(T, P) - T \frac{\partial \Phi}{\partial T}.$$

Из условия постоянства энтальпии теперь следует

$$d\mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial T} dT + \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial P} dP = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dT}{dP} = \frac{\partial \mathbf{H} / \partial P}{\partial \mathbf{H} / \partial T}.$$

(В геометрических терминах кривая $\mathbf{H}(T, P) = const$ в плоскости $T-P$ является интегральной для формы $d\mathbf{H}$.) Подставляя в последнее уравнение выражение (46), окончательно находим

$$\lambda = \frac{dT}{dP} = \frac{\partial \Phi / \partial P - T \partial^2 \Phi / \partial T \partial P}{T \partial^2 \Phi / \partial T^2}.$$

Знак λ определяется числителем, так как знаменатель всегда отрицателен. Для определения температуры инверсии получаем уравнение

$$(47) \quad \frac{1}{T} \frac{\partial \Phi}{\partial P} - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial P} = 0.$$

Можно проверить, что для идеального газа $\partial H / \partial P = 0$, поэтому проявление эффекта Джоуля – Томсона целиком обязано отклонению свойств реальных газов от идеальных.

УПРАЖНЕНИЯ

7.1. Найдите энтальпию идеального газа и покажите, что в процессе Джоуля – Томсона температура идеального газа не меняется.

7.2. Покажите, что дифференциальный эффект Джоуля – Томсона для идеального газа равен нулю.

7.3. Вычислите изменение энтропии одного моля идеального газа в процессе Джоуля – Томсона. Ответ выразите через начальное и конечное давление.

7.4. Вычислите температуру инверсии для газа Ван-дер-Ваальса с точностью до первого порядка малости по поправкам на объем и притяжение молекул.

7.5. Вычислите дифференциальный эффект

$$\lambda' = \left(\frac{dT}{dP} \right)_{S=const}$$

при адиабатическом расширении газа. Ответ выразите через потенциал Гиббса и сравните с дифференциальным эффектом λ для процесса Джоуля – Томсона. Что можно сказать о знаке λ' для идеальных и реальных газов?

7.6. Рассмотрим процесс Джоуля – Томсона, при котором конечное давление газа P_2 равно атмосферному, а начальная температура T_1 равна комнатной. Каким должно быть начальное давление P_1 , чтобы конечная температура T_2 была минимальной? (Перепады давлений и температур не предполагаются малыми.)

7.7. Покажите, что при достаточно малых давлениях газ Ван-дер-Ваальса обладает двумя точками температурной инверсии. Выразите эти температуры через критическую температуру газа Ван-дер-Ваальса и придайте точный смысл условию малости давления.

7.8. Считая воздух идеальным газом, покажите, что отопление жилья в зимнее время приводит не к увеличению его внутренней энергии (которая постоянна), а к уменьшению энтропии. Оцените, на сколько изменится энтропия комнаты объемом 50 м^3 при увеличении температуры с 0°C до 20°C .

Лекция 8

ТЕОРЕМА О МАКСИМАЛЬНОЙ РАБОТЕ

Теорема о максимальной работе. – Коэффициент полезного действия. – Цикл Карно.

Одним из практических приложений термодинамики является разработка тепловых машин с максимальным коэффициентом полезного действия. Под тепловой машиной понимается любое устройство, способное превращать теплоту в полезную работу. Именно повышение эффективности тепловых машин стимулировало создание и развитие термодинамики как самостоятельной физической науки. За отправную точку здесь можно принять работу Сади Карно «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», в которой им был впервые определен максимальный коэффициент полезного действия тепловых машин. Тратат Карно увидел свет в 1824 году, но был замечен и по достоинству оценен лишь четверть века спустя. Хотя Карно исходил из неверного физического представления о теплоте как некоторой всепроникающей жидкости (теплороде), все его основные выводы о возможности преобразования теплоты в работу оказались верными. В 1848 году Майером был открыт закон об эквивалентности теплоты и механической работы, получивший блестящее экспериментальное подтверждение в опытах Джоуля.

Математическим выражением закона эквивалентности является равенство

$$\oint_{\Gamma} \delta Q = \oint_{\Gamma} \delta A,$$

выполняющееся для любого циклического процесса Γ . Интеграл, стоящий слева, есть полное количество тепла, переданного системе в результате обратимого процесса, а интеграл справа – совершенная системой работа.

Одним из проявлений принципа эквивалентности является то, что любую механическую энергию можно полностью превратить во внутреннюю. В опытах Джоуля, например, подвешенный груз, опускаясь, раскручивал вертушку в теплоизолированном сосуде с жидкостью. После прекращения всех макроскопических движений в сосуде вся потенциальная энергия груза переходила во внутреннюю энергию жидкости. Изменение последней оценивалось по увеличению температуры жидкости. К этому же результату можно было прийти, передав сосуду с жидкостью определенное количество теплоты. С молекулярно-кинетической точки зрения внутренняя энергия тел есть просто энергия неупорядоченного движения и взаимодействия молекул, а закон Майера – Джоуля есть простое следствие закона сохранения энергии.

В тепловых машинах происходит обратный процесс превращения внутренней энергии в механическую. В отличие от прямого, обратный процесс превращения теплоты в работу возможен не всегда, а когда возможен – подчинен некоторым ограничениям, вытекающим из принципа максимума энтропии. Например, работа не может совершаться в замкнутой системе, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Действительно, если бы такая система могла совершать работу за счет уменьшения своей внутренней энергии (например, поднимать груз), то согласно принципу эквивалентности вся эта работа могла бы быть преобразована в тепло и возвращена в систему. В результате такой операции внутренняя энергия системы осталась бы прежней, а ее энтропия увеличилась бы. Последнее, однако, противоречит второму началу термодинамики – в состоянии равновесия энтропия замкнутой системы достигает своего максимума, а потому не может увеличиться в результате внутренних процессов.

Таким образом, при обсуждении работы имеет смысл рассматривать либо незамкнутые термодинамические системы, либо замкнутые системы, не достигшие состояния равновесия. Впрочем, между двумя этими ситуациями нет принципиальной разницы. Как уже обсуждалось ранее, каждую неравновесную систему можно разбить на совокупность равновесных термодинамических систем, взаимодействующих тем или иным способом. С другой стороны, рассматривая незамкнутую систему вместе с ее окружением, приходим к замкнутой, но, вообще говоря, неравновесной системе.

Для начала рассмотрим систему, способную взаимодействовать с окружением лишь двумя различными способами: во-первых, механически, в результате чего система может совершать работу над окружающими телами (например, поднимать груз), и, во-вторых, посредством теплового контакта. Для упрощения рассуждений будем предполагать, что окружение является достаточно большим, так что его можно считать тепловым резервуаром с фиксированной температурой T_r . На практике в качестве теплового резервуара обычно выступает земная атмосфера (если речь идет, например, о тепловых двигателях) или земная поверхность и воды океанов в случае биологических систем. Любую механическую систему, способную превращать работу нашей термодинамической системы в потенциальную энергию («запасать работу»), будем называть *резервуаром работы*.

Зададимся теперь следующим вопросом: *какую максимальную работу может совершить система при переходе из одного равновесного состояния в другое путем взаимодействия с тепловым резервуаром?*

Напомним, что работа является функцией процесса, а потому различные квазистатические процессы, переводящие систему из начального состояния в конечное,

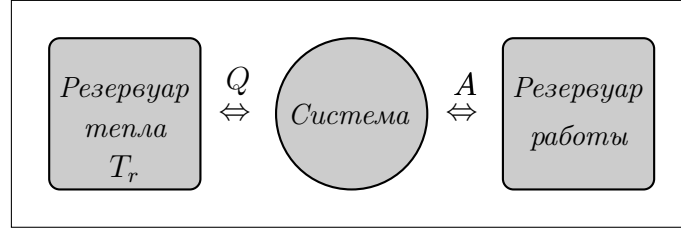


Рис. 5

будут приводить, вообще говоря, к различной работе. Нас интересуют процессы, доставляющие максимальную работу, а также условия, характеризующие эти процессы.

Пусть в результате некоторого процесса система переходит из состояния X_0 в состояние X_1 . При этом в течение процесса система может взаимодействовать с тепловым резервуаром, имеющим температуру T_r . Ответ на поставленный выше вопрос получается комбинированным применением первого и второго начала термодинамики.

Для того чтобы применить второе начало термодинамики, дополним рассматриваемую систему до замкнутой, добавив к ней тепловой резервуар и резервуар работы (рис. 5). Поскольку энтропия любой механической системы принимается равной нулю⁸, полная энтропия будет складываться из энтропии исходной системы S и энтропии теплового резервуара S_r . В результате внутреннего термодинамического процесса энтропия полной системы может либо возрасти, либо, в предельном случае обратимого процесса, остаться неизменной:

$$\Delta S + \Delta S_r \geq 0.$$

Изменение энтропии теплового резервуара пропорционально переданной ему теплоте Q ,

$$\Delta S_r = \frac{Q}{T_r}.$$

Комбинируя эти выражения, можем написать

$$(48) \quad -Q \leq T_r \Delta S.$$

Согласно первому началу термодинамики изменение внутренней энергии системы дается разностью между полученным теплом ($= -Q$) и совершенной работой:

$$\Delta U = -Q - A.$$

⁸Иначе говоря, первое начало термодинамики для резервуара работы имеет вид $dU = -\delta A$.

Выражая Q из (48) и подставляя в последнее равенство, получим

$$A \leq T_r \Delta S - \Delta U = A_{\max}.$$

Заметим, что выражение, стоящее в правой части неравенства, не зависит от процесса и полностью определяется заданием начального и конечного состояний системы, а также температуры резервуара. Его значение определяет абсолютный верхний предел для работы, которую может совершить система над внешними телами. Из приведенного доказательства также следует, что верхний предел достигается лишь в случае обратимых процессов.

Обратимость процесса, в частности, предполагает, что тепловой контакт между системой и резервуаром может возникать только тогда, когда температуры системы и резервуара совпадают. В противном случае во время теплового контакта температура системы стремилась бы сравняться с температурой резервуара за счет поглощения или отдачи тепла. Процесс же передачи тепла между телами с различной температурой, как нам уже известно, является необратимым и сопровождается увеличением энтропии. (Собственно, возрастание полной энтропии и делает процесс выравнивания температур возможным.)

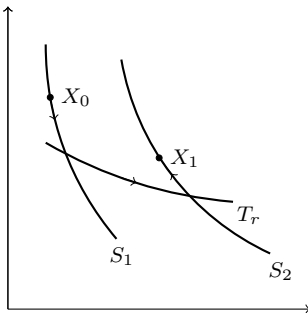


Рис. 6

Изобразим начальное и конечное состояния системы точками в конфигурационном пространстве (рис. 6). В общем случае эти точки будут лежать на различных адиабатических поверхностях $S = \text{const}$. Построим также гиперповерхность, отвечающую изотерме с температурой, равной температуре резервуара T_r . Обратимый процесс, переводящий систему из начального состояния X_0 в конечное состояние X_1 , может быть теперь изображен кривой, состоящей из трех частей. Сначала будем двигаться из точки X_0 по пер-

вой адиабате до пересечения с изотермой, затем по изотерме до пересечения со второй адиабатой и, наконец, по второй адиабате вдоль любого пути, ведущего в точку X_1 . По построению каждый отрезок пути отвечает некоторому обратимому процессу для полной системы, а потому совершаемая системой работа должна быть максимальной. Для термодинамических систем с двумерным пространством состояний адиабаты и изотермы являются кривыми на плоскости, а потому описанная выше конструкция определяет единственный обратимый процесс.

В специальном случае, когда оба состояния X_0 и X_1 лежат на одной адиабате, вспомогательный тепловой резервуар не нужен. Любой обратимый процесс, соединяющий точки X_0 и X_1 , будет доставлять максимальную работу. Это также непосредственно следует из первого начала термодинамики, поскольку при $Q = 0$

$$A = -\Delta U$$

и внутренняя энергия системы полностью превращается в работу. Адиабатическое расширение газа является примером такого процесса.

В другой специальной ситуации, когда начальное и конечное состояния лежат на одной изотерме, максимальная работа достигается в изотермическом процессе. При этом постоянство температуры поддерживается за счет взаимодействия с тепловым резервуаром, который таким образом играет роль термостата. Теорема о максимальной работе тогда утверждает, что работа, совершенная системой в изотермическом процессе, равна убыли ее свободной энергии:

$$(49) \quad A = -\Delta(U - T_r S) = -\Delta F.$$

Рассмотрим теперь ситуацию, когда в качестве термодинамической системы, совершающей работу, выступает второй тепловой резервуар с температурой T_2 . Температуру первого теплового резервуара естественно обозначить T_1 . Изменение внутренней энергии резервуара за счет теплообмена дается выражением $\Delta U = T\Delta S$, поэтому по формуле для максимальной работы находим

$$A_{\max} = T_1 \Delta S_2 - T_2 \Delta S_2 = (T_1 - T_2) \Delta S_2 = \left(\frac{T_1 - T_2}{T_2} \right) \Delta U_2.$$

В частности, если температуры обоих резервуаров совпадают, $T_1 = T_2$, то полная термодинамическая система может считаться равновесной, а потому в ней не может совершаться никакая работа, $A_{\max} = 0$.

Отношение работы, совершенной системой, к убыли ее внутренней энергии $-\Delta U_2$ называется *коэффициентом полезного действия*. Согласно нашим вычислениям максимальное значение коэффициента полезного действия при переходе тепла от тела с большей температурой T_2 к телу с меньшей температурой равно

$$(50) \quad \eta_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

Если температура T_2 , характеризующая нашу систему, фиксирована, то для увеличения коэффициента полезного действия необходимо уменьшать температуру теплового резервуара T_1 . Максимальное значение $\eta_{\max} = 1$ достигается при $T_1 = 0$. Располагая тепловым резервуаром с температурой абсолютного нуля, можно было бы свободно

конвертировать все тепло в полезную работу! В земной практике, однако, приходится иметь дело с тепловыми резервуарами с температурой T_1 порядка комнатной. Поэтому единственный способ увеличения теоретического коэффициента полезного действия $\eta_{\max}$ состоит в увеличении температуры системы T_2 .

Заметим, что установление верхнего предела (50) для коэффициента полезного действия имеет пока чисто теоретическое значение, поскольку нами не указан никакой обратимый термодинамический процесс с участием двух резервуаров теплоты. Более того, легко видеть, что такой процесс вообще невозможен, если не привлекать никакие вспомогательные системы. Действительно, для того чтобы процесс был обратимым, системы, между которыми осуществляется теплообмен, должны находиться при одинаковой температуре. Этого можно добиться, если ввести в рассмотрение некоторую вспомогательную термодинамическую систему, совершающую так называемый *цикл Карно*. Вспомогательная система может иметь любую природу (наиболее популярным примером является идеальный газ в цилиндре с поршнем); единственное требование состоит в том, чтобы к концу циклического процесса система в точности возвращалась в исходное состояние и тем самым не давала бы вклада в общий баланс энергии и энтропии. Цикл Карно начинается с того, что вспомогательная система с температурой T_2 получает энергию обратимым образом от резервуара с той же температурой. Затем она адиабатически охлаждается до температуры T_1 , после чего отдает энергию тепловому резервуару с температурой T_1 и, наконец, адиабатически возвращается в исходное состояние. При расширениях, связанных с этими процессами, вспомогательная система совершает некоторую работу, а часть тепла от более горячего теплового резервуара передается холодному. Количество тепла, полученного вспомогательной системой на первом шаге, равно $Q_2 = T_2 \Delta S$, а отданного на третьем равно $Q_1 = T_1 \Delta S$. Разность $A = Q_2 - Q_1$ есть работа системы за цикл, при этом более горячий резервуар теряет энергию, равную Q_2 . Коэффициент полезного действия цикла Карно дается, таким образом, отношениями

$$(51) \quad \eta_{\max} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

Доказанную выше теорему о максимальной работе нетрудно распространить на общий случай, когда между рассматриваемой системой и окружением возможны и другие типы взаимодействия помимо теплового контакта. Пусть, например, система может обмениваться с окружением теплом и объемом. Как и выше, сделаем упрощающее предположение о том, что по отношению к системе окружение является одновременно и тепловым резервуаром, и резервуаром давления. Вывод выражения для

максимальной работы буквально повторяет логику приведенного выше доказательства с той лишь разницей, что к полной работе нужно теперь добавить работу $A_r = P_r \Delta V_r$, произведенную системой *над* окружением. Изменение внутренней энергии системы да-ется тогда выражением

$$\Delta U = -Q - A + A_r.$$

Поскольку полный объем системы вместе с окружением сохраняется, $\Delta V_r = -\Delta V$ и мы можем написать $A_r = P_r \Delta V$. С учетом уже установленного неравенства $-Q \leq T_r \Delta S$ находим

$$(52) \quad A \leq \Delta U - T_r \Delta S + P_r \Delta V = A_{\max}.$$

Знак равенства достигается в обратимом процессе.

Отметим важный частный случай, когда в ходе обратимого процесса давление и температура системы остаются неизменными и равными температуре и давлению окружения⁹. Для таких процессов работа оказывается равной убыли термодинамического потенциала Гиббса:

$$A_{\max} = -\Delta \Phi, \quad \Phi = U - T_r S + P_r V.$$

Представим теперь, что система, находящаяся при постоянном давлении и температуре, предоставлена сама себе и не может совершать работу над окружающими телами, но в ней могут протекать внутренние термодинамические процессы, приводящие систему в равновесие. Полагая в неравенстве (52) $A = 0$, получим

$$\Delta \Phi \leq 0.$$

Это значит, что в результате внутренних процессов величина Φ будет убывать до тех пор, пока не достигнет своего минимума, отвечающего некоторому равновесному состоянию. Таким образом, мы еще раз приходим к принципу минимума для потенциала Гиббса (см. лекцию 7).

УПРАЖНЕНИЯ

8.1. Покажите, что работа, совершаемая в изотермическом циклическом процессе, равна нулю.

8.2. В цилиндре с объемом 10^{-3} м^3 находится один моль гелия при температуре 400 К. В результате термодинамического процесса объем газа увеличился вдвое, а температура осталась прежней. Какую максимальную работу мог совершить газ, если

⁹Предполагается, что помимо температуры и объема состояние системы описывается еще какими-то параметрами, которые могут меняться в ходе процесса.

в течение процесса цилиндр с газом мог вступать в термический контакт с тепловым резервуаром с температурой 300 К?

8.3. Температура атмосферного воздуха равна 5 °С. Какую работу можно получить за счет остывания 1 л воды с температурой 90 °С? Считайте, что объем воды постоянен, а молярная теплоемкость при постоянном объеме не зависит от температуры и равняется 75 Дж/моль·К.

8.4. Система состоит из двух одинаковых тел, характеризующихся постоянной теплоемкостью C и температурами T_1 , T_2 . Кроме того, имеется резервуар работы. Какую максимальную работу может совершить система при переходе к состоянию термодинамического равновесия? Чему равна температура равновесного состояния? Является ли эта температура минимально возможной и почему? Чему равна максимальная равновесная температура?

Для $C = 8$ Дж/К, $T_1 = 100$ °С и $T_2 = 0$ °С найдите максимальную работу и область возможных значений температур равновесного состояния.

8.5. Имеются три одинаковых тела с постоянной теплоемкостью C и температурами $T_1 < T_2 < T_3$. Какую максимальную работу может совершить данная система?

8.6. Теплонепроницаемый подвижный поршень делит цилиндр на две камеры с объемами V_1 и V_2 . Первая камера заполнена одним молем одноатомного газа с температурой T_1 , а вторая – одним молем двухатомного газа с температурой T_2 . Кроме того, имеется тепловой резервуар с температурой T_r . Какую максимальную работу может совершить данная система и чему равны конечные температуры и объемы камер?

8.7. Имеются три одинаковых тела с температурами 300 К, 350 К и 400 К. Считая, что энтропия каждого из тел дается выражением $S = S_0 + C \ln(U/U_0)$, определите, какую максимальную температуру можно сообщить *одному* из трех тел.

8.8. Предложите «конструктивное» решение предыдущей задачи.

8.9. Работу двигателя внутреннего сгорания можно приближенно описать циклом Отто. Рабочим телом здесь является смесь паров бензина и воздуха. На плоскости $S-V$ цикл задается прямоугольником, состоящим из двух адиабат и двух изохор. Вычислите коэффициент полезного действия цикла Отто, считая рабочее тело идеальным газом.

Лекция 9

СТАБИЛЬНОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Условия глобальной и локальной стабильности. – Метод огибающих. – Газ Ван-дер-Ваальса. – Правило Максвелла. – Фазовые переходы первого и второго рода.

Согласно принципу максимума в равновесном состоянии дифференциал энтропийной функции обращается в нуль, что дает простой и эффективный способ нахождения состояний равновесия. Обращение в нуль дифференциала является, однако, только необходимым условием максимума функции. Займемся изучением достаточных условий, обеспечивающих *стабильность* равновесных состояний. Как известно из анализа, эта задача связана с исследованием вторых частных производных. Именно изучение условий стабильности приводит к наиболее интересным и важным предсказаниям термодинамики.

Пусть имеется однородная термодинамическая система, находящаяся в состоянии равновесия. Например, газ заполняющий некоторый объем. Разобьем мысленно систему на две одинаковые части, так что фундаментальное соотношение для каждой из частей имеет вид $S = S(U, X)$, где U – внутренняя энергия, а X – совокупность всех прочих экстенсивных термодинамических параметров, которые считаются равными для обеих подсистем. Предположим, что в результате теплообмена небольшая часть внутренней энергии ΔU спонтанно перешла от первой части ко второй. Это должно изменить исходное значение полной энтропии с $2S(U, X)$ на $S(U - \Delta U, X) + S(U + \Delta U, X)$. Если допустить, что на интервале $[U - \Delta U, U + \Delta U]$ кривая $S = S(U)$ является выпуклой, то результирующая энтропия окажется больше исходной (см. рис. 7, а). Тогда, в соответствии со вторым началом термодинамики, в изначально однородной системе должен происходить внутренний термодинамический процесс, в результате которого энергия из одной части системы будет перетекать в другую, разрушая общую однородность. Такое спонтанное нарушение однородности является характерным признаком фазовых переходов (например, конденсация капелек воды из перегретого пара). Это означает, что рассматриваемое состояние равновесия является нестабильным и разрушается за счет малых флуктуаций термодинамических параметров.

Из графика функции $S = S(U)$ видно, что условием стабильности является выпуклость вверх (т. е. вогнутость) энтропийной функции:

$$(53) \quad S(U + \Delta U, X) + S(U - \Delta U, X) \leq 2S(U, X).$$

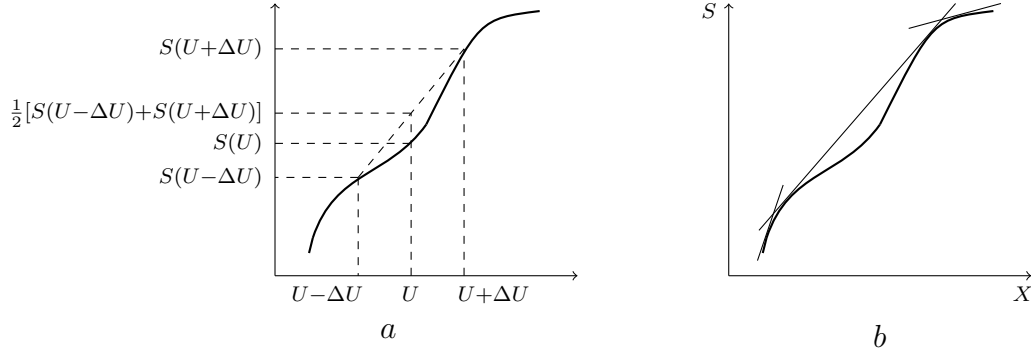


Рис. 7: a – невыпуклая вверх энтропийная функция; b – ее выпуклая оболочка

В пределе $\Delta U \rightarrow 0$ это условие приводит к дифференциальному неравенству

$$(54) \quad \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0.$$

Заметим, что последнее соотношение слабее исходного, выполняющегося для всех ΔU , а не только для бесконечно малых. По этой причине неравенство (53) называют *глобальным*, а (54) – *локальным* условием стабильности. Очевидно, приведенное выше рассуждение справедливо не только для энергии U , но и для любого другого термодинамического параметра X .

В общем случае различные части системы могут одновременно обмениваться между собой всеми имеющимися экстенсивными величинами. Условие глобальной стабильности равновесного состояния $X = (X^0, \dots, X^n)$ принимает тогда вид

$$(55) \quad S(X^i + \Delta X^i) + S(X^i - \Delta X^i) \leq 2S(X) \quad \forall \Delta X^i.$$

Геометрический смысл этого условия состоит в том, что график функции $S = S(X)$ в расширенном конфигурационном пространстве лежит ниже касательной гиперплоскости в точке X . Разложим левую часть неравенства (55) в ряд Тейлора до второго порядка по ΔX^i . Тогда для достаточно малых ΔX^i условие стабильности примет вид

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^i \partial X^j} \right) \Delta X^i \Delta X^j \leq 0.$$

Иначе говоря, матрица вторых частных производных энтропийной функции в точке максимума должна задавать отрицательно определенную квадратичную форму. Умножая эту матрицу на -1 , получим положительно определенную форму. Простой критерий положительной определенности, известный из линейной алгебры, состоит в положительности всех главных миноров матрицы квадратичной формы. В частности, отсюда немедленно вытекает условие отрицательности вторых частных производных

по каждой переменной, рассмотренное выше. Для системы с двумерным пространством состояний $U-V$ фундаментальное соотношение имеет вид $S = S(U, V)$ и критерий положительной определенности приводит к двум неравенствам:

$$(56) \quad \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 \geq 0.$$

Ввиду симметричной роли переменных U и V к этим неравенствам можно присоединить третье неравенство

$$(57) \quad \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \leq 0,$$

являющееся, как легко видеть, следствием первых двух. Все вместе неравенства (56), (57) составляют достаточное условие локального максимума энтропийной функции, т. е. гарантируют локальную стабильность состояния равновесия.

С физической точки зрения первое неравенство в (56) и неравенство (57) означают, что малые флуктуации величин U и V по отдельности не приводят к увеличению энтропии. Второе условие в (56) гарантирует, что энтропия не будет возрастать и в том случае, когда малые неоднородности величин U и V развиваются некоторым согласованным образом.

Рассмотренные выше условия локальной и глобальной стабильности могут быть легко сформулированы и в любом другом представлении. Мы знаем, например, что всякий раз, когда энтропия системы достигает своего максимума, ее внутренняя энергия достигает минимума и наоборот. Поэтому в U -представлении условие глобальной стабильности означает, что график энергетической функции $U = U(X)$ является выпуклым и, следовательно, лежит выше семейства всех касательных плоскостей:

$$U(X^i + \Delta X^i) + U(X^i - \Delta X^i) \geq 2U(X^i), \quad \forall \Delta X^i.$$

Локальное условие стабильности, возникающее в пределе $\Delta X^i \rightarrow 0$, требует, чтобы матрица вторых частных производных функции $U = U(X)$ была положительно определена. Для системы с $U = U(S, V)$ последнее требование приводит к неравенствам

$$(58) \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0.$$

Из второго неравенства следует важный физический вывод: *уменьшение объема стабильной термодинамической системы должно приводить к росту давления.*

Как мы знаем, переход из одного представления в другое осуществляется посредством преобразования Лежандра термодинамических потенциалов. Последние являются функциями экстенсивных и интенсивных параметров. Кроме того, в лекции

5 было установлено, что преобразование Лежандра переводит выпуклые функции в вогнутые и наоборот. Отсюда следует, что *все термодинамические потенциалы стабильной термодинамической системы, полученные преобразованием Лежандра функции внутренней энергии $U(X)$, должны быть выпуклыми функциями экстенсивных параметров и вогнутыми функциями интенсивных*. Например, свободная энергия является выпуклой функцией объема и вогнутой функцией температуры:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} < 0,$$

в то время как потенциал Гиббса должен быть вогнутой функцией температуры и давления:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} < 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} < 0.$$

Ранее уже отмечалось, что энтропийная функция конкретной термодинамической системы может быть получена теоретически на основе подходящей статистической модели или путем интерполяции экспериментальных данных. Нередко случается, что построенная таким образом «теоретическая» энтропийная функция имеет участки выпуклости, отвечающие неустойчивым состояниям равновесия. Возникает вопрос о том, можно ли скорректировать «теоретическую» энтропию так, чтобы она соответствовала реальному поведению термодинамической системы. Оказывается, что данная задача может быть всегда решена с помощью следующего графического метода¹⁰.

К каждой точке графика $S = S(X)$ проведем касательные плоскости. Касательные плоскости, лежащие выше графика энтропийной функции (и, следовательно, пересекающиеся с ним лишь в точке касания), назовем *верхними*. Тогда график «реальной» энтропийной функции является по определению огибающей семейства верхних касательных плоскостей к графику «теоретической» функции (см. рис. 7, *b*). Построенную таким образом «реальную» энтропийную функцию $\hat{S}(X)$ будем называть *выпуклой (вверх) огибающей функции $S(X)$* . Аналогичным образом можно определить *нижние* касательные плоскости к графику функции $F(X)$ и соответствующую огибающую $\tilde{F}(X)$. Последняя может быть использована для коррекции термодинамических потенциалов, зависящих от интенсивных термодинамических параметров.

Для иллюстрации метода огибающих рассмотрим газ Ван-дер-Ваальса. Нам будет удобно работать в F -представлении. Свободная энергия одного моля газа Ван-дер-Ваальса дается выражением (см. упражнение 6.1):

$$(59) \quad F = -RT \ln(V - b) - \frac{a}{V} + C_V T - C_V T \ln T - s_0 T + u_0.$$

¹⁰Термодинамическое обоснование графического метода будет дано в конце лекции.

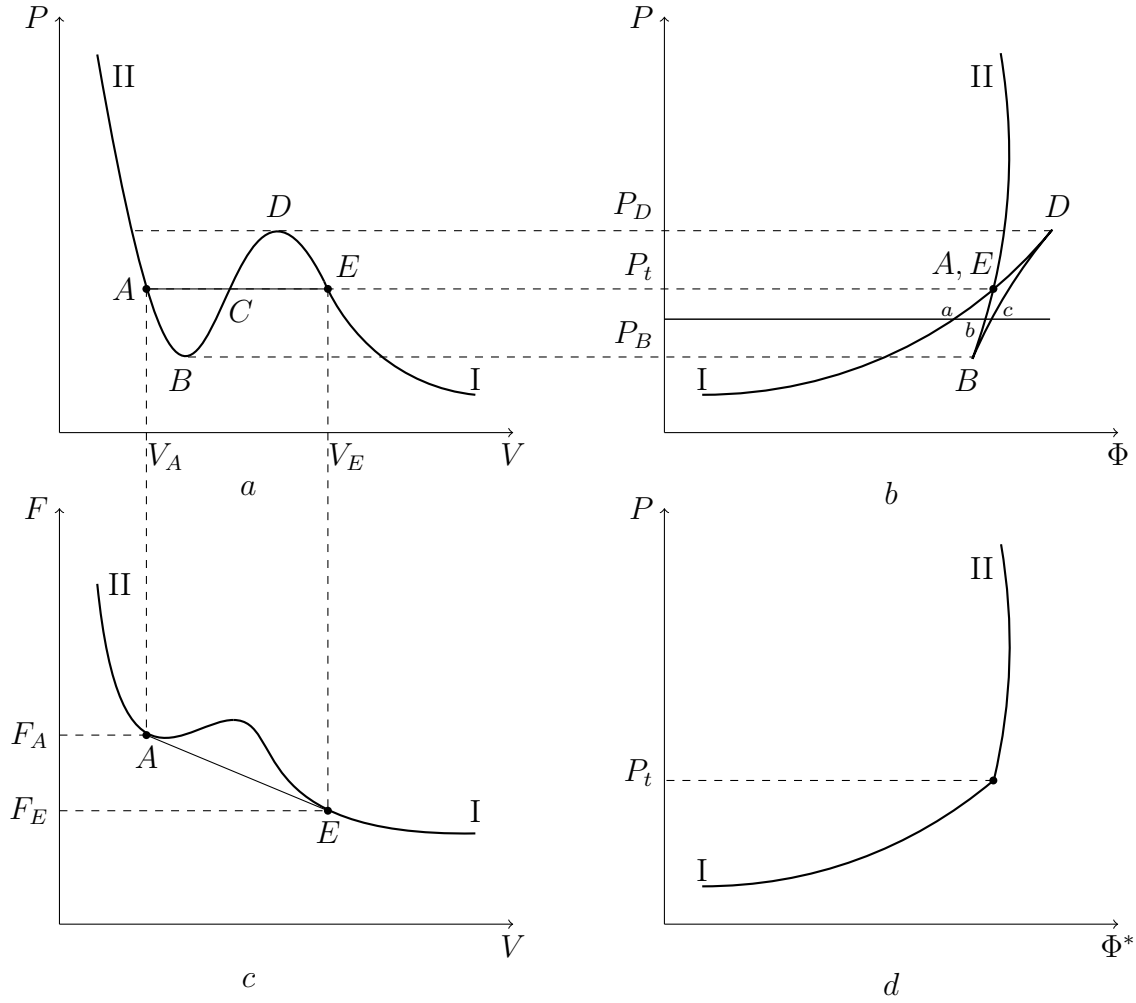


Рис. 8: a – изотерма Ван-дер-Ваальса; b – потенциал Гиббса; c – свободная энергия; d – скорректированный потенциал Гиббса

Дифференцируя по объему, получим уравнение состояния Ван-дер-Ваальса

$$(60) \quad P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \Leftrightarrow \quad \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT.$$

На рис. 8 приведены графики некритической изотермы Ван-дер-Ваальса и свободной энергии при фиксированной температуре. Видно, что при температуре ниже критической изотермы Ван-дер-Ваальса содержат участок BD , на котором $\partial P/\partial V > 0$. Согласно (58) соответствующие состояния являются локально неустойчивыми и не реализуются на практике. На графике свободной энергии сегменту BD отвечает участок кривой с положительной кривизной, что также свидетельствует о нарушении условия локальной стабильности. Согласно сформулированному выше правилу «реальная» функция свободной энергии описывается выпуклой вниз огибающей $\check{F}$ функции (59). График функции $\check{F}$ состоит из кривых I и II, соединенных отрезком двойной

касательной AE . Наклон касательной определяет давление $P_t = -\partial\check{F}/\partial V$. Поскольку давление является постоянным во всех точках касательной, «исправленная» изотерма Ван-дер-Ваальса имеет горизонтальный участок AE .

Заметим, что условие локальной стабильности выполняется слева вплоть до точки B , а справа – до точки D . Обе точки являются точками перегиба кривой $F(V)$. Тем не менее условие глобальной стабильности нарушается на всем участке AE .

Физическая интерпретация изобары AE состоит в том, что левее точки E газ начинает конденсироваться в жидкость, так что вплоть до точки A система состоит из смеси жидкой и газообразной фазы. Левее точки A имеется только жидкая фаза, правее точки E – только газообразная, величина P_t имеет, таким образом, смысл давления, при котором в системе могут сосуществовать обе фазы. Однофазным состояниям отвечают участки кривой I и II, являющиеся глобально стабильными. Отрезок ED теоретической изотермы отвечает метастабильным состояниям переохлажденного пара. Такие состояния устойчивы лишь локально и разрушаются при развитии неоднородностей, что выражается в мгновенной конденсации части пара. Аналогично отрезок AB отвечает состояниям перегретой жидкости, находящейся на грани закипания. Оба типа метастабильных состояний наблюдаются экспериментально.

Как видно из рис. 8, с, разность свободной энергии в состояниях A и E дается выражением

$$F_E - F_A = \left(\frac{\partial\check{F}}{\partial V} \right) (V_E - V_A) = -P_t(V_E - V_A).$$

С другой стороны, площадь под «теоретической» изотермой Ван-дер-Ваальса равна

$$\int_{V_A}^{V_B} P dV = - \int_{V_A}^{V_B} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) dV = -(F_E - F_A).$$

Комбинируя эти равенства, приходим к *правилу Максвелла* для определения положения изобары P_t :

$$\int_{V_A}^{V_B} P(V) dV = P_t(V_E - V_A).$$

Геометрически последнее равенство означает равенство площадей фигур ABC и CDE .

В заключение рассмотрим поведение потенциала Гиббса для газа Ван-дер-Ваальса. Последний получается из свободной энергии преобразованием Лежандра по переменной V . Вследствие того что $F(T, V)$ не является выпуклой функцией объема ниже критической температуры, функция $V = V(P)$ является неоднозначной. Как следствие, неоднозначным оказывается и потенциал Гиббса $\Phi(T, P) = F(T, V(P)) + PV(P)$. Его явное аналитическое выражение довольно громоздко, и мы его здесь не приводим. Качественно график функции $\Phi(T, P)$ имеет форму ласточкиного хвоста и приведен на

рис. 8, *b*). Поскольку функция $\Phi(T, P)$ не однозначна (т. е. в строгом математическом смысле вообще не функция), предложенная выше конструкция выпуклой огибающей к ней неприменима. Корректный потенциал Гиббса можно построить с помощью следующего рассуждения. Стартуя из области низких давлений, будем медленно увеличивать давление газа. На плоскости Φ – P этот процесс будет изображаться некоторой кривой $\Phi = \Phi(P)$, отвечающей минимуму потенциала Гиббса при заданных температуре и давлении (см. рис. 8, *b*). После перехода через точку P_B система может «выбирать» между тремя состояниями a , b и c , из которых только a и b являются локально устойчивыми. В соответствии с принципом минимума для потенциала Гиббса, предпочтительным будет состояние a , отвечающее абсолютному минимуму функции Φ при заданных T и P . Продолжая движение вверх и выбирая каждый раз наименьшее значение Φ , получим вогнутую кривую, отвечающую графику реального потенциала Гиббса $\Phi^*(T, P)$. Эта кривая состоит из участков I и II и имеет излом в точке P_t (см. рис. 8, *d*). При давлении $P < P_t$ вся система существует в газообразной фазе, а при $P > P_t$ – в жидкой. Сама же точка P_t , в которой производная функции $\Phi^*(P)$ испытывает скачок, является точкой превращения газа в жидкость и наоборот.

Легко видеть, что обратное преобразование Лежандра функции $\Phi^*(T, P)$ по P дает свободную энергию $\check{F}(T, V)$. Вывод: правило выпуклых огибающих для коррекции «теоретических» термодинамических потенциалов является следствием фундаментального принципа максимума (минимума).

В соответствии с терминологией, предложенной Эренфестом, фазовые превращения, отвечающие скачкам первых производных потенциала Гиббса называются *фазовыми переходами первого рода*. К фазовым переходам первого рода относятся уже рассмотренный выше процесс конденсации пара (или испарения жидкости), процессы плавления и сублимации твердых тел, а также многие переходы из одной кристаллической формы в другую.

Помимо фазовых переходов первого рода в природе также наблюдаются фазовые превращения, при которых потенциал Гиббса остается непрерывным вместе со своими первыми производными, однако вторые производные претерпевают скачок. Такие превращения называются *фазовыми переходами второго рода*. Примерами подобных превращений являются переход железа в точке Кюри из ферромагнитного в парамагнитное состояние, переход металлов при низких температурах в сверхпроводящее состояние, а также многие превращения в кристаллах. Подробное рассмотрение фазовых переходов второго рода выходит за рамки нашего курса.

УПРАЖНЕНИЯ

9.1. При каких a, b и c функция $S = U^a V^b N^c$ будет задавать энтропийную функцию, удовлетворяющую условию вогнутости по каждой паре переменных?

9.2. Пусть график функции $F(X)$ представляет собой выпуклую ломаную. Покажите, что ее преобразование Лежандра $\bar{F}(P)$ – тоже выпуклая ломаная, причем вершинам $F(X)$ соответствуют отрезки $\bar{F}(P)$, а отрезкам $F(X)$ – вершины $\bar{F}(P)$. Например, угол при преобразовании Лежандра переходит в отрезок.

9.3. Постройте выпуклую огибающую функции

$$f(x) = x^4 - ax^2 + bx,$$

где $a > 0$. Определите точки x_1 и x_2 , отвечающие двойным касательным, как функции a и b . Изобразите качественный график функции $f(x)$, ее выпуклой огибающей и их производных.

9.4. Покажите, что

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = \frac{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2}{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}}.$$

Отсюда следует, что для проверки стабильности можно не вычислять смешанные производные, если все термодинамические потенциалы являются выпуклыми/вогнутыми функциями вдоль координатных направлений.

9.5. Используя уравнение Ван-дер-Ваальса, оцените диаметр атома аргона, если известно, что $P_k = 4,83$ мПа, а $T_k = 151$ К.

Лекция 10

УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ

Фазы и компоненты. – Правило фаз Гиббса. – Кривая равновесия двух фаз. – Уравнение Клапейрона. – Тройная точка.

Рассмотрим условия равновесия термодинамических систем, состоящих из нескольких разнородных частей, между которыми возможен обмен веществом. Напомним, что *фазой* называется физически однородная часть системы, отличающаяся своими физическими свойствами от других ее частей. Примерами двухфазных систем могут служить жидкость и насыщенный пар, жидкость и кристалл. Сосуд, заполненный льдом, водой и насыщенным водяным паром, представляет собой пример трехфазной системы. Системы, состоящие из нескольких фаз, называются *гетерогенными*, а однофазные системы – *гомогенными*. Примерами последних являются поликристаллические тела, смеси различных газов и растворы. Каждая фаза может состоять из частиц различного рода, которые, вообще говоря, могут переходить из одной фазы в другую. *Компонентой* называется вся совокупность частиц данного сорта, входящих в состав термодинамической системы. Например, раствор соли в воде представляет собой систему, состоящую из одной фазы и двух компонент (воды и соли). Если же раствор соли перенасыщен так, что часть соли выпала в твердый осадок, то такая система, будучи по-прежнему двухкомпонентной, становится двухфазной. Итак, каждая гетерогенная система может быть охарактеризована двумя числами – количеством фаз и количеством компонент.

Ввиду физической однородности каждая фаза описывается своим термодинамическим потенциалом, который теперь зависит от количества вещества каждой компоненты, находящейся в данной фазе (или от сопряженной ей переменной). Согласно принципу аддитивности термодинамический потенциал всей системы будет даваться суммой потенциалов каждой фазы. Рассмотрим для определенности систему, состоящую из r фаз и m компонент. Наша задача будет состоять в определении условий равновесия гетерогенной системы, т. е. нахождении равновесного значения термодинамических параметров, характеризующих каждую из r фаз. Решение данной задачи может быть найдено на основе принципа максимума для энтропии полной системы. Объем вычислений, однако, можно значительно сократить, если предположить, что все фазы находятся в непосредственном контакте друг с другом, а потому могут обмениваться объемом, теплом и компонентами. (Данное предположение выполняется практически во всех интересных случаях.) Возможность обмениваться объемом означает, что по достижении термодинамического равновесия все фазы будут характеризоваться одинаковым давлением. Совпадение давления на границе раздела фаз обеспечивает

механическое равновесие системы. Аналогично возможность теплообмена приводит к выравниванию температур всех фаз. Следовательно, можно считать, что в состоянии термодинамического равновесия все фазы и система в целом характеризуются определенными давлением и температурой, совпадающими с температурой T и давлением P окружения. Для нахождения равновесного распределения компонент вещества по фазам можно воспользоваться принципом минимума для полного потенциала Гиббса

$$\Phi(T, P, N) = \Phi_1(T, P, N_1^1, \dots, N_m^1) + \Phi_2(T, P, N_1^2, \dots, N_m^2) + \dots + \Phi_r(T, P, N_1^r, \dots, N_m^r).$$

Здесь N_k^f – число частиц k -й компоненты в f -й фазе. Если предположить, что между компонентами не происходит никаких химических реакций, то число частиц каждого сорта остается неизменным. Это приводит к термодинамическим связям

$$(61) \quad N_k = \sum_{f=1}^r N_k^f, \quad k = 1, 2, \dots, m,$$

где общие количества частиц каждого сорта N_k считаются фиксированными. Таким образом, нахождение равновесного значения параметров N_k^f сводится к задаче на условный экстремум для функции $\Phi(T, P, N)$ при наличии связей (61). Для решения этой задачи можно воспользоваться методом неопределенных множителей Лагранжа. Тогда нахождение условного экстремума функции $\Phi(T, P, N)$ эквивалентно задаче на безусловный экстремум для функции

$$\Phi(T, P, N) + \sum_{k=1}^m \lambda^k \left(N_k - \sum_{f=1}^r N_k^f \right).$$

Дифференцируя последнюю по N_k^f , находим необходимое условие экстремума

$$\frac{\partial \Phi_f}{\partial N_k^f} = \lambda_k.$$

Производная потенциала Гиббса f -й фазы по количеству частиц k -го сорта называется *химическим потенциалом* k -й компоненты в f -й фазе. Из последнего уравнения следует, что в состоянии термодинамического равновесия химические потенциалы компонент должны быть одинаковыми для всех фаз:

$$\mu_f^k(T, P, N) = \mu_{f'}^k(T, P, N), \quad \forall f, f', \quad k = 1, \dots, m.$$

Это приводит нас к системе из $m(r-1)$ уравнений

$$(62) \quad \begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_2^1 = \dots = \mu_r^1, \\ \mu_1^2 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_r^2, \\ &\dots \\ \mu_1^m &= \mu_2^m = \dots = \mu_r^m. \end{aligned}$$

Далее заметим, что каждый химический потенциал является однородной функцией степени нуль от переменных N_k^f , т. е. $\mu_k^f(T, P, \lambda N) = \mu_k^f(T, P, N)$ для любого $\lambda \neq 0$. Это означает, что реально химические потенциалы являются функциями от доли частиц каждого сорта, но не их абсолютного количества. Положив, например, $\lambda = N_m^f$, можно считать, что химический потенциал μ_k^f является функцией независимых переменных

$$n_k^f = \frac{N_k^f}{N_m^f}, \quad k = 1, 2, \dots, m-1, \quad f = 1, 2, \dots, r.$$

В итоге получаем $m(r-1)$ уравнений (62) на $r(m-1)$ неизвестных n_k^f и две переменные P и T . (Заметим, что для любых наперед заданных значений n_k^f всегда можно подобрать числа N_k^f так, чтобы удовлетворялись связи (61).) Система уравнений будет иметь решения, если число независимых уравнений не превышает число неизвестных. Это приводит к неравенству

$$(63) \quad v = r(m-1) + 2 - m(r-1) = 2 + m - r \geq 0.$$

Число v называется *степенью изменчивости* системы, а полученное неравенство – *правилом фаз Гиббса*. Согласно этому правилу в равновесной системе, состоящей из r фаз и m компонент, только v термодинамических параметров могут быть выбраны произвольным образом. Поскольку степень изменчивости не может быть отрицательной, при $v = 0$ получаем максимальное число фаз, которые могут сосуществовать в равновесной гетерогенной системе:

$$r = m + 2.$$

Рассмотрим несколько примеров.

$r=m=1$. Система состоит из химически однородной жидкости. Из (63) следует, что $v = 2$. Это позволяет произвольным образом менять температуру и давление жидкости.

$r=1, m=2$. Гомогенная система состоит из смеси двух различных газов. В этом случае $v = 3$. Это означает, что смесь газов может обладать произвольной температурой, давлением и отношением масс компонент.

$r=2, m=1$. Вода находится в равновесии с насыщенным паром. Здесь имеются две фазы – жидкая и газообразная – и только одна компонента, так что $v = 1$. В качестве произвольного параметра можно выбрать температуру, тогда все прочие термодинамические параметры оказываются функциями температуры. Отсюда следует вывод: давление насыщенного пара есть функция его температуры или, что то же самое, температура кипения жидкости зависит от давления. Кривая $P = P(T)$

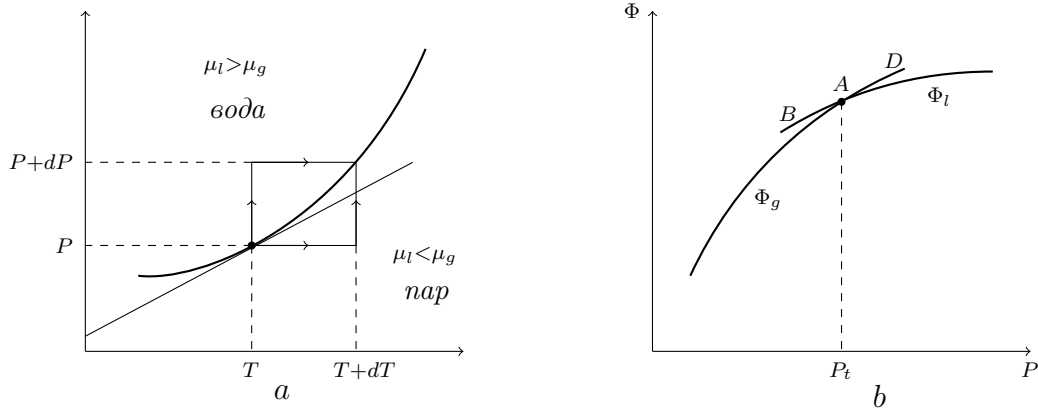


Рис. 9: *a* – кривая равновесия жидкости и газа; *b* – потенциалы Гиббса жидкости и газа

называется *кривой равновесия фаз*. Эта кривая разбивает плоскость P – T на две области (см. рис. 9, *a*). Выше кривой имеется только жидкая фаза, ниже – газообразная. Сосуществование двух фаз возможно только в точках кривой, и малейшее изменение температуры или давления выводит систему из равновесия. Если, например, температура смеси случайно увеличится, то часть воды испарится, что приведет к увеличению давления и система придет к новому состоянию равновесия на кривой сосуществования двух фаз. Подчеркнем, что при фиксированной температуре равновесие может наступать между *произвольными* количествами воды и водяного пара. Однако наличие этого произвола *не учитывается* при подсчете степени изменчивости v .

Для явного построения кривой $P = P(T)$ заметим, что для гомогенной однокомпонентной термодинамической системы потенциал Гиббса должен иметь вид

$$\Phi(T, P, N) = N\mu(T, P)$$

(следствие однородности по N). Это равенство позволяет интерпретировать химический потенциал $\mu = \Phi/N$ как молярный потенциал Гиббса.

Пусть N – общее количество молекул воды, а N_l и N_g – количество молекул воды в жидкой и газообразной фазах. С учетом сильной связи $N_l + N_g = N$ потенциал Гиббса полной системы (вода)+(пар) можно записать в виде

$$(64) \quad \Phi(T, P, N_l) = \Phi_l(T, P, N_l) + \Phi_g(T, P, N - N_l) = N_l\mu_l(T, P) + (N - N_l)\mu_g(T, P),$$

где параметр N_l подчинен слабой связи $0 \leq N_l \leq N$. В соответствии с принципом минимума равновесное значение параметра N_l минимизирует потенциал Гиббса при заданных температуре и давлении. Минимум может достигаться либо в точках экстремума функции (64), либо на границе интервала определения. Поскольку функция

(64) линейна по N_l , наличие точек экстремума возможно лишь при равенстве химических потенциалов

$$(65) \quad \mu_l(T, P) = \mu_g(T, P);$$

при этом функция (64) оказывается постоянной и равновесное значение параметра N_l остается неопределенным. Уравнение (65) и определяет искомую зависимость $P = P(T)$. Если же температура и давление выбраны так, что $\mu_l(T, P) < \mu_g(T, P)$, то минимум достигается на верхнем пределе $N_l = N$, когда вся вода находится в жидкой фазе, а при $\mu_l(T, P) > \mu_g(T, P)$ – на нижнем, так что $N_l = 0$ и имеется лишь водяной пар¹¹.

Отсюда видно, что поверхность графика функции $\Phi = \Phi(T, P)$, отвечающей равновесному значению потенциала Гиббса, склеивается из двух кусков: справа от кривой равновесия этот график совпадает с графиком функции $\Phi = \Phi_g(T, P)$, а слева – с графиком $\Phi = \Phi_l(T, P)$. Сама кривая равновесия $P = P(T)$ задает точки излома поверхности $\Phi = \Phi(T, P)$. В этих точках первые производные потенциала Гиббса $\Phi(T, P)$ изменяются скачком, что полностью согласуется с результатами предыдущей лекции.

Оказывается, что, зная величину скачков производных, можно найти угол наклона кривой $P = P(T)$. Действительно, рассмотрим две бесконечно близкие точки (T, P) и $(T + dT, P + dP)$, лежащие на кривой равновесия (рис. 9, а). Перейдем из первой точки во вторую по двум разным путям: сначала сместившись вверх на dP , а затем вправо на dT или наоборот – сначала вправо на dT , а затем вверх на dP . В первом случае мы будем двигаться по гладкому участку поверхности слева от излома, а во втором – справа от излома. Приращения функции $\Phi(T, P)$ при таких приращениях аргументов будут даваться выражениями

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi_l}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi_l}{\partial P} dP, \quad d\Phi = \frac{\partial \Phi_g}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi_g}{\partial P} dP.$$

Поскольку функция $\Phi(T, P)$ является непрерывной во всей области определения, эти приращения должны совпадать, т. е.

$$\left(\frac{\partial \Phi_l}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_g}{\partial T} \right) dT = \left(\frac{\partial \Phi_g}{\partial P} - \frac{\partial \Phi_l}{\partial P} \right) dP.$$

Учитывая, что $\partial \Phi / \partial T = -S$, а $\partial \Phi / \partial P = V$, можем переписать последнее равенство как

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_l - S_g}{V_l - V_g}.$$

¹¹Здесь мы игнорируем метастабильные состояния перегретой жидкости или переохлажденного пара.

Разность, стоящая в числителе, есть изменение энтропии системы при переходе N_A молей водяного пара в жидкость. Соответственно, разность в знаменателе дает изменение объема системы при конденсации N_A молей пара. Поскольку рассматриваемый фазовый переход происходит при постоянной температуре T , величина $Q = T(S_l - S_g)$ имеет смысл количества теплоты, выделившейся при конденсации ν молей пара. Поделив числитель и знаменатель на N , перепишем правую часть уравнения в терминах молярных объемов и молярной теплоты испарения¹² q :

$$(66) \quad \frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_g - v_l)}.$$

Это равенство известно как *уравнение Клапейрона*. Из него можно сделать следующие выводы. При испарении жидкости, когда объем увеличивается ($v_g > v_l$), а тепло поглощается ($q > 0$), производная $dP/dT > 0$ и кривая равновесия является возрастающей. То же самое справедливо и для процесса плавления большинства кристаллических тел. Однако имеются исключения. Например, для воды $v_l < v_g$, причем теплота плавления льда $q > 0$. В этом случае $dP/dT < 0$ и кривая равновесия имеет обратный наклон.

На рис. 9, *b* изображено сечение графика функции $\Phi(T, P)$ плоскостью $T = \text{const}$. Точка излома P_t соответствует критическому давлению, при котором происходит фазовое превращение жидкости в пар. Сравнивая этот график с графиком на рис. 8, *d*, можно заключить, что скорректированный потенциал Гиббса газа Ван-дер-Ваальса $\Phi^*(T, P)$ получается «склеиванием» потенциалов Гиббса жидкости и газа в точках пересечения их графиков, т. е. вдоль кривой равновесия $P(T)$. При этом «лишние» участки AB и AD соответствуют метастабильным состояниям перегретой жидкости и переохлажденного пара.

$r=3$, $m=1$. Система состоит из смеси трех разных фаз: твердой, жидкой и газообразной. Степень изменчивости системы равна нулю, что означает отсутствие произвола: три фазы могут сосуществовать лишь при определенных значениях давления и температуры. Равновесие трех фаз предполагает попарные равновесия, выражающиеся уравнениями

$$\mu_g(T, P) = \mu_l(T, P) = \mu_s(T, P).$$

Кривые сосуществования для каждой пары фаз разбивают плоскость P – T на три области (по числу различных фаз) и пересекаются в одной общей точке. Эта точка называется *тройной точкой*.

¹²Соответственно, теплота конденсации равна $-q$.

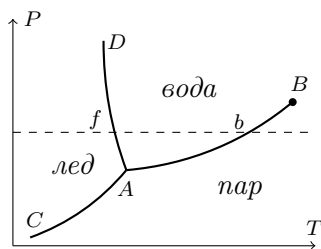


Рис. 10

Тройная точка воды имеет координаты $T = 0,0078\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 0,006\text{ атм.}$ Так как давление в тройной точке меньше атмосферного, то изобара $P = 1\text{ атм}$ пересекает все три области. Следовательно, в земных условиях вода может существовать в трех агрегатных состояниях. Точка пересечения изобары с кривой AD отвечает температуре замерзания воды при атмосферном давлении ($T_f = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Пересечение с кривой AB дает точку кипения воды при атмосферном давлении ($T_b = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Кривая равновесия *вода-пар* поднимается из точки A до критической точки B . По достижении точки B двухфазная система прекращает существование и становится однофазной.

Для некоторых веществ (например, кристаллического йода) давление в тройной точке оказывается выше атмосферного. Для таких веществ изобара $P = 1\text{ атм}$ лежит ниже тройной точки, вследствие чего переход из твердого состояния в газообразное состояние происходит непосредственно, минуя жидкую фазу. При атмосферном давлении такие вещества не плавятся, а испаряются непосредственно из твердой фазы. Такой процесс испарения твердых тел называется *сублимацией*.

УПРАЖНЕНИЯ

10.1. При выводе правила фаз Гиббса неявно предполагалось, что каждая компонента входит во все фазы. Как изменится правило Гиббса, если некоторые фазы не содержат некоторых компонент?

10.2. Определите степень изменчивости следующих гетерогенных систем:

- 1) раствор поваренной соли и пищевой соды в воде в присутствии кристаллов обеих солей и паров воды;
- 2) тех же солей в присутствии льда, кристаллов обеих солей и водяного пара;
- 3) слабый раствор сахара в воде с керосином при наличии льда и пара.

10.3. Кристаллический хлорид аммония NH_4Cl частично разлагается в смесь газов NH_3 и HCl . Чему равна степень изменчивости такой системы?

10.4. В результате химической реакции из смеси газов аммиака NH_3 и хлороводорода HCl образуются кристаллы хлорида аммония NH_4Cl . Определите степень изменчивости данной системы.

10.5. Кристаллический карбонат кальция CaCO_3 может диссоциировать на твердый оксид кальция CaO и углекислый газ CO_2 . Рассмотрим систему, состоящую из

смеси всех трех веществ при постоянной температуре. Как изменится давление в системе, если в нее добавить немного углекислого газа?

10.6. Объясните, почему вблизи тройной точки кривая фазового равновесия *лед–пар* имеет более крутой наклон к оси температур, чем кривая фазового равновесия *вода–пар* (см. рис. 10).

10.7. (Приближение Клапейрона – Клаузиуса.) Получите приближенную зависимость давления насыщенного пара от температуры, предполагая, что в рассматриваемом диапазоне температур $v_g \gg v_l$, $q = \text{const}$ и для пара выполняется уравнение состояния идеального газа.

10.8. В окрестности тройной точки давление насыщенных паров жидкого нашатырного спирта удовлетворяет уравнению

$$(67) \quad \ln P = 24,38 - \frac{3063}{T}.$$

(Давление приведено в паскалях.) Давление насыщенного пара над твердым нашатырем описывается аналогичным уравнением

$$(68) \quad \ln P = 27,92 - \frac{3754}{T}.$$

Используя эти данные, определите координаты тройной точки нашатыря, а также теплоту парообразования, сублимации и плавления.

10.9. Известно, что некоторая жидкость закипает при температуре 127°C и давлении 750 мм рт. ст., а ее теплота испарения равна 1000 Кал/моль. При какой температуре будет закипать жидкость, если давление увеличится до 757,5 мм рт. ст.?

10.10. Известно, что удельный объем льда при 0°C равен $v' = 1,091 \text{ см}^3/\text{г}$, а воды – $v'' = 1 \text{ см}^3/\text{г}$. Теплота перехода $q = 335 \text{ Дж/г}$. На сколько нужно увеличить давление, чтобы уменьшить температуру плавления на 1°C ?

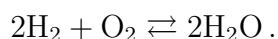
Лекция 11

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГАЗАХ

Химическое равновесие в газовой фазе. – Закон действующих масс. – Константа химического равновесия. – Теплота реакции. – Уравнение Вант-Гоффа. – Принцип Ле Шателье.

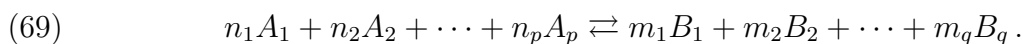
Термодинамика позволяет ответить на ряд важных вопросов, относящихся к термодинамическому равновесию систем, в которых происходят химические превращения. Здесь мы рассмотрим однофазную систему, состоящую из смеси газов.

Пусть имеется сосуд, заполненный смесью водорода, кислорода и водяного пара. Из химии известно, что компоненты этой смеси могут взаимодействовать между собой в соответствии с формулой



Стрелки указывают на то, что данная химическая реакция может протекать в обоих направлениях. Стрелка слева направо соответствует прямой реакции синтеза, когда кислород и водород соединяются в молекулу воды. Стрелка в обратном направлении описывает реакцию диссоциации: молекула воды распадается на молекулы водорода и кислорода. Из опыта известно, что при фиксированной температуре в системе наступает химическое равновесие, при котором количество вещества в каждой компоненте остается постоянным. Постоянство вещества вовсе не означает прекращения химических реакций. Просто скорости диссоциации и синтеза молекул оказываются равными, так что на микроскопическом уровне равновесие является динамическим – новые молекулы постоянно образуются и распадаются, но общий баланс сохраняется. Если систему вывести из состояния равновесия, увеличив, например, количество водяного пара, то это приведет к преобладанию реакций диссоциации над реакциями синтеза и система постепенно вернется к равновесию.

Химическим равновесием в газах управляет закон действующих масс. Запишем уравнение химической реакции в общем виде¹³:



Здесь символами A_i , B_j обозначены молекулы газа, участвующие в реакции, а n_i и m_j – некоторые целые числа. Уравнение выражает закон сохранения массы, поскольку общее число атомов каждого элемента, входящих в состав молекул типа A , должно совпадать с количеством тех же атомов в молекулах типа B . Обозначим через $[A_i]$ и

¹³Такие уравнения называются *стехиометрическими*. Соответственно, целочисленные коэффициенты, входящие в уравнение, называются *стехиометрическими коэффициентами*.

$[B_j]$ молярные концентрации газов (т. е. количество молей газа на единицу объема). Тогда закон действующих масс выразится формулой

$$(70) \quad \frac{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots [A_p]^{n_p}}{[B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2} \dots [B_q]^{m_q}} = K(T).$$

Иначе говоря, в состоянии химического равновесия левая часть равенства является лишь функцией температуры. Функция $K(T)$ называется *константой химического равновесия*. Впрочем, константой эта величина является только при фиксированной температуре. Вид функции $K(T)$ зависит от конкретной химической реакции. Для некоторых реакций и температур она мала, и это означает, что равновесие смещается вправо и совокупная концентрация газов типа B значительно превышает концентрацию газов типа A . Если же $K(T)$ велико, то наблюдается обратная картина.

К закону действующих масс можно прийти на основе следующих простых рассуждений. Молекулы газа вступают в реакцию в результате столкновений. Очевидно, что прямая реакция может произойти, когда в одной точке (или, вернее, малой области) пространства n_1 молекул газа A_1 столкнутся с n_2 молекулами газа A_2 и одновременно с n_3 молекулами газа A_3 и т. д. Ясно, что вероятность такого события должна быть пропорциональна произведению

$$[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots [A_p]^{n_p}.$$

Поскольку скорости молекул, а следовательно, и частота их столкновений зависят от температуры, то можно предположить, что коэффициент пропорциональности K' также зависит от T . Аналогичное рассуждение показывает, что частота обратных реакций дается выражением

$$K''(T) [B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2} \dots [B_q]^{m_q}.$$

В состоянии химического равновесия эти частоты должны совпадать, откуда немедленно следует, что

$$\frac{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots [A_p]^{n_p}}{[B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2} \dots [B_q]^{m_q}} = \frac{K''(T)}{K'(T)}.$$

Если положить $K = K''/K'$, то это дает (70).

К сожалению, такое элементарное кинетическое рассмотрение хотя и проясняет смысл закона действующих масс, не дает никакой информации о функции $K(T)$. Сейчас мы покажем, что применение термодинамических соображений позволяет не только строго вывести интересующий нас закон, но и найти явное выражение для $K(T)$.

Перенесем в уравнении реакции (69) все члены в левую часть. В результате получим уравнение вида

$$(71) \quad \sum_{i=1}^r n_i X_i = 0,$$

где X_i – химические символы газов, а n_i – некоторые целые числа обоих знаков.

Будем считать, что смесь газов находится в постоянном объеме и при фиксированной температуре. Тогда для определения условий равновесия химической реакции можно воспользоваться принципом минимума свободной энергии. Напомним, что свободная энергия одного моля идеального газа дается выражением

$$F = C_V T + u_0 - T(C_V \ln T + R \ln V + s_0),$$

где C_V , u_0 и s_0 – некоторые константы, зависящие только от природы газа. Общее количество газа X_i в объеме V равно $N_i = V[X_i]$ молей, поэтому парциальная свободная энергия этой компоненты смеси составляет

$$(72) \quad F^i = V[X_i] \{ C_V^i T + u_0^i - T(C_V^i \ln T - R \ln[X_i] + s_0^i) \}.$$

(В соответствии с общим правилом восстановления зависимости фундаментального соотношения от количества вещества мы просто поделили все экстенсивные величины на N_i .) Ввиду свойства аддитивности экстенсивных величин полная свободная энергия смеси газов будет даваться суммой

$$(73) \quad F = \sum_{i=1}^r F^i.$$

Согласно принципу минимума при фиксированных V и T равновесное значение концентраций газов $[X_i]$ должно доставлять минимум функции F . Следует, однако, помнить, что изменение концентраций газов может происходить только в результате химической реакции синтеза-диссоциации, а значит, не может быть совершенно произвольным. Действительно, если в единице объема произошло dm элементарных реакций, то в результате этого количество i -го газа изменилось на $d[X_i] = n_i dm$, где n_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции (71). Это приводит к соотношениям

$$\frac{d[X_i]}{n_i} = \frac{d[X_j]}{n_j}, \quad \forall i, j,$$

эквивалентным наложению термодинамических связей

$$(74) \quad \frac{[X_i]}{n_i} - \frac{[X_j]}{n_j} = C_{ij},$$

где константы $C_{ij} = -C_{ji}$, определяются попарными разностями начальных концентраций газов. Геометрически эти связи выделяют в пространстве состояний системы

некоторую кривую Γ с параметром¹⁴ m . Интегрируя уравнение $d[X_i] = n_i dm$, сразу же получаем параметрическое представление кривой Γ : $[X_i](m) = n_i m + C_i$, где C_i – исходные концентрации газов. Ограничивая дифференциал свободной энергии (73) на эту кривую, находим

$$dF = \sum_{i=1}^r \frac{\partial F^i}{\partial [X_j]} d[X_j] = dm \sum_{i=1}^r n_j \frac{\partial F^i}{\partial [X_j]}.$$

Обнуление этого дифференциала на кривой Γ и дает условие минимума свободной энергии при наличии термодинамических связей (74). Заметим, что правая часть полученного равенства представляет собой линейную комбинацию химических потенциалов реагирующих газов. Действительно, поскольку термодинамические потенциалы внутренней и свободной энергии связаны преобразованием Лежандра, можем написать

$$\frac{\partial F}{\partial [X_i]} = \frac{\partial F}{\partial N_i} V = \frac{\partial U}{\partial N_i} V = \mu_i V.$$

С учетом этого равенства условие химического равновесия принимает вид

$$(75) \quad \sum_{i=1}^r n_i \mu_i = 0.$$

Как видно, оно получается из уравнения химической реакции (71) заменой символов реагирующих веществ X_i на соответствующие химические потенциалы μ_i . Этот же рецепт работает и в том случае, когда в системе протекает несколько химических реакций одновременно. Формальная замена $X_i \rightarrow \mu_i$ в соответствующих стехиометрических уравнениях приводит тогда к *системе уравнений* химического равновесия.

Используя явное выражение (72) для свободной энергии газов, находим

$$(76) \quad V \mu_i = \{C_V^i T + u_0^i - T(C_V^i \ln T - R \ln [X_i] + s_0^i) + RT\}.$$

Условие равновесия (75) очевидно эквивалентно тождеству

$$e^{\frac{V}{RT} \sum_{i=1}^r n_i \mu_i} = 1.$$

Закон действующих масс получается теперь подстановкой в последнее уравнение выражения (76). После несложных алгебраических преобразований приходим к окончательному выражению

$$(77) \quad [X_1]^{n_1} [X_2]^{n_2} \dots [X_r]^{n_r} = e^{-\frac{1}{R} \sum_{i=1}^r n_i (R + C_V^i + s_0^i)} T^{\frac{1}{R} \sum_{i=1}^r C_V^i n_i} e^{-\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r n_i u_0^i}.$$

Заметим, что правая часть равенства является лишь функцией температуры. Таким образом, применение термодинамических методов позволяет не только доказать закон

¹⁴Параметр m иногда называют *степенью протекания реакции*. Можно считать, что он равен нулю до начала реакции и достигает своего максимального значения M по окончании реакции.

действующих масс, но и определить константу химического равновесия $K(T)$. Как видно, зависимость последней от температуры определяется в основном экспоненциальным множителем. Для более детального анализа температурной зависимости химического равновесия определим такое важное понятие, как *теплота реакции*.

Известно, что большинство химических реакций, в том числе в газовой фазе, сопровождаются выделением или поглощением тепла. В первом случае говорят об *экзотермической*, а во втором – об *эндотермической* реакции. Ясно, что тепловой эффект реакции зависит в общем случае от условий ее протекания. Надо различать, например, реакции, проходящие при постоянном объеме, давлении или температуре.

Пусть реакция протекает в термостате постоянного объема. Такая термодинамическая система не совершает работы, а следовательно, все выделившееся в процессе реакции тепло равно убыли $(-\Delta U)$ ее внутренней энергии:

$$(78) \quad Q = -\Delta U.$$

Вспомним, что энергия одного моля идеального газа равна $U = C_V T + u_0$. Поэтому когда в процессе реакции количество газа X_i изменилось на n_i молей, внутренняя энергия всей системы изменилась на

$$(79) \quad \Delta U = \sum_{i=1}^r n_i (C_V^i T + u_0^i).$$

Взятая с обратным знаком эта величина и называется теплотой реакции Q . С другой стороны, логарифмируя константу равновесия в правой части уравнения (77), получим выражение

$$\ln K(T) = -\frac{1}{R} \sum_{i=1}^r n_i (R + C_V^i + s_0^i) + \frac{1}{R} \ln T \sum_{i=1}^r C_V^i n_i - \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r n_i u_0^i,$$

чья производная по температуре имеет вид

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r C_V^i n_i + \frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^r n_i u_0^i.$$

Сравнивая последнее равенство с выражением (79) для теплоты реакции (78), получаем *уравнение Вант-Гоффа*

$$(80) \quad \frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{Q}{RT^2}.$$

Это уравнение сразу же позволяет сделать качественные выводы о поведении системы. Если теплота реакции $Q > 0$, то реакция экзотермична и $dK/dT > 0$. В этом случае константа равновесия увеличивается с ростом температуры и, как видно из (77), химическое равновесие смещается в сторону образования исходных веществ

(реакция идет в направлении $A \leftarrow B$). Наоборот, уменьшение константы равновесия с ростом температуры (что означает $Q < 0$) сдвигает равновесие в сторону прямой реакции $A \rightarrow B$. Ясно, что если прямая реакция была экзотермична, то обратная будет эндотермичной, и наоборот.

Таким образом, мы приходим к следующему правилу, позволяющему без каких-либо вычислений определить направление смещения равновесия при изменении температуры. Нагревание сдвигает равновесие в сторону процесса, идущего эндотермически, а охлаждение – в сторону экзотермического процесса. Этот вывод есть одно из проявлений так называемого *принципа Ле Шателье*: при изменении внешних параметров каждая устойчивая термодинамическая система стремится так изменить свои внутренние параметры, чтобы восстановить исходное состояние равновесия.¹⁵

В заключение обсудим зависимость химического равновесия от объема реагирующих газов. Величина объема V входит в левую часть закона действующих масс через концентрации веществ, $[X_i] = N_i/V$. Поэтому увеличение объема газов в λ раз (при постоянной температуре) приводит к умножению левой части равенства на $\lambda^{\sum_{i=1}^r n_i}$. Пусть, например, $\sum_{i=1}^r n_i > 0$. Тогда общее число молекул газа в результате прямой реакции уменьшается, что характерно для реакции синтеза. (Соответственно, обратная реакция описывает процесс диссоциации, при котором общее число молекул увеличивается.) Заметим, что правая часть уравнения (77) вообще не зависит от объема и при заданной температуре является константой. Поэтому для сохранения равенства необходимо, чтобы увеличение объема газов сопровождалось изменением концентраций газов, а именно: концентрация реагирующих газов слева должна возрасти, а концентрация газов в правой части – уменьшиться. В результате химическое равновесие смещается влево ($A \leftarrow B$). С другой стороны, изотермическое увеличение объема идеального газа эквивалентно уменьшению его давления. Это приводит нас к интуитивно понятному выводу о том, что низкое давление способствует процессам диссоциации, а высокое – процессам синтеза. Такое поведение химических реакций в газовой фазе является еще одной демонстрацией принципа Ле Шателье: с повышением давления общая концентрация смеси газов уменьшается, что должно приводить к уменьшению давления, и наоборот, уменьшение давления вызывает рост концентрации, что способствует увеличению давления.

¹⁵Принцип Ле Шателье можно рассматривать как термодинамический аналог закона индукции Ленца: индуктивный электрический ток имеет такое направление, при котором ослабляется вызывающая его причина.

Отметим, что условие химического равновесия (75) и закон действующих масс (70) применимы и к химическим реакциям в жидкой фазе. Вычисление константы химического равновесия требует, однако, знания химических потенциалов растворов. Этот вопрос будет рассмотрен в следующей лекции.

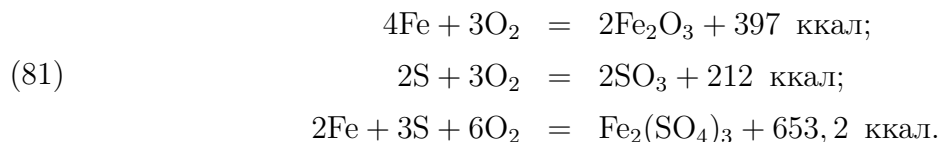
УПРАЖНЕНИЯ

11.1. (Закон Гесса.) Покажите, что тепловой эффект химической реакции, происходящей при постоянном объеме или давлении, не зависит от пути, по которому система переходит из одного состояния в другое.

11.2. Определите тепловой эффект Q реакции



при постоянном давлении, если известно, что



11.3. Определите, куда сместится равновесие в реакциях синтеза и разложения



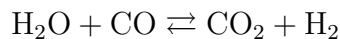
при увеличении температуры.

11.4. Куда сместится равновесие в реакции образования/разложения карбоната кальция



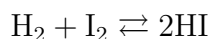
при понижении давления?

11.5. В реакции образования водяного газа



равновесие наступило при $T = 1259 \text{ K}$. Известен и равновесный состав: $N_{\text{CO}_2} = 0,7$ моль, $N_{\text{CO}} = 9,46$ моль, $N_{\text{H}_2\text{O}} = 9,46$ моль, $N_{\text{H}_2} = 80,38$ моль. Определите константу равновесия K . Что произойдет с константой равновесия при увеличении давления?

11.6. При температуре $T = 717 \text{ K}$ в реакции синтеза йодистого водорода



достигается равновесие. Определите число молей йодистого водорода HI, если вначале имелось $N_{\text{I}_2} = 2,94$ молей йода и $N_{\text{H}_2} = 8,1$ молей водорода. Константа равновесия при $T = 717 \text{ K}$ равна $K = 0,02$.

Лекция 12

ТЕРМОДИНАМИКА СЛАБЫХ РАСТВОРОВ

Потенциал Гиббса слабого раствора. – Закон Вант-Гоффа. – Осмотическое давление.

Раствор считается слабым, если количество растворителя намного превышает количество растворенных в нем веществ. Хотя под растворами обычно понимаются жидкости, в нашем дальнейшем рассмотрении агрегатное состояние вещества не будет играть никакой роли: раствор может быть жидким, газообразным или даже твердым. Примерами твердых растворов являются сплавы металлов. Будем считать, для простоты, что раствор является двухкомпонентным, т. е. состоит из растворителя и одного растворенного в нем вещества.

Для описания термодинамических свойств раствора необходимо знать выражение для какого-либо термодинамического потенциала. В данном случае наиболее удобным оказывается представление Гиббса, в котором независимыми термодинамическими переменными системы являются температура раствора T , давление P , количество растворителя N_0 и количество растворенного вещества N_1 . Отношение $n = N_1/N_0$ естественно назвать концентрацией раствора. Очевидно, что, как температура и давление, концентрация является интенсивным термодинамическим параметром системы. Наше предположение состоит в том, что $n \ll 1$.

Рассмотрим для начала раствор (или, лучше сказать, смесь) двух идеальных газов. Потенциал Гиббса каждой компоненты дается выражением

$$(82) \quad \Phi_i(T, P_i, N_i) = N_i \mu_i(T, P), \quad i = 0, 1,$$

$$\mu_i = RT \ln P_i + C_V^i T - T C_V^i \ln T + U_0 - S_0^i T - RT \ln RT + RT = RT \ln P_i + f_i(T),$$

а потенциал смеси – суммой потенциалов компонент

$$(83) \quad \Phi = \Phi_0 + \Phi_1 = \sum_{i=0,1} RT N_i \ln \frac{N_i}{N_0 + N_1} + \sum_{i=0,1} N_i \phi_i(T, P),$$

где $\phi_i = f_i + RT \ln P$. В последнем равенстве мы выразили парциальные давления газов через общее давление P по формуле

$$P_i = \frac{P N_i}{N_0 + N_1},$$

а также сгруппировали все слагаемые в члены, зависящие от N линейно и логарифмически. Обратим внимание на первую сумму в (83). Она не зависит от природы газов и после деления на T называется *энтропией смешивания* (см. упражнение 3.8).

В случае, когда $N_0 \gg N_1$, логарифмические члены можно несколько упростить:

$$N_1 \ln \frac{N_1}{N_0 + N_1} \approx N_1 \ln \frac{N_1}{N_0}, \quad N_0 \ln \frac{N_0}{N_0 + N_1} = -N_0 \ln \left(1 + \frac{N_1}{N_0} \right) \approx -N_1.$$

Это позволяет записать (83) в виде

$$(84) \quad \Phi = RTN_1 \ln(N_1/N_0) + \sum_{i=0,1} N_i \varphi_i(T, P),$$

где $\phi_1 = \varphi_1$, а $\varphi_0 = \phi_0 - RT$. Дифференцируя этот потенциал по P , получим выражение для объема как функции температуры, давления и числа частиц:

$$V = N_0 v_0(T, P) + N_1 v_1(T, P), \quad v_i = \frac{\partial \phi_i}{\partial P} = \frac{RT}{P}.$$

Величины v_i имеют, очевидно, смысл молярных объемов газов при заданных температуре и давлении и для всех идеальных газов совпадают. Энергия одного моля идеального газа является, как известно, линейной функцией температуры, поэтому энергия смеси газов будет даваться суммой

$$U = N_0(C_V^0 T + U_0^0) + N_1(C_V^1 T + U_0^1).$$

Отметим, что как энергия, так и объем смеси газов являются линейными функциями количества вещества.

Обратимся к рассмотрению общих растворов. В выбранном нами гиббсовском представлении объем V и внутренняя энергия U раствора не являются независимыми переменными, но записываются как функции T, P, N_0 и N_1 . С другой стороны, будучи экстенсивными величинами, они могут быть всегда представлены в виде

$$V = N_0 v(T, P, n), \quad U = N_0 u(T, P, n).$$

Далее мы предположим, что эти функции являются аналитическими функциями концентрации, т. е. могут быть разложены в сходящийся степенной ряд по n в окрестности нуля. Ввиду малости n ограничимся в этих разложениях только линейными членами:

$$(85) \quad V = N_0 v_0(T, P) + N_1 v_1(T, P), \quad U = N_0 u_0(T, P) + N_1 u_1(T, P).$$

Функции v_0 и u_0 имеют смысл молярного объема и молярной внутренней энергии чистого растворителя. Слагаемое с u_1 описывает изменение внутренней энергии раствора за счет взаимодействия молекул растворенного вещества с растворителем. Отбрасывая члены, квадратичные по n , мы фактически пренебрегаем вкладом в энергию за счет взаимодействий молекул растворенного вещества друг с другом, что представляется вполне разумным приближением в случае слабых растворов. Оба выражения (85) содержат в себе предположение об аддитивности функции объема и энергии при

смешении двух веществ. Выше мы видели, что свойство аддитивности имеет место для смеси идеальных газов. С хорошим приближением оно также выполняется для многих жидкостей и твердых тел. Имеются, однако, и некоторые исключения. Например, общий объем раствора этилового спирта в воде заметно отличается от суммы объемов чистых компонент, а при смешении серной кислоты с водой выделяется значительное количество тепла, что говорит об уменьшении энергии раствора при заданных температуре и давлении. Растворы, для которых с хорошей точностью выполняется свойство аддитивности объема и энергии, принято называть *совершенными*.

По определению потенциал Гиббса получается преобразованием Лежандра из функции внутренней энергии. Это позволяет записать его в виде

$$(86) \quad \Phi = U - PV - TS.$$

Если бы мы имели выражение для внутренней энергии как функции своих естественных переменных S, V и N , то, используя определения температуры $T = \partial U / \partial S$ и уравнения состояния (85), мы могли бы выразить энтропию как функцию T, P, N . Однако имеющееся выражение для энергии (85) этого сделать не позволяет. Тем не менее с помощью фундаментального соотношения Гиббса (39) возможно вычислить дифференциал энтропии при постоянных N_0 и N_1 :

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} = \sum_{i=0,1} N_i \frac{du_i + Pdv_i}{T}.$$

Поскольку левая часть является полным дифференциалом при постоянных N_0 и N_1 , правая часть также должна даваться линейной комбинацией полных дифференциалов, т. е. $dS = \sum_i N_i ds_i$. Интегрируя последнее уравнение, получаем

$$S = \sum_{i=0,1} N_i s_i(T, P) - C(N_0, N_1),$$

где константа интегрирования является произвольной функцией N_0 и N_1 . Подставляя это выражение в (86) и используя (85), находим

$$(87) \quad \Phi(P, T, N) = \sum_{i=0,1} N_i \phi_i(P, T) + TC(N_1, N_2).$$

Функции ϕ_0 и ϕ_1 определяются свойствами раствора и не могут быть найдены с помощью термодинамических методов. Напротив, функция C имеет универсальный вид для всех растворов. Для определения ее вида воспользуемся аргументом Планка: поскольку при выводе потенциала (86) не делалось никаких предположений о значениях давления и температуры, мы можем выбрать давление P настолько маленьким, а температуру T настолько большой, что весь раствор испарится и будет представлять

собой смесь идеальных газов. Сравнивая тогда логарифмические и линейные члены в формулах (83, 84) и (87), приходим к выводу, что C следует выбрать равным $N_1 \ln n$. Линейные же члены по N остаются по-прежнему неопределенными. Итак, имеем

$$(88) \quad \Phi(P, T, N) = \sum_{i=0,1} N_i \varphi_i(T, P) + RT N_1 \ln(N_1/N_0).$$

Наибольший интерес в этом выражении представляет последнее слагаемое, происходящее из энтропии смешивания. Оно не зависит от природы раствора и задается логарифмической функцией концентрации. Хотя эта функция и непрерывна, все ее производные по N_1 в нуле обращаются в бесконечность. Это еще раз показывает, что предположение об аналитичности функций объема и энергии (85) от концентрации вовсе не является «само собой разумеющимся». Потенциал Гиббса раствора, а также его энтропия таким свойством, как мы видим, не обладают.

В качестве немедленного приложения полученных формул рассмотрим задачу о давлении насыщенного пара над слабым раствором. Для простоты предположим, что растворенное вещество не является летучим, так что пар состоит из чистого растворителя. В лекции 10 мы установили, что при равенстве температур и давлений условие равновесия фаз сводится к равенству их химических потенциалов. Обозначим через μ' химический потенциал пара, а через μ – раствора. Тогда из (88) следует, что

$$\mu(T, P) = \frac{\partial \Phi}{\partial N_0} = \varphi_0(T, P) - RTn,$$

где функция $\mu_0 = \varphi_0(T, P)$ есть химический потенциал чистого растворителя. Условие равновесия принимает вид

$$(89) \quad \mu_0(T, P) - \mu'(T, P) = RTn.$$

Пусть P_0 – давление насыщенного пара чистого растворителя при температуре T . Величины P_0 и T будут удовлетворять уравнению (89), если положить $n = 0$. Поскольку раствор предполагается слабым, соответствующее равновесное давление P будет отличаться от P_0 на малую величину $\Delta P = P - P_0$. Разлагая левую часть (89) по степеням ΔP и удерживая члены первого порядка, находим

$$\Delta P \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P} - \frac{\partial \mu'}{\partial P} \right) = RTn.$$

Члены, стоящие в круглых скобках, представляют собой молярные объемы растворителя и пара. Обозначая эти величины через v_0 и v' , перепишем последнюю формулу в виде

$$(90) \quad \Delta P = - \frac{RTn}{v' - v_0}.$$

Поскольку объем v' одного моля пара намного больше объема v_0 такого же количества жидкого растворителя, величина ΔP отрицательна. Следовательно, при заданной температуре давление насыщенного пара над раствором всегда ниже, чем давление над чистым растворителем. Пренебрегая в формуле (90) объемом жидкой фазы по сравнению с газообразной, перепишем ее в виде

$$\Delta P = -\frac{RTn}{v'} = -P_0 n.$$

Здесь мы воспользовались уравнением состояния идеального газа $P_0 V = NRT$. В результате мы приходим к *закону Рауля*, утверждающему, что относительное *понижение* давления насыщенного пара равно концентрации раствора: $|\Delta P/P_0| = n$. Замечательно, что эта величина не зависит от химической природы раствора.

Предположим теперь, что два химически одинаковых раствора, но с разной концентрацией растворенного вещества, разделены полупроницаемой перегородкой. Эта перегородка свободно пропускает молекулы растворителя, но совершенно непроницаема для молекул растворенного вещества. Оказывается, что в этом случае давление с обеих сторон перегородки будет различным. Разность этих давлений называется *осмотическим давлением*, а само явление – *осмосом*. Примером полупроницаемых перегородок для водных растворов являются клеточные мембраны. Постоянное осмотическое давление внутри клеток придает прочность и упругость живым тканям. Осмос участвует в переносе питательных веществ в стволах высоких деревьев, где капиллярный перенос уже не способен выполнять эту функцию; возникающее при этом осмотическое давление может достигать десятков атмосфер.

Обозначим концентрации растворов через n_1 и n_2 , а давления с обеих сторон перегородки – через P_1 и P_2 . Условие равновесия выражается равенством химических потенциалов обоих растворов:

$$(91) \quad \mu_0(P_1, T) - RTn_1 = \mu_0(P_2, T) - RTn_2,$$

где μ_0 – химический потенциал чистого растворителя. Поскольку концентрации n_1 и n_2 предполагаются малыми, то и разность давлений $\Delta P = P_2 - P_1$ (т. е. осмотическое давление) мало отличается от нуля. Поэтому, раскладывая $\mu_0(T, P_2) = \mu_0(T, P_1 + \Delta P)$ в формуле (91) в ряд по степеням ΔP и ограничиваясь первым приближением, получим

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial P} \Delta P = (n_2 - n_1)RT.$$

Но величина $v_0 = \partial\mu_0/\partial P$ представляет собой молярный объем чистого растворителя. Таким образом,

$$\Delta P = (n_2 - n_1) \frac{RT}{v}.$$

В случае, когда с одной стороны перегородки находится чистый растворитель, т.е. $n_1 = 0$, $n_2 = n$, последняя формула принимает вид

$$(92) \quad \Delta P = \frac{nRT}{v} = \frac{NRT}{V},$$

где V – объем растворителя, а N – число молекул растворенного вещества. Эта формула была впервые получена Вант-Гоффом. Она совершенно идентична уравнению состояния идеального газа, если отождествить давление газа с осмотическим давлением, объем газа – с объемом раствора, а количество молекул газа – с количеством растворенного вещества. Обратим также внимание на то, что величина осмотического давления определяется только количеством растворенного вещества и совершенно не зависит от химической природы раствора.

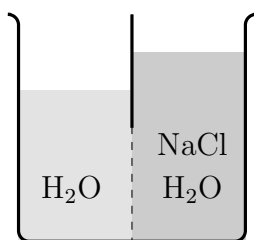


Рис. 11

Этот простой термодинамический результат легко понять с точки зрения кинетической теории. Так как растворитель свободно проходит через полупроницаемую перегородку, давление, создаваемое ударами его молекул, одинаково с обеих сторон перегородки и может не учитываться. Избыточное давление создается ударами молекул растворенного вещества, находящихся по одну сторону от перегородки (рис. 11). Отсюда, в частности, следует, что число и интенсивность этих ударов такие же, как если бы растворенное вещество находилось в газообразной фазе. Следовательно, наличие растворителя никак не влияет на среднюю скорость молекул; последняя, как и следовало ожидать, определяется только температурой раствора.

При изучении термодинамических свойств жидких растворов нужно иметь в виду, что молекулы многих неорганических веществ подвержены процессу диссоциации. Например, когда поваренная соль растворяется в воде, почти все ее молекулы распадаются на ионы Na^+ и Cl^- . Поэтому эффективное число молекул удваивается. Существуют, конечно, электролиты, распадающиеся и на большее число ионов. Сильные электролиты практически полностью диссоциируют на ионы. Поэтому для сильных электролитов во всех приведенных выше формулах достаточно умножить количество растворенного вещества N_1 на число ионов, на которые распадается одна молекула

растворенного вещества. В случае же слабых электролитов устанавливается некоторое динамическое равновесие между процессами диссоциации и рекомбинации ионов, поэтому диссоциация является неполной.

УПРАЖНЕНИЯ

12.1. Пусть имеются две несмешивающиеся жидкости A и B (например, вода и бензин) и третья жидкость C , растворимая как в A , так и в B . Предположим, что слабый раствор C в A приводится в соприкосновение со слабым раствором C в B . Покажите, что после установления равновесия отношение концентраций этих растворов при фиксированных температуре и давлении есть величина постоянная.

12.2. Раствор газа в жидкости находится в соприкосновении с самим газом. Покажите, что равновесная концентрация газа в жидкости при данной температуре пропорциональна давлению газа над раствором.

12.3. Используя условие равновесия (89), определите разность между температурой кипения слабого раствора и температурой кипения чистого растворителя. Покажите, что эта величина обратно пропорциональна удельной теплоте испарения растворителя.

12.4. Определите осмотическое давление и изменение температуры кипения раствора, содержащего 30 г поваренной соли в 1 л воды.

12.5. Сто грамм некоторого вещества растворили в 1 л воды. Давление паров воды при этом упало на 6%. Какой из трех вариантов раствора является наиболее вероятным: поваренной соли (NaCl), сахара ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), кальцинированной соды (Na_2CO_3)?

12.6. Какую максимальную работу может совершить термодинамическая система, состоящая из одного литра пресной и одного литра морской воды? Предполагается, что обе емкости с жидкостью находятся на одном уровне над поверхностью Земли, оба раствора имеют одинаковую температуру 25°C (равную температуре окружающей среды), а концентрация ионов солей в морской воде равна приблизительно 1,13 моль/л. Придумайте устройство, способное вырабатывать электрическую энергию при наличии неограниченных запасов пресной и морской воды.

Лекция 13

ТЕРМОДИНАМИКА ИЗЛУЧЕНИЯ

Энергия и давление электромагнитного излучения. – Энтропия равновесного излучения. – Закон Стефана – Больцмана. – Спектральное распределение. – Формула Планка.

Хорошо известно, что выравнивание температур между нагретыми телами может происходить не только путем теплопроводности, но и за счет испускания и поглощения электромагнитного излучения. Такое излучение принято называть тепловым. Характерной особенностью электромагнитного излучения является то, что эта система, будучи непрерывно распределенной в пространстве, обладает бесконечным числом степеней свободы. Это делает принципиально возможным применение к нему термодинамических методов исследования. В этой лекции мы обсудим термодинамические свойства теплового излучения, находящегося в равновесии с окружающими телами. Заметим, что наличие тел совершенно необходимо для релаксации системы к состоянию термодинамического равновесия, поскольку в рамках классической электродинамики сами по себе электромагнитные волны не способны взаимодействовать друг с другом. Это свойство излучения во многом напоминает поведение идеального газа, выравнивание давления и температуры в котором возможно только за счет соударений молекул газа со стенками сосуда.

Представим себе материальную полость заполненную электромагнитным излучением. Пусть в состоянии термодинамического равновесия стенки полости характеризуются некоторой температурой T . Тогда эту же температуру следует приписать и тепловому излучению внутри полости, поскольку между стенками полости и излучением достигнуто равновесие. Объем полости V является еще одним термодинамическим параметром, характеризующим тепловое излучение. Как любая материальная субстанция, электромагнитное поле обладает энергией. Примем, что в энтропийном представлении все экстенсивные параметры равновесного теплового излучения исчерпываются его полной энергией и объемом, так что рассматриваемая система является двумерной. Для нахождения энтропийной функции и $S = S(U, V)$ необходимо знать уравнения состояния, связывающие температуру и давление теплового излучения с его энтропией и объемом. Эту дополнительную информацию можно извлечь из уравнений движения электромагнитного поля. Напомним, что в рамках классической электродинамики состояние электромагнитного поля в каждой точке пространства-времени описывается векторами напряженности его электрической и магнитной компонент, для которых приняты стандартные обозначения $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$. В отсутствие электрических зарядов эти

величины удовлетворяют уравнениям Максвелла

$$(93) \quad \begin{aligned} \dot{\mathbf{E}} &= c \operatorname{rot} \mathbf{H}, & \dot{\mathbf{H}} &= -c \operatorname{rot} \mathbf{E}, \\ \operatorname{div} \mathbf{E} &= 0, & \operatorname{div} \mathbf{H} &= 0, \end{aligned}$$

где c – скорость света, а точкой обозначена производная по времени. Плотность энергии электромагнитного поля в гауссовой системе единиц дается суммой

$$\mathcal{E} = \frac{1}{8\pi}(E^2 + H^2).$$

Дифференцируя это выражение по времени и используя (93), можно получить

$$\dot{\mathcal{E}} = \frac{1}{4\pi}(\dot{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{E} + \dot{\mathbf{H}} \cdot \mathbf{H}) = \frac{c}{4\pi}(\mathbf{E} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{H} + \mathbf{H} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{E}) = -\operatorname{div} \mathbf{S}, \quad \mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{H}.$$

Векторное поле $\mathbf{S}$ известно как вектор Пойтинга. Уравнение непрерывности $\dot{\mathcal{E}} = -\operatorname{div} \mathbf{S}$ выражает закон сохранения энергии электромагнитного поля, при этом вектор $\mathbf{S}$ задает поток энергии. Действительно, интегрируя обе части уравнения по некоторой пространственной области D и используя теорему Гаусса, получим

$$\dot{U} = \frac{d}{dt} \int_D \mathcal{E} d^3x = - \int_D \operatorname{div} \mathbf{S} d^3x = - \oint_{\Sigma} \mathbf{S} \cdot d\mathbf{f}.$$

Согласно этому уравнению изменение полной энергии поля U в области D определяется потоком энергии $\mathbf{S}$ через границу области Σ . Если область D представляет собой полость с зеркальными стенками, то на границе области поток энергии $\mathbf{S}$ равен нулю и величина U не меняется со временем.

В рамках релятивистской механики закон сохранения энергии является следствием однородности времени и может быть получен путем применения теоремы Нетер к лагранжиану электромагнитного поля. Аналогичным образом однородность физического пространства приводит к существованию и сохранению импульса электромагнитного поля. Оказывается, что плотность импульса поля пропорциональна вектору Пойтинга:

$$\mathcal{P} = \frac{1}{c} \mathbf{S}.$$

Условие сохранения каждой компоненты импульса приводит к трем уравнениям непрерывности

$$(94) \quad \dot{\mathcal{P}}^i = -\operatorname{div} \mathbf{t}^i, \quad i = 1, 2, 3.$$

Компоненты потоков импульса $\mathbf{t}^i = (t^{ij})$ составляют симметричный тензор второго ранга $t^{ij} = t^{ji}$, известный как тензор напряжений Максвелла:

$$t^{ij} = \frac{1}{4\pi} \left\{ E^i E^j + H^i H^j - \frac{1}{2} \delta^{ij} (E^2 + H^2) \right\}.$$

Как и в случае с энергией, уравнение (94) можно переписать в интегральной форме

$$(95) \quad \dot{p}^i = \frac{d}{dt} \int_D \mathcal{P}^i d^3x = \oint_{\Sigma} \mathbf{t}^i \cdot d\mathbf{f},$$

где вектор $\mathbf{p} = \{p^i\}$ имеет смысл полного импульса поля, заключенного в области D . Согласно законам классической механики производная импульса по времени есть сила, действующая на тело. В нашем случае это сила, с которой стенки полости действуют на заключенное внутри полости излучение. Согласно третьему закону Ньютона такое же силовое воздействие на стенки полости оказывает и излучение. Правая часть уравнения (95) утверждает, что величина этой силы дается интегралом от потока импульса через стенки полости. Пусть $\mathbf{n}$ – единичный вектор нормали в некоторой точке $x \in \Sigma$. Тогда нормальная составляющая силы, действующей на единицу площади поверхности, будет даваться сверткой

$$(96) \quad p = t^{ij} n_i n_j.$$

Величина $p(t, \mathbf{x})$ и определяет давление излучения в точке $x \in \Sigma$. В общем случае это давление зависит также от времени. Существование светового давления было предсказано еще Максвеллом, а экспериментально продемонстрировано П.Н. Лебедевым в 1900 году.

Для расчета давления, создаваемого тепловым излучением, удобно представить электромагнитное излучение как суперпозицию плоских волн с различными амплитудами, частотами и поляризациями. Математически это достигается путем разложения функций $\mathbf{E}(t, \mathbf{x})$ и $\mathbf{H}(t, \mathbf{x})$ в интегралы Фурье. Тогда совокупная энергия такой суперпозиции будет даваться суммой энергий отдельных гармоник, а импульс – суммой импульсов (проверьте!). Поэтому для расчета светового давления на стенки полости достаточно ограничиться случаем плоской волны. Рассмотрим плоскую монохромную волну с частотой ω , распространяющуюся вдоль оси x . Если предположить, что волна линейно поляризована вдоль оси y , то все отличные от нуля компоненты векторов $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ даются выражениями

$$E_y(t, x) = A \cos(\omega(t - x/c) + \phi), \quad H_z = A \cos(\omega(t - x/c) + \phi).$$

Заметим, что $\mathbf{H}^2 = \mathbf{E}^2$ и $\mathbf{H} \cdot \mathbf{E} = 0$, как и должно быть для плоской волны. Плотность энергии равна

$$\mathcal{E} = \frac{1}{4\pi} A^2 \cos^2(\omega(t - x/c) + \phi),$$

а вектор плотности импульса поля направлен вдоль оси x , причем

$$\mathcal{P}_x = \frac{1}{4\pi c} E_y H_z = \frac{1}{c} \mathcal{E} = A^2 \cos^2(\omega(t - x/c) + \phi).$$

Дифференцируя последнее выражение по времени, находим

$$(97) \quad \dot{P}_x = \frac{1}{c} \dot{\mathcal{E}} = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x}.$$

Следовательно, единственная отличная от нуля компонента тензора Максвелла равна $t^{xx} = \mathcal{E}$, и мы приходим к выводу, что плоская волна, падающая перпендикулярно на плоскость yz , создает давление, равное плотности ее энергии. Если плоская волна падает под углом θ к оси x , то величина давления на плоскость yz уменьшается в $\cos^2 \theta$ раз (см. рис. 12). Действительно, согласно общей формуле (96):

$$(98) \quad p = t^{ij} n_i n_j = t^{xx} n_x n_x = \mathcal{E} \cos^2 \theta.$$

Эта величина еще не является тем давлением, которое измеряется в эксперименте. Наблюдаемое значение давления $\bar{p}$ получается усреднением выражения (98) по времени. Интегрируя по периоду колебания волны, находим

$$(99) \quad \bar{p} = u \cos^2 \theta, \quad u = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \mathcal{E}(t, x) dt = \frac{1}{2} A^2.$$

Как и следовало ожидать, временное среднее плотности энергии плоской волны не зависит от точки пространства.

Далее заметим, что равновесное тепловое излучение характеризуется однородностью и изотропностью. Наблюдатель, будучи помещенным внутри нагретой полости, увидел бы довольно скучную картину: со всех сторон на него падает совершенно одинаковый и не зависящий от точки наблюдения поток излучения, так что нет никакой возможности определить форму полости.

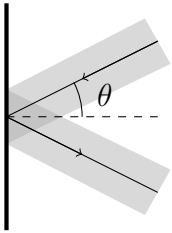


Рис. 12

Свойство изотропности позволяет получить значение давления P теплового излучения на стенки полости простым усреднением выражения (99) по всевозможным направлениям. В сферических координатах (r, θ, ϕ) нормированный элемент площади на полусфере единичного радиуса имеет вид

$$d\Omega = \frac{1}{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi,$$

откуда

$$P = \int \bar{p} d\Omega = \frac{u}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \sin \theta \cos^2 \theta = -u \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta d \cos \theta = \frac{1}{3} u.$$

По определению $u = U/V$, что сразу же приводит к уравнению состояния

$$U = 3PV.$$

Полученное уравнение состояния позволяет определить вид энтропийной функции с точностью до константы. Используя свойство однородности, представим энтропийную функцию в виде $S(U, V) = Vs(u)$, где $s(u)$ – произвольная функция плотности энергии $u = U/V$. По определению давления и температуры имеем

$$(100) \quad \frac{\partial S}{\partial V} = s - us' = \frac{P}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial U} = s' = \frac{1}{T}.$$

Из этих двух уравнений и уравнения состояния $P = u/3$ немедленно следует

$$s = \frac{4}{3}us' \Rightarrow s = \alpha u^{3/4},$$

где α – произвольная константа интегрирования. Таким образом, энтропийная функция теплового излучения имеет вид

$$S = \alpha V^{1/4} U^{3/4}.$$

Из определения обратной температуры (100) находим

$$u = \sigma T^4, \quad \sigma = \left(\frac{3}{4}\alpha\right)^4.$$

Это равенство выражает *закон Стефана – Больцмана*: плотность энергии равновесного излучения пропорциональна четвертой степени температуры. Численное значение коэффициента пропорциональности σ невозможно установить в рамках термодинамики. Эксперимент дает

$$\sigma = 7,56 \cdot 10^{-16} \text{ Дж/К}^4\text{м}^3.$$

Более тонким является вопрос о спектральном составе теплового излучения. Опыт показывает, что в спектре теплового излучения присутствуют электромагнитные волны всевозможных частот, однако вклад каждой частотной компоненты в общую энергию излучения не одинаков. В частности, имеется частота, на которую приходится максимум энергии излучения при заданной температуре. Спектральный состав излучения определяется функцией распределения $\varepsilon(T, \omega)$, так что величина плотности энергии, приходящаяся на интервал частот от ω до $\omega + d\omega$, равна $\varepsilon(T, \omega)d\omega$. Согласно закону Стефана – Больцмана

$$(101) \quad u = \int_0^\infty \varepsilon(T, \omega)d\omega = \sigma T^4.$$

Как показал Кирхгоф, функция распределения $\varepsilon(T, \omega)$ не может зависеть от физических свойств полости, окружающей равновесное тепловое излучение и, следовательно, является универсальной функцией температуры и частоты. Доказательство очень простое. Соединим две различные полости A и B , находящиеся при одинаковой

температуре T_0 , тонкой трубкой со световым фильтром, пропускающим только излучение определенной частоты ω_0 . Если предположить, что $\varepsilon_A(T_0, \omega_0) > \varepsilon_B(T_0, \omega_0)$, то согласно (97) это приведет к потоку энергии излучения из первой полости во вторую. Как следствие, плотность энергии теплового излучения во второй полости возрастет, а вместе с ней возрастет и температура. Но это противоречит второму началу термодинамики: в состоянии термодинамического равновесия все тела, находящиеся в тепловом контакте друг с другом, должны иметь одинаковую температуру. Любое спонтанное перераспределение температур всегда увеличивает энтропию системы.

Поскольку согласно Кирхгофу функция $\varepsilon(T, \omega)$ имеет универсальный характер, для определения ее вида можно воспользоваться размерным анализом. Все относящиеся к данной задаче физические величины сводятся к переменным T и ω , а также к двум универсальным постоянным – скорости света c и постоянной Больцмана k . Оказывается, что из этих величин можно составить только одно выражение, имеющее размерность плотности энергии, а именно

$$(102) \quad \varepsilon = \gamma \frac{k\omega^2 T}{c^3},$$

где γ – произвольная безразмерная константа. Хотя эта формула (известная как формула Рэля – Джинса) довольно хорошо описывает инфракрасную часть теплового спектра, ее предсказания в области высоких частот явно абсурдны. Согласно (102) доля энергии излучения должна расти с частотой, что немедленно приводит к расходимости интеграла (101) на верхнем пределе («ультрафиолетовая катастрофа»).

Правильная функция распределения была найдена Планком в 1900 году. Она имеет следующий вид:

$$(103) \quad \varepsilon(T, \omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1},$$

и вовлекает новую фундаментальную константу – приведенную постоянную Планка

$$\hbar = 1,054\,571\,800 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

Эта формула не может быть обоснована в рамках классической физики. Попытка ее физической интерпретации привела Планка к революционной идее о квантах света, открывшей дверь в удивительный мир квантовой физики.

В области малых частот знаменатель в формуле (103) можно приближенно заменить на $\hbar\omega/kT$, и мы приходим к формуле Рэля – Джинса с $\gamma = 1/\pi^2$.

УПРАЖНЕНИЯ

13.1. Найдите свободную энергию и термодинамический потенциал Гиббса равновесного теплового излучения.

13.2. Используя формулу Планка, определите частоту, на которую приходится максимум энергии при заданной температуре.

13.3. Оцените температуру поверхности Солнца, если максимум спектральной плотности солнечного света приходится на длину волны $\lambda \approx 500$ нм.

13.4. Исходя из формулы Планка, вычислите значение постоянной σ в законе Стефана – Больцмана.

13.5. Реликтовое электромагнитное излучение, заполняющее нашу Вселенную, имеет температуру 2,7 К. Считая это излучение равновесным, определите создаваемое им давление.

13.6. Рассматривая Вселенную как расширяющуюся полость, заполненную равновесным излучением с температурой 2,7 К, определите температуру излучения, когда объем нашей Вселенной увеличится вдвое.

Указание. Считайте, что процесс расширения Вселенной является адиабатическим.

13.7. Используя уравнения Максвелла (93), выведите закон сохранения импульса электромагнитного поля (94).

Лекция 14

ЭЛЕМЕНТЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Слабонеравновесные системы. – Термодинамические силы и потоки. – Кинетические коэффициенты. – Соотношения взаимности Онзагера. – Гамильтонова и лагранжева формулировки слабонеравновесных систем.

Классическая термодинамика исходит из фундаментального предположения, что рано или поздно всякая замкнутая макроскопическая система переходит в состояние термодинамического равновесия, в котором остается неограниченно долго. При этом детали самого процесса перехода к равновесию остаются за рамками термодинамического рассмотрения. По этой причине некоторые авторы учебников используют термин «термостатика» для характеристики классической термодинамики как науки о нахождении и изучении равновесных состояний макроскопических систем. Их оппоненты, однако, настаивают на традиционном названии «термодинамика» на том основании, что в классической термодинамике широко рассматриваются квазистатические процессы, в том числе процессы, лежащие в основе действия тепловых машин. Несмотря на большое теоретическое значение, квазистатические процессы по самому определению являются бесконечно медленными и потому имеют мало общего с реальными процессами, протекающими в природе. Например, все реальные процессы релаксации к термодинамическому равновесию не квазистатичны, поскольку в каждый момент времени система не находится в состоянии равновесия. В то же время имеются ситуации, когда именно сам процесс релаксации, а не конечное состояние равновесия представляет наибольший интерес. При изучении биологических систем, например, нас в первую очередь интересуют детали процесса жизнедеятельности, а не конечное состояние, к которому (увы!) стремятся все живые организмы.

Описание неравновесных процессов в рамках термодинамической парадигмы является довольно трудной задачей, не решенной в полном объеме до сих пор. В наших лекциях мы ограничимся рассмотрением процессов релаксации в малой окрестности состояния равновесия термодинамической системы с конечным числом степеней свободы. Макроскопические системы, находящиеся вблизи состояния равновесия, будем называть *слабонеравновесными*. Задача, таким образом, состоит в описании временной эволюции слабонеравновесных систем.

Пусть состояние равновесия задается точкой $X_0 = \{X_0^i\}$ в n -мерном конфигурационном пространстве термодинамической системы, и пусть начальное состояние системы $X = \{X^i\}$ несколько отличается от равновесного. Тогда в процессе релаксации значение термодинамических параметров X^i будет меняться со временем, образуя

некоторую кривую $X(t)$. Сделаем два фундаментальных предположения: (i) параметры $X^i(t)$ меняются непрерывно со временем и имеют непрерывные производные по t , (ii) каждому начальному состоянию отвечает единственная кривая $X(t)$, ведущая в состояние равновесия. Отсюда немедленно следует, что функции $X^i(t)$ должны удовлетворять некоторой системе обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$(104) \quad \dot{X}^i = F^i(X), \quad i = 1, \dots, n.$$

Производная $\dot{X}^i$ называется *потоком* величины X^i , а функции $F^i(X)$ – *термодинамическими силами*. Последние не совсем произвольны. Прежде всего состояние равновесия должно быть особым решением $X(t) = X_0$ уравнения (104), что требует равенства $F^i(X_0) = 0$. С другой стороны, состояние X_0 является решением системы уравнений $\partial S / \partial X^i = 0$. Если предположить, что состояние равновесия X_0 локально устойчиво, то без потери общности функции F^i можно записать в виде

$$(105) \quad F^i = L^{ij} \frac{\partial S}{\partial X^j}$$

для некоторых коэффициентов $L^{ij}(X)$. Поскольку далее мы ограничиваемся изучением траекторий $X(t)$ лишь в малой окрестности X_0 , будем считать коэффициенты L^{ij} постоянными и равными своему значению в состоянии равновесия. Числа $L^{ij} = L^{ij}(X_0)$ называются *кинетическими коэффициентами*, а матрица $L = (L^{ij})$ – матрицей кинетических коэффициентов системы.

Используя методы статистической механики, можно показать, что в отсутствие внешнего магнитного поля матрица кинетических коэффициентов должна быть симметричной:

$$(106) \quad L^{ij} = L^{ji}.$$

Эти равенства носят название *соотношений взаимности Онзагера* в честь нобелевского лауреата по химии Ларса Онзагера, установившего их в 1931 году. Как и энтропийная функция, кинетические коэффициенты конкретной макроскопической системы определяются независимыми от термодинамики методами.

Сдвигая при необходимости систему отсчета, будем предполагать, что состояние равновесия совпадает с началом координат, т. е. $X_0 = 0$. Разложение энтропийной функции в ряд Тейлора будет иметь вид

$$S(X) = S_0 - \frac{1}{2} K_{ij} X^i X^j + \dots$$

Линейные по координатам члены отсутствуют, поскольку в нуле функция $S(X)$ должна достигать своего максимума S_0 . Матрицу $K = (K_{ij})$ иногда называют *матрицей жесткости* термодинамической системы. Ограничиваясь малой окрестностью нуля, отбросим все члены степени выше второй. Уравнения для потока (104), (105) примут тогда вид линейных дифференциальных уравнений:

$$(107) \quad \dot{X}^i = -L^{ij} K_{jk} X^k.$$

Условие локальной устойчивости состояния равновесия означает положительную определенность квадратичной формы K . Согласно известной теореме из линейной алгебры обе квадратичные формы L и K можно привести к диагональному виду единой линейной заменой координат; при этом новые координаты Y^a можно выбрать так, что

$$K_{ij} = \delta_{ij}, \quad L^{ij} = \lambda^i \delta^{ij}.$$

Числа λ^i называются собственными значениями квадратичной формы L относительно формы K . В этой новой системе координат система уравнений (107) распадается на n независимых уравнений

$$\dot{Y}^i = -\lambda^i Y^i, \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

с общим решением

$$Y^i(t) = Y^i(0) e^{-\lambda^i t}.$$

Поскольку при $t \rightarrow \infty$ система должна приближаться к состоянию равновесия $Y = 0$, все собственные значения λ^a должны быть строго положительными. Мы видим, что $\tau_i = 1/\lambda^i$ имеет смысл характерного времени релаксации величины Y^i .

Таким образом, матрица кинетических коэффициентов L должна быть не только симметричной, но и положительно определенной относительно матрицы жесткости K . К условию положительной определенности L можно также прийти, рассматривая изменение энтропии со временем. Имеем

$$(108) \quad \dot{S} = \frac{\partial S}{\partial X^i} \dot{X}^i = \frac{\partial S}{\partial X^i} F^i = L^{ij} \frac{\partial S}{\partial X^i} \frac{\partial S}{\partial X^j}.$$

Для положительно определенной формы $\dot{S} \geq 0$, и равенство нулю возможно только в состоянии равновесия. Таким образом, в соответствии со вторым началом термодинамики энтропия замкнутой системы в процессе релаксации строго возрастает до тех пор, пока система не достигнет состояния равновесия¹⁶.

Уравнения движения для слабонеравновесной системы (104), (105) могут быть легко распространены в фазовое пространство, если потребовать, чтобы в каждый момент времени выполнялись уравнения состояния

$$P_i = \frac{\partial S}{\partial X^i}.$$

Действительно, дифференцируя последнее равенство по времени и используя уравнения движения (104), (105), получим

$$\dot{P}_i = \frac{\partial^2 S}{\partial X^i \partial X^j} \dot{X}^j = \frac{\partial^2 S}{\partial X^i \partial X^j} L^{jk} \frac{\partial S}{\partial X^k}.$$

Для постоянной матрицы кинетических коэффициентов последнее уравнение может быть также записано в виде

$$\dot{P}_i = \frac{\partial D}{\partial X^i}, \quad \text{где} \quad D(X) = \frac{1}{2} L^{ij} \frac{\partial S}{\partial X^i} \frac{\partial S}{\partial X^j}.$$

Функция $D(X)$ называется *диссипативной функцией Онзагера*. Данное название объясняется тем, что эта функция лишь коэффициентом $1/2$ отличается от функции в правой части уравнения (108). Отсюда заключаем, что диссипативная функция имеет смысл половины скорости прироста энтропии в процессе релаксации.

Таким образом, для постоянных кинетических коэффициентов полная система уравнений движения в фазовом пространстве принимает вид

$$\dot{X}^i = L^{ij} \frac{\partial S}{\partial X^j}, \quad \dot{P}_i = \frac{\partial D}{\partial X^i}, \quad P_i = \frac{\partial S}{\partial X^i}.$$

Заметим, что помимо дифференциальных уравнений система включает также алгебраические уравнения, выражающие связь между интенсивными и экстенсивными переменными. Используя уравнение связей, этой системе можно придать и такой вид:

$$(109) \quad \dot{X}^i = L^{ij} P_j, \quad \dot{P}_i = \frac{\partial^2 S}{\partial X^i \partial X^j} L^{jk} P_k, \quad P_i = \frac{\partial S}{\partial X^i}.$$

¹⁶Заметим, что если в нарушение соотношений взаимности (106) матрица кинетических коэффициентов была бы антисимметричной, $L^{ij} = -L^{ji}$, то все траектории системы оказались бы замкнутыми и система не могла бы достичь равновесия из любого сколь угодно близкого к нему состояния. Энтропия системы вдоль таких замкнутых траекторий оставалась бы постоянной, $\dot{S} = 0$.

Первое уравнение устанавливает обычную для механики связь между обобщенными скоростями и импульсами; при этом собственные числа матрицы L^{ij} должны интерпретироваться как обратные массы. Это объясняет название «кинетические коэффициенты». Второе уравнение тогда говорит, что ускорение пропорционально скорости, причем коэффициент пропорциональности отрицателен. Это характерное свойство силы трения, так что мы имеем дело с диссипативной механической системой. Наконец, третье уравнение связывает обобщенные импульсы и координаты, уменьшая количество начальных данных вдвое.

Оказывается, что уравнениям (109) можно придать гамильтонову форму относительно канонических скобок Пуассона фазовых переменных,

$$\{X^i, X^j\} = 0, \quad \{P_i, P_j\} = 0, \quad \{X^i, P_j\} = \delta_j^i,$$

если в качестве гамильтониана взять функцию

$$H = P_i L^{ij} \left(P_j - \frac{\partial S}{\partial X^j} \right).$$

Вычисляя скобки Пуассона канонических переменных с гамильтонианом, можно видеть, что дифференциально-алгебраическая система уравнений (109) эквивалентна уравнениям

$$(110) \quad \dot{X}^i = \{X^i, H\}, \quad \dot{P}_i = \{P_i, H\}, \quad T_i \equiv P_i - \frac{\partial S}{\partial X^i} = 0.$$

Последние имеют вид так называемых *гамильтоновых уравнений со связями*. Связи $T_i = 0$ накладывают ограничения на выбор начальных данных. Это означает, что физически реализуемыми состояниями системы являются лишь точки фазового пространства, лежащие на фундаментальной поверхности термодинамической системы (поверхности Гиббса). Размерность поверхности связей равна половине размерности фазового пространства.

Хотя сам способ вывода уравнений (110) гарантирует их самосогласованность, полезно убедиться в этом непосредственно. Вычисляя производную гамильтоновых связей по времени, находим

$$\dot{T}_i = \{T_i, H\} = -\frac{\partial^2 S}{\partial X^i \partial X^j} L^{jk} T_k.$$

Отсюда видно, что для каждой фазовой траектории $(X(t), P(t))$, получающейся решением первых двух уравнений в (110), функции $T_i(t) = T_i(X(t), P(t))$ удовлетворяют системе линейных дифференциальных уравнений первого порядка. Эта система имеет единственное решение с нулевыми начальными данными $T_i(t_0) = 0$, а именно нулевое

решение $T_i(t) = 0$. Это означает, что если в начальный момент времени фазовая траектория проходила через точку $(X(t_0), P(t_0))$, принадлежащую поверхности связей, то она будет оставаться на поверхности связей и во все последующее время.

Как известно из классической механики, дифференциальные уравнения (110) могут быть получены из принципа наименьшего действия для следующего гамильтонова функционала действия¹⁷:

$$(111) \quad \mathcal{S}[X, P] = \int_{t_0}^{\infty} (P_i \dot{X}^i - H - \dot{S}) dt.$$

При этом предполагается, что начальные данные $(X(t_0), P(t_0))$ выбираются на поверхности связей (110), а точка $(X(\infty), P(\infty) = 0)$ соответствует состоянию равновесия. Варьируя это действие, находим

$$\delta \mathcal{S} = \int_{t_0}^{\infty} \left[\delta P_i \left(\dot{X}^i - \frac{\partial H}{\partial P_i} \right) - \delta X^i \left(\dot{P}_i + \frac{\partial H}{\partial X^i} \right) \right] dt + \left(P_i - \frac{\partial S}{\partial X^i} \right) \delta X^i \Big|_{t_0}^{\infty}.$$

С учетом гамильтоновых связей внеинтегральный член равен нулю и вариация действия обращается в нуль, только если выполняются гамильтоновы уравнения движения (110). Исключая из гамильтонова действия импульсы с помощью уравнений движения

$$\frac{\delta \mathcal{S}}{\delta P_i} = \dot{X}^i - \frac{\partial H}{\partial P_i} = 0 \quad \Rightarrow \quad P_i = \frac{1}{2} \left(L_{ij} \dot{X}^j + \frac{\partial S}{\partial X^i} \right),$$

получим лагранжево действие

$$(112) \quad \mathcal{S}[X] = \frac{1}{4} \int_{t_0}^{\infty} L_{ij} \left(\dot{X}^i - L^{ik} \frac{\partial S}{\partial X^k} \right) \left(\dot{X}^j - L^{jl} \frac{\partial S}{\partial X^l} \right) dt,$$

где матрица (L_{ij}) обратна к матрице кинетических коэффициентов (L^{ij}) . Заметим, что поскольку матрица (L^{ij}) положительно определена, функция Лагранжа системы всегда неотрицательна. Поэтому абсолютный минимум функционала действия равен нулю и достигается на траекториях, удовлетворяющих исходным уравнениям движения в конфигурационном пространстве:

$$(113) \quad \dot{X}^i = L^{ij} \frac{\partial S}{\partial X^j}.$$

Заметим, что возникающие дифференциальные уравнения на экстремальные траектории имеют первый порядок, в отличие от уравнений Эйлера – Лагранжа, чей порядок равен двум. Понижение порядка уравнений движения обусловлено наложением связей на начальные данные, уменьшающих число независимых степеней свободы вдвое. Действие (112) известно как *функционал Онзагера – Махлуна*.

¹⁷Обратите внимание на добавку полной производной по времени $-\dot{S}$.

УПРАЖНЕНИЯ

14.1. Могут ли матрицы

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 3 & 1 \\ 3 & 1 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}$$

быть матрицами кинетических коэффициентов для термодинамических систем с двумя и тремя степенями свободы?

14.2. Для некоторой двумерной термодинамической системы матрицы жесткости и кинетических коэффициентов имеют вид:

$$K = k \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}, \quad L = l \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 3 & 5 \end{pmatrix},$$

где k и l – некоторые размерные константы. Определите, во сколько раз характерное время релаксации одной термодинамической величины больше другой.

14.3. В условиях предыдущей задачи постройте дифференциальное уравнение потока на плоскости и изобразите ход интегральных кривых.

14.4. Вычислите матрицу жесткости для системы из задачи 2.9.

14.5. Покажите, что скобки Пуассона гамильтоновых связей $T_i = P_i - \partial S / \partial X^i$ равны нулю:

$$\{T_i, T_j\} = 0.$$

14.6. Прodelайте все промежуточные выкладки, ведущие от действия (111) к эквивалентному действию (112).

14.7. Покажите, что каждое решение уравнений (113) удовлетворяет уравнениям Эйлера – Лагранжа для действия (112).

Лекция 15

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Законы Ома и Фурье. – Электрохимический потенциал. – Поток теплоты. – Термоэлектрические эффекты Зеебека и Пельтье.

Здесь мы применим развитый выше формализм слабонеравновесной термодинамики для исследования конкретных процессов. Начнем с процесса теплопередачи.

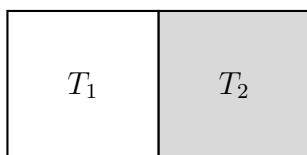


Рис. 13

Пусть имеется два изолированных твердых тела с температурами T_1 и T_2 , находящихся по отдельности в термодинамическом равновесии. Пусть для определенности $T_2 < T_1$. Если разность температур $\Delta T = T_1 - T_2$ невелика, то после приведения тел в тепловой контакт получим слабонеравновесную систему. Будем считать, что скорость передачи тепла

внутри тел намного превышает скорость теплопередачи в месте контакта, так что в каждый момент времени можно говорить об определенном значении температуры каждого из двух тел. В результате взаимодействия внутренняя энергия от первого тела будет переходить ко второму в форме тепла, а температуры обоих тел будут постепенно выравниваться. Обозначим равновесную температуру двух тел через T_0 . Считая, что все остальные экстенсивные термодинамические параметры, характеризующие тела, уже приняли свои равновесные значения, будем рассматривать энтропии двух тел только как функции внутренней энергии. Энтропийная функция полной системы дается тогда суммой $S = S(U_1) + S(U_2)$. Поскольку система двух тел предполагается замкнутой, полная энергия в процессе теплообмена сохраняется, т. е. $U_1 + U_2 = \text{const}$. Изменение же полной энтропии со временем определяется уравнением

$$\dot{S} = \dot{S}_1 + \dot{S}_2 = \frac{\dot{U}_1}{T_1} + \frac{\dot{U}_2}{T_2}.$$

Здесь мы использовали определение температуры $T^{-1} = \partial S / \partial U$. С учетом того что $dU_1 + dU_2 = 0$, последнее равенство можно переписать как

$$\dot{S} = - \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \dot{U},$$

где производная

$$(114) \quad \dot{U} = \dot{U}_2 = -\dot{U}_1$$

имеет смысл количества тепла, переданного от одного тела к другому за единицу времени. (Заметим, что прибыль внутренней энергии положительна, а убыль отрицательна.)

Согласно второму началу термодинамики энтропия в замкнутой системе не может убывать. Следовательно, $\dot{S} \geq 0$. Как было показано в предыдущей лекции, простейший способ удовлетворить этому требованию состоит в том, чтобы положить

$$\dot{U} = -L \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где L – некоторый положительный коэффициент. Для малой разности температур правая часть может быть линеаризована по $\Delta T = T_1 - T_2$:

$$\dot{U} = L'(T_1 - T_2), \quad L' = \frac{L}{T_0^2} = \text{const}.$$

Полученное равенство выражает закон Фурье: *скорость теплообмена между телами пропорциональна разности их температур*.

Для нахождения временной зависимости ΔT , будем считать, что в малой окрестности равновесной температуры теплоемкости тел постоянны, т. е. $dU_1 = C_1 dT_1$ и $dU_2 = C_2 dT_2$. Тогда с учетом (114) можем написать

$$(115) \quad \frac{d\Delta T}{dt} = -C^{-1}\dot{U} = -L''\Delta T, \quad C^{-1} = C_1^{-1} + C_2^{-1}, \quad L'' = L'C^{-1}.$$

Видно, что выравнивание температур происходит по экспоненциальному закону

$$\Delta T(t) = \Delta T(0)e^{-L''t},$$

где $\tau = 1/L''$ – характерное время релаксации температуры.

Аналогичным образом можно рассмотреть процесс установления равновесного распределения свободных электрических зарядов в проводниках, находящихся во внешнем электрическом поле. Возьмем два металлических проводника с различными значениями электрического потенциала и температуры. Если привести эти проводники в контакт, то в них начнутся процессы перераспределения внутренней энергии и свободных зарядов (электронов). Фундаментальное соотношение для каждого из проводников имеет вид¹⁸

$$(116) \quad dU = TdS + (e\varphi + \mu)dN,$$

где φ – электрический потенциал, e – заряд электрона, N – общее количество свободных электронов в проводнике. Величина $\tilde{\mu} = e\varphi + \mu$ носит название *электрохимического потенциала*. Она дается суммой обычного химического потенциала вещества μ и электростатической потенциальной энергии на один электрон $e\varphi$. Поскольку кривая,

¹⁸Здесь, как и выше, мы считаем, что все другие экстенсивные термодинамические параметры, такие, например, как объем, не меняются.

описывающая процесс релаксации, целиком лежит на фундаментальной поверхности, из уравнения (116) следует важное соотношение для потоков

$$\dot{U} = T\dot{S} + \tilde{\mu}\dot{N}.$$

Оно говорит, что поток внутренней энергии складывается из потока тепла $\dot{Q} = T\dot{S}$ и потока обобщенной работы $\dot{A} = \tilde{\mu}\dot{N}$. Последняя связана с изменением общей потенциальной энергии электронов при изменении их количества. Итак, при наличии потока заряда потоки тепла и внутренней энергии связаны соотношением

$$(117) \quad \dot{Q} = \dot{U} - \tilde{\mu}\dot{N}.$$

Записывая теперь фундаментальное соотношение (116) для каждого из двух проводников в энтропийном представлении, получим

$$(118) \quad dS_1 = \frac{1}{T_1}dU_1 - \frac{\tilde{\mu}_1}{T_1}dN_1, \quad dS_2 = \frac{1}{T_2}dU_2 - \frac{\tilde{\mu}_2}{T_2}dN_2.$$

Поскольку полная энергия системы $U_1 + U_2$ и общее число электронов $N_1 + N_2$ сохраняются,

$$(119) \quad dU_1 = -dU_2 \equiv dU, \quad dN_1 = -dN_2 \equiv dN.$$

Складывая равенства (118) и учитывая (119), получим

$$(120) \quad dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU - \left(\frac{\tilde{\mu}_1}{T_1} - \frac{\tilde{\mu}_2}{T_2} \right) dN.$$

В случае, когда оба проводника имеют одну и ту же температуру T_0 и сделаны из одного и того же металла ($\mu_1 = \mu_2$), последнее соотношение значительно упрощается и приводит к следующей связи между потоками:

$$\dot{S} = \frac{e}{T_0}(\varphi_1 - \varphi_2)\dot{N}.$$

Чтобы удовлетворить условию $\dot{S} \geq 0$, можно положить

$$(121) \quad e\dot{N} = L(\varphi_1 - \varphi_2),$$

где L – положительный коэффициент. Величина $j = e\dot{N}$ имеет смысл силы электрического тока, а равенство (121) представляет собой закон Ома: *сила электрического тока в проводнике пропорциональна разности приложенных потенциалов*. При этом величина L интерпретируется как коэффициент проводимости.

Заметим, что для проводников из разных металлов ненулевой электрический ток j возникает и в отсутствие внешнего электрического поля. Ток через поверхность контакта прекращается, когда выравниваются химические потенциалы: $\mu_1(N_1) = \mu_2(N_2)$.

В общем случае коэффициенты при дифференциалах dU и dN в (120) представляют собой термодинамические силы, сопряженные потокам $\dot{U}$ и $\dot{N}$. В предыдущей лекции мы установили, что в окрестности состояния равновесия силы и потоки должны быть связаны линейными соотношениями вида

$$(122) \quad \begin{aligned} \dot{U} &= L'_{11} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + L'_{12} \left(\frac{\tilde{\mu}_1}{T_1} - \frac{\tilde{\mu}_2}{T_2} \right), \\ \dot{N} &= L'_{21} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - L'_{22} \left(\frac{\tilde{\mu}_1}{T_1} - \frac{\tilde{\mu}_2}{T_2} \right), \end{aligned}$$

где L'_{nm} – некоторые кинематические коэффициенты. В соответствии с принципом взаимности Онзагера $L'_{12} = L'_{21}$. Кроме того, условие положительной определенности матрицы (L'_{nm}) предполагает, что $L'_{11} > 0$ и $L'_{22} > 0$.

Если положить в этих уравнениях $L'_{12} = L'_{21} = 0$, то мы придем к уже рассмотренным выше законам теплопередачи и электрического тока в проводниках. При этом наличие потока тепла в системе никак не связано с электрическим током, и наоборот. Нетривиальное взаимодействие между обоими потоками определяется как раз недиагональными кинематическими коэффициентами.

Считая разности температур и электрохимических потенциалов малыми, линеаризуем правые части уравнений (122) в окрестности состояния равновесия относительно $\Delta\tilde{\mu} = \tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_2$ и $\Delta T = T_1 - T_2$. Обозначая через T_0 и $\tilde{\mu}_0$ равновесные значения температуры и электрохимического потенциала, получим

$$(123) \quad \begin{aligned} \dot{U} &= - \left(\frac{L'_{11} + \tilde{\mu}_0 L'_{12}}{T_0^2} \right) \Delta T + \frac{L'_{12}}{T_0} \Delta\tilde{\mu}, \\ \dot{N} &= - \left(\frac{L'_{21} - \tilde{\mu}_0 L'_{22}}{T_0^2} \right) \Delta T - \frac{L'_{22}}{T_0} \Delta\tilde{\mu}. \end{aligned}$$

Для физической интерпретации полученных уравнений сделаем еще одно преобразование, а именно: используя (117), перейдем от потока внутренней энергии к потоку тепла. После несложных вычислений можно найти

$$(124) \quad \begin{aligned} \dot{Q} &= - \frac{L_{11}}{T_0^2} \Delta T + \frac{L_{12}}{T_0} (e\Delta\varphi + \Delta\mu), \\ \dot{N} &= - \frac{L_{21}}{T_0^2} \Delta T - \frac{L_{22}}{T_0} (e\Delta\varphi + \Delta\mu), \end{aligned}$$

где коэффициенты L_{nm} линейным образом выражаются через L'_{nm} .

Уравнения (124) можно непосредственно использовать для объяснения целого ряда термоэлектрических эффектов. Так, например, если электрический ток в проводнике $j = e\dot{N}$ равен нулю, то второе уравнение утверждает существование в этом случае

электрического поля с разностью потенциалов

$$(125) \quad \Delta\varphi = -\alpha\Delta T - \frac{1}{e}\Delta\mu, \quad \alpha = \frac{L_{21}}{L_{22}} \frac{1}{eT_0}.$$

Эта разность складывается из контактной разности потенциалов $\Delta\mu/e$, обусловленной различием в физических свойствах проводников, и так называемой *термо-э. д. с.*, пропорциональной разности температур. Для пары одинаковых проводников $\Delta\mu = 0$, и возникающая разность потенциалов обусловлена исключительно термо-э. д. с.

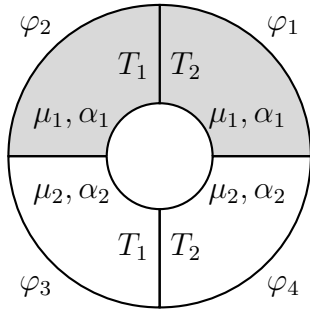


Рис. 14

Рассмотрим замкнутую электрическую цепь, состоящую из четырех проводников (рис. 14). Предполагается, что верхний и нижний участки цепи изготовлены из одинаковых проводников, а потому характеризуются одинаковыми химическими потенциалами μ_1 и μ_2 и одинаковыми коэффициентами термо-э. д. с. α_1 и α_2 . Правые и левые участки цепи поддерживаются при постоянных температурах T_1 и T_2 . Обозначим через $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ и φ_4 значения электрического потенциала каждого из четырех проводников. Согласно

формуле (125):

$$\Delta\varphi_{12} = \varphi_1 - \varphi_2 = \alpha_1(T_1 - T_2) = \alpha_1\Delta T,$$

$$\Delta\varphi_{23} = \varphi_2 - \varphi_3 = \frac{\mu_1 - \mu_2}{e} = \frac{\Delta\mu}{e},$$

$$\Delta\varphi_{34} = \varphi_3 - \varphi_4 = \alpha_2(T_2 - T_1) = -\alpha_2\Delta T,$$

$$\Delta\varphi_{41} = \varphi_4 - \varphi_1 = \frac{\mu_2 - \mu_1}{e} = -\frac{\Delta\mu}{e}.$$

Э. д. с. замкнутой цепи дается суммой падений напряжений на каждом из четырех контактов:

$$\mathcal{E} = \Delta\varphi_{12} + \Delta\varphi_{23} + \Delta\varphi_{34} + \Delta\varphi_{41} = (\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T.$$

Возникновение термо-э. д. с. в цепи, составленной из различных проводников с разной температурой, называется *эффектом Зеебека*. Заметим, что значение $\mathcal{E}$ не зависит от химических потенциалов проводников, а определяется только их коэффициентами термо-э. д. с. α .

Исключая из системы уравнений (124) разность электрохимических потенциалов $\Delta\tilde{\mu}$, можно получить следующую связь между потоками тепла и электричества:

$$\dot{Q} = -\kappa\Delta T - \Pi j.$$

Здесь коэффициенты κ и Π легко выражаются через кинетические коэффициенты L_{mn} . Очевидно, что постоянная κ имеет смысл коэффициента теплопроводности. Для

однородного проводника, находящегося при постоянной температуре T_0 , эта формула принимает вид

$$\dot{Q} = T_0 \dot{S} = -\Pi j \quad \Rightarrow \quad \dot{S} = -\frac{\Pi e}{T_0} \dot{N}.$$

Иначе говоря, каждый электрон, попавший внутрь проводника, увеличивает его заряд на e , а энтропию – на $\Pi e/T_0$. Соответственно, когда электрон покидает проводник, заряд и энтропия проводника уменьшаются на эти же величины.

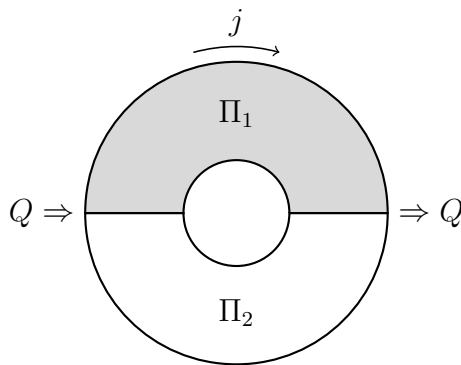


Рис. 15

Рассмотрим теперь термически однородную систему из двух проводников, по которой течет ток (рис. 15). Каждый электрон, покидающий первый проводник через место стыка, уменьшает его энтропию на $\Pi_1 e/T_0$. Одновременно с этим энтропия второго проводника увеличивается на $\Pi_2 e/T_0$. В результате энергия первого проводника уменьшится на $Q_1 = \Pi_1 e$, а второго – увеличится на $Q_2 = \Pi_2 e$. Поскольку оба проводника поддерживаются при постоянной температуре T_0 , то разность этих энергий $Q = (\Pi_2 - \Pi_1)e$ выделится на стыке

проводников в виде тепла. Это явление – выделение тепла на стыке различных проводников, по которым течет электрический ток, – известно как *эффект Пельтье*. Из нашего рассуждения следует, что мощность выделения тепла на стыке проводников пропорциональна силе тока, а именно $\dot{Q} = (\Pi_2 - \Pi_1)j$ (теплота Пельтье). Интересно отметить, что знак $\dot{Q}$ зависит от направления тока: если при одном направлении тока теплота выделялась, то при обратном она будет поглощаться. В некотором смысле эффект Пельтье «обратен» эффекту Зеебека: если составить из двух различных проводников замкнутую цепь и с помощью внешней э. д. с. возбудить в ней электрический ток, то на одном стыке теплота будет выделяться, а на другом поглощаться. Следовательно, данное устройство может использоваться как в качестве холодильника, так и нагревателя, причем обе эти функции можно менять на противоположные простым изменением направления тока. При контакте металлов эффект Пельтье настолько мал, что незаметен на фоне джоулева тепла и явления теплопроводности. Поэтому на практике используется контакт двух полупроводников.

УПРАЖНЕНИЯ

15.1. Вы хотите сильнее охладить чашку свежесваренного чая. Как лучше поступить: выждав пять минут, добавить в чашку кусочек сахара или же сначала положить сахар, а затем подождать пять минут?

15.2. В результате обратимого процесса термодинамическая система, находящаяся все время при постоянных температуре и давлении, совершает полезную работу A . Покажите, что величина работы A как функция температуры и давления удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$(126) \quad A = Q + T \frac{\partial A}{\partial T},$$

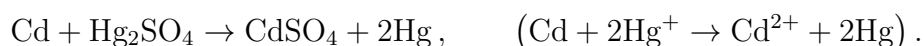
где Q – количество теплоты, выделившееся в процессе перехода. Какой физический смысл имеет второе слагаемое в правой части?

15.3. Покажите, что э. д. с. обратимого гальванического элемента, находящегося при постоянной температуре и давлении, удовлетворяет уравнению Гельмгольца

$$\mathcal{E} = q_p + T \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T},$$

где q_p – тепловой эффект реакции при постоянном давлении, отнесенный к единице прошедшего через элемент заряда.

15.4. Химическую реакцию, идущую в гальваническом элементе Вестона, можно записать в следующем виде:



Электродвижущая сила этого элемента дается эмпирической формулой

$$\mathcal{E} = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5}(T - 293,13 \text{ K}).$$

Чему равна максимальная работа, которую можно получить в результате превращения одного моля кадмия в реакции, идущей в элементе при 20 °С? Вычислите количество тепла, выделенного элементом.

15.5. Температурная зависимость э. д. с. некоторого гальванического элемента дается формулой

$$\mathcal{E} = 0,96446 + 1,74(T - 298,13 \text{ K}) \cdot 10^{-4} + 3,8(T - 298,13 \text{ K})^2 \cdot 10^{-7} \text{ В}.$$

Определите, какая часть э. д. с. элемента доставляется тепловым резервуаром и чему равна теплота реакции при 25 °С.

15.6. (Концентрационный элемент.) Два медных электрода помещены в U-образную трубку, разделенную полунепроницаемой мембраной на две части. Одна часть

заполнена водным раствором сульфата меди CuSO_4 с концентрацией 0,01 моль/л, а другая – тем же раствором с концентрацией 0,1 моль/л. Мембрана пропускает ионы кислотного основания SO_4^{2-} , но непроницаема для ионов меди Cu^{2+} . Считая растворы слабыми, определите э. д. с. такого гальванического элемента при 20 °С. Как изменится э. д. с. если медные стержни заменить на серебряные, а сульфат меди – на нитрат серебра AgNO_3 ?

15.7. Предполагая функцию $A(T)$ непрерывной в нуле вместе со своей первой производной, покажите, что из (126) следует

$$A(0) = Q(0), \quad \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) (0) = 0.$$

На основе большого массива экспериментальных данных В. Нернст предположил, что при абсолютном нуле должно иметь место еще одно равенство

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

т. е. кривые $A(T)$ и $Q(T)$ должны не только пересекаться в нуле, но и касаться друг друга. Покажите, что из этого предположения следует обнуление энтропии при стремлении температуры к абсолютному нулю.

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

1.2. Каждая частная производная уменьшает степень однородности функции $F(X)$ на единицу.

1.3. Дифференцируя уравнение Эйлера (4) по X^j , найдем

$$X^i \frac{\partial^2 S}{\partial X^i \partial X^j} = 0.$$

Следовательно, матрица вторых частных производных имеет X^i в качестве нетривиального нуль-вектора.

1.4. Энтропийная функция 2) не является однородной функцией степени 1, а функции 4) и 5) не являются монотонно возрастающими функциями энергии.

1.5. 1. – 1; 2. – 2; 3. – 3; 4. – 2; 5. – 1; 6. – 0; 7. – 2.

1.6. Уравнение для N молей газа Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2} \right) \left(\frac{V}{N} - b \right) = RT.$$

1.7. Обратив зависимость $S(U)$ и поделив все экстенсивные параметры на N , можно получить

$$(127) \quad U = C_V N \left(\frac{V}{N} \right)^{-\frac{R}{C_V}} e^{\frac{S - Ns_0}{NC_V}}.$$

1.8. Для идеального газа, как известно, $U = C_V NT$. Поэтому $\lim_{T \rightarrow 0} S = \infty$. Правильная энтропийная функция идеального газа может быть получена только в рамках квантовой теории.

1.9. Объем полости будет интенсивным параметром по отношению к разбиению электромагнитного поля по частотам колебаний.

2.1. Фундаментальное соотношение для одного моля идеального газа в энергетическом представлении дается (127), где нужно положить $N = 1$. По определению температуры и давления находим

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{U}{C_V} \Rightarrow U = C_V T, \quad P = -\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{R}{C_V} \frac{U}{V} = \frac{RT}{V} \Rightarrow PV = RT.$$

2.2. Вычисляя матрицу вторых частных производных энтропийной функции (6), найдем

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{C_V}{U^2} & 0 \\ 0 & -\frac{R}{V^2} \end{pmatrix}.$$

Как видно, оба собственных значения матрицы отрицательны.

2.3. Используя уравнения состояния, а также определения температуры и давления, можем написать

$$(128) \quad \frac{\partial U}{\partial S} = T = e^{\frac{S-s_0}{C_V}} (V-b)^{-\frac{R}{C_V}}, \quad -\frac{\partial U}{\partial V} = P = R e^{\frac{S-s_0}{C_V}} (V-b)^{-\frac{R}{C_V}-1} - \frac{a}{V^2}.$$

Интегрируя первое уравнение по S , найдем

$$U(S, V) = C_V e^{\frac{S-s_0}{C_V}} (V-b)^{-\frac{R}{C_V}} + f(V).$$

Подстановка во второе уравнение дает следующее дифференциальное уравнение на неизвестную функцию $f(V)$:

$$f'(V) = \frac{a}{V^2} \Rightarrow f(V) = -\frac{a}{V} + u_0.$$

Здесь u_0 – произвольная константа интегрирования. Окончательно имеем

$$(129) \quad U(S, V) = C_V e^{\frac{S-s_0}{C_V}} (V-b)^{-\frac{R}{C_V}} - \frac{a}{V} + u_0.$$

Существование энергетической функции гарантирует выполнение соотношений Максвелла. В этом можно убедиться и непосредственным дифференцированием соотношений (128).

2.4. По определению температуры имеем

$$U = \mathbf{U}(\partial U / \partial S, X),$$

где $\mathbf{U}(T, X)$ – заданная функция, а $U(S, X)$ – функция, подлежащая определению. Выражая производную энергии по энтропии, данное дифференциальное уравнение можно привести к нормальному виду $\partial U / \partial S = F(U, X)$. По теореме Коши – Ковалевской каждое решение последнего уравнения определяется начальным условием $U(S_0, X) = f(X)$, где $f(X)$ – произвольная функция.

2.5. Согласно результатам предыдущего упражнения калорическое уравнение эквивалентно дифференциальному уравнению

$$U = C_V \frac{\partial U}{\partial S} + u_0.$$

Интегрируя это уравнение, находим

$$U(S, V) = f(V) e^{\frac{S}{C_V}} + u_0,$$

где $f(V)$ – произвольная функция объема.

2.6. Поскольку при каждом значении V функции $S = S(U, V)$ и $U = U(S, V)$ являются обратными друг другу, имеем тождество

$$S(U(S, V), V) = S,$$

где S и V – независимые переменные. Дифференцируя это соотношение по V , находим

$$\frac{\partial S}{\partial U} \frac{\partial U}{\partial V} + \frac{\partial S}{\partial V} = 0 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial V} = -\frac{\partial S}{\partial U} \frac{\partial U}{\partial V} = \frac{P}{T}.$$

2.7. По определению температуры имеем

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = \frac{C_1 N^{1/6} V^{2/3}}{2(V^{2/3}U - C_2 N^{5/3})^{1/2}} = \frac{C_1 N^{1/3} V^{2/3}}{2S}.$$

Видно, что в пределе $T \rightarrow 0$ энтропия S должна обращаться в нуль.

2.8. Представим рассматриваемую термодинамическую систему как объединение двух однородных подсистем (газ слева и справа от поршня), которые могут обмениваться энергией и объемом. Ввиду свойства аддитивности, энтропийная функция всей системы дается суммой

$$S(U_1, U_2, V_1, V_2) = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2),$$

где $U_{1,2}$ и $V_{1,2}$ – внутренняя энергия и объем газа слева/справа от поршня. Кроме того, в системе имеются две термодинамические связи

$$U_1 + U_2 = \text{const}, \quad V_1 + V_2 = \text{const},$$

выражающие законы сохранения полной энергии и объема. Дифференцируя последние соотношения, находим

$$dU_1 = -dU_2, \quad dV_1 = -dV_2.$$

С учетом этих равенств дифференциал энтропийной функции принимает вид

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_1 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1$$

(см. упражнение 2.6). Обращение дифференциала в нуль в точке максимума возможно, если только

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2.$$

2.9. Обозначим величину смещения поршней через X . Тогда объемы цилиндров даются выражениями

$$V_1 = V_1^0 + \Sigma_1 X, \quad V_2 = V_2^0 - \Sigma_2 X.$$

Если Y – количество тепла, перешедшего от второго цилиндра к первому, то внутренняя энергия первого цилиндра будет $U_1^0 + Y$, а второго – $U_2^0 - Y$, где U_1^0 и U_2^0 – начальные значения внутренней энергии. Энтропия идеального одноатомного газа дается выражением (6). Ввиду свойства аддитивности энтропийная функция полной системы будет даваться суммой

$$S(X, Y) = C_V \ln(U_1^0 + Y) + R \ln(V_1^0 + \Sigma_1 X) + C_V \ln(U_2^0 - Y) + R \ln(V_2^0 - \Sigma_2 X).$$

Вычисляя дифференциал энтропийной функции, находим

$$dS = C_V \left(\frac{1}{U_1^0 + Y} - \frac{1}{U_2^0 - Y} \right) dY + R \left(\frac{\Sigma_1}{V_1^0 + \Sigma_1 X} - \frac{\Sigma_2}{V_2^0 - \Sigma_2 X} \right) dX.$$

Условие обращения дифференциала в нуль определяет максимум энтропии:

$$Y_{max} = \frac{1}{2}(U_2^0 - U_1^0), \quad X_{max} = \frac{1}{2} \left(\frac{V_2^0}{\Sigma_2} - \frac{V_1^0}{\Sigma_1} \right).$$

Величина X_{max} и есть искомое смещение поршней. Для идеального газа $U = C_V T N$, откуда равновесное значение температуры равно $(T_1 + T_2)/2$.

3.1. Пренебрегая малым количеством газа в отверстии цилиндра, представим данную систему как объединение двух подсистем – газа слева и справа от поршня. Энтропийная функция полной системы имеет вид

$$S = N_1 C_V \ln \left(\frac{U_1}{N_1} \right) + N_1 R \ln \left(\frac{V_1}{N_1} \right) + N_2 C_V \ln \left(\frac{U_2}{N_2} \right) + N_2 R \ln \left(\frac{V_2}{N_2} \right),$$

где экстенсивные параметры, относящиеся к двум подсистемам, связаны соотношениями

$$(130) \quad U_1 + U_2 = const, \quad V_1 + V_2 = const, \quad N_1 + N_2 = const.$$

С учетом этих связей дифференциал энтропийной функции может быть представлен в виде

$$dS = C_V \left(\frac{N_1}{U_1} - \frac{N_2}{U_2} \right) dU_1 + R \left(\frac{N_1}{V_1} - \frac{N_2}{V_2} \right) dV_1 + \left(C_V \ln \left(\frac{U_1}{N_1} \frac{N_2}{U_2} \right) + R \ln \left(\frac{V_1}{N_1} \frac{N_2}{V_2} \right) \right) dU_1.$$

Условие обращения в нуль дифференциала дает три уравнения, из которых только два являются независимыми и означают равенства плотности и температуры газа по обе стороны от поршня:

$$\rho_1 = \rho_2, \quad T_1 = T_2,$$

где $\rho = N/V$, а $T = U/C_V N$. Вместе со связями это дает пять уравнений на шесть переменных. В частности, отношение двух объемов остается неопределенным и, следовательно, бесконечно медленное перемещение поршня в цилиндре является обратимым процессом.

3.2. В общем случае энтропийная функция газа дается выражением $S = S(U, V, N)$. Интенсивные величины

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$$

являются однородными функциями степени нуль от U, V, N . Иначе говоря, каждая из трех функций является в действительности функцией от двух независимых переменных U/N и V/N . Следовательно, одна из них всегда выражается через две другие.

Принцип максимума для полной энтропии $S = S(U_1, V_1, N_1) + S(U_2, V_2, N_2)$ при наличии связей (130) приводит к уравнениям

$$(131) \quad \frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S}{\partial U_2}, \quad \frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S}{\partial V_2}, \quad \frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S}{\partial N_2}.$$

Ввиду отмеченной выше зависимости, можно считать, что $\partial S / \partial N = F(\partial S / \partial U, \partial S / \partial V)$ и третье уравнение является следствием первых двух. В итоге имеется пять независимых уравнений на шесть переменных. Поскольку уравнения (131) однородны, полная система уравнений не может фиксировать оба объема.

3.3. Воспользуемся формулой для энтропии идеального газа

$$S(U, V, N) = NC_V \ln \left(\frac{U - Nu_0}{C_V} \right) + NR \ln \left(\frac{V}{N} \right) + Ns_0.$$

При расширении в пустоту газ не совершает работы, а значит, его внутренняя энергия не меняется. Отсюда находим изменение энтропии

$$\Delta S = NR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right),$$

где V_i и V_f – начальный и конечный объем газа. Поскольку для идеального газа температура является функцией только внутренней энергии (см. упражнение 2.5), $\Delta T = 0$. Изменение энтропии означает, что процесс Гей-Люссака, несмотря на квазистатичность, не является обратимым.

3.4. Процесс теплопередачи от более горячего тела к менее горячему необратим (второе начало термодинамики). Данный квазистатический процесс не допускает гладкой аппроксимации.

3.6. Система является объединением двух подсистем A и B . При медленном раздвигании сосудов ни занимаемый объем, ни внутренняя энергия, ни количество частиц каждого из двух газов не меняются. Следовательно, остаются неизменными и их энтропии $S(U, V, N)$. Ввиду принципа аддитивности полная энтропия системы также сохраняется. Постоянство энтропии означает обратимость процесса.

3.7. При $a > 0$ максимум энтропийной функции $s(x_1, x_2)$ лежит на окружности $x_1^2 + x_2^2 = a/2$ и равен $a^2/4$. Эта окружность может пониматься как кривая обратимого процесса. При $a \leq 0$ у системы имеется единственное состояние равновесия $x_1 = x_2 = 0$ и обратимые процессы невозможны. Условие $a \leq 0$ также обеспечивает вогнутость энтропийной функции.

3.8. Рассмотрим сосуд, разделенный на две половины непроницаемой перегородкой. Каждая из половин заполнена различными идеальными газами A и B . Энтропия

системы дается суммой энтропий $S = S_A + S_B$ каждого из газов. После удаления перегородки газы начинают смешиваться. При этом объем каждого газа увеличивается вдвое, а внутренняя энергия не меняется (расширяясь в пустоту, газ не совершает работы). С учетом выражения для энтропийной функции идеального газа находим

$$\Delta S = (N_A + N_B)R \ln 2,$$

где N_A и N_B – количества молей газов. Если теперь газы A и B совпадают, то никакого реального перемешивания не происходит и $\Delta S = 0$. В этом случае частицы обоих газов неотличимы друг от друга и принцип аддитивности энтропии для смеси газов уже неприменим.

4.1. Если A – антисимметричная матрица, то $A^t = -A$. Взяв определитель от обеих частей последнего равенства и используя известные свойства определителя, находим

$$\det A^t = \det A = \det(-A) = \det(-1 \cdot A) = \det(-1) \det A = (-1)^n \det A.$$

Если $\det A \neq 0$, то равенство возможно лишь при четном n .

4.4. Применяя критерий (20), находим, что полными дифференциалами являются β и δ .

4.5. Параметризуя окружность $S : x^2 + y^2 = r^2$ угловой переменной $\phi \in [0, 2\pi)$, находим

$$x = r \cos \phi, \quad y = r \sin \phi.$$

После подстановки в α и δ , это дает

$$\alpha|_S = r^2 d\phi, \quad \delta|_S = d\phi.$$

Интегралы по окружности равны

$$\oint_S \alpha = 2\pi r^2, \quad \oint_S \delta = 2\pi.$$

Тот факт, что интеграл от полного дифференциала $\delta = d \arctg(y/x)$ по замкнутому контуру не равен нулю, связан с тем, что форма δ и функция $\arctg(y/x)$ плохо определены в нуле, а контур S охватывает эту особую точку.

4.6. Прямая проверка невырожденности на основе (24) приводит к необходимости вычисления определителя 4×4 -матрицы. Более простой способ состоит в том, чтобы сделать (очевидно, невырожденную) замену переменных

$$z' = -z - y^2 - x^2 + \frac{2}{3}x^3 + \frac{1}{2}x^4, \quad x' = x + x^3, \quad y' = y.$$

В новых координатах форма принимает канонический вид $-dz' + x'dy'$, что и означает невырожденность.

4.7. Одна из многих возможных систем канонических координат имеет вид

$$z' = -(e^z + xy), \quad y' = -(y + y^3), \quad x' = x.$$

5.2. Ограничение равно нулю.

5.5. По определению преобразования Лежандра

$$\tilde{F}(P) = F(X) - \frac{\partial F}{\partial X^i} X^i,$$

где X^i выражается через P_i из уравнения $P_i = \partial F / \partial X^i$. Для однородной функции $F(X)$, ввиду уравнения Эйлера, $\tilde{F}(P) = 0$.

5.6. В качестве простейшей параметризации можно взять

$$Q^1 = y^1, \quad Q^2 = y^2, \quad P_1 = y^1, \quad P_2 = y^2, \quad Q^0 = \frac{1}{2} \left((y^1)^2 + (y^2)^2 \right).$$

Отсюда сразу же находим производящую функцию

$$Q^0(Q^1, Q^2) = \frac{1}{2} \left((Q^1)^2 + (Q^2)^2 \right).$$

Выполняя преобразования Лежандра, получим

$$\tilde{Q}^0(P_1, Q^2) = \frac{1}{2} \left((Q^2)^2 - (P_1)^2 \right), \quad \tilde{Q}^0(P_1, P_2) = -\frac{1}{2} \left((P_1)^2 + (P_2)^2 \right).$$

5.7. Дифференцируя уравнения поверхности, получим следующие соотношения между дифференциалами переменных при ограничении на поверхность:

$$\cos z dz + 2xy dx + x^2 dy = 0, \quad dq = 0.$$

Эти уравнения, очевидно, обеспечивают обнуление рассматриваемой формы при ограничении на трехмерную поверхность. По теореме о размерности поверхности Лежандра данная форма не может быть контактной.

5.8. Будем интерпретировать эти уравнения как два из трех уравнений состояния в S -представлении. Отсутствие третьего уравнения, вовлекающего химический потенциал, не позволяет воспользоваться общей формулой (13) для однозначного восстановления фундаментального соотношения. В то же время химический потенциал не является независимой интенсивной величиной и при известном фундаментальном соотношении должен выражаться через температуру и давление. Последнее обстоятельство и делает возможным восстановление фундаментального соотношения с точностью до произвольной константы.

Из уравнений состояния находим

$$\frac{1}{T} = A^{-1/2} u^{-3/4} v^{1/2}, \quad \frac{P}{T} = 2A^{-1/2} u^{1/4} v^{-1/2}.$$

Дифференциал удельной энтропии принимает тогда вид

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv = A^{-1/2} (u^{-3/4} v^{1/2} du + 2u^{1/4} v^{-1/2} dv).$$

Для существования функции $s(u, v)$ необходимо, чтобы правая часть была полным дифференциалом. Проверка критерия (20) показывает, что это действительно так. Для определения функции $s(u, v)$ можно теперь воспользоваться формулой (22). Интегрируя, получаем

$$s(u, v) = 4A^{-1/2} u^{1/4} v^{1/2} + s_0$$

или

$$S(U, V, N) = 4A^{-1/2} U^{1/4} V^{1/2} N^{1/4} + s_0 N.$$

$$\mathbf{5.9.} \quad S = 2B^{1/2} U^{1/2} V^{1/2} + s_0 N.$$

6.1. Дифференцируя энергетическую функцию (129) по энтропии, получим выражение для температуры одного моля газа Ван-дер-Ваальса:

$$(132) \quad T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{1}{C_V} \left(U + \frac{a}{V} - u_0 \right),$$

откуда следует калорическое уравнение

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

По определению свободной энергии

$$(133) \quad \begin{aligned} F(T, V) &= U - TS(T, V) = \\ &= C_V T + u_0 - \frac{a}{V} - C_V T \ln T - RT \ln(V - b) - s_0 T. \end{aligned}$$

Здесь вместо обращения зависимости в (132) мы воспользовались известным уравнением состояния (16).

6.2. Энергия Гельмгольца получается из (133), если положить $a = b = 0$. Применяя далее преобразование Лежандра к энергии Гельмгольца, находим

$$(134) \quad \begin{aligned} \Phi(T, P) &= F + PV(T, P) = \\ &= C_V T + u_0 - C_V T \ln T - RT \ln RT + RT \ln P - s_0 T + RT. \end{aligned}$$

Здесь мы воспользовались уравнением состояния идеального газа $V = RT/P$.

6.4. Продифференцируйте по N определяющее соотношение для удельной энергии

$$U(X^i, N) = NU(x^i, 1) = Nu(x^i), \quad x^i = X^i/N.$$

6.5. Используя результат предыдущего упражнения и энергетическую функцию (127), найдем

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{\partial U}{\partial N} = u - s \frac{\partial u}{\partial s} - v \frac{\partial u}{\partial v} = \\ &= \left(1 + \frac{R-s}{C_V} + \frac{Rb}{C_V(v-b)}\right) \left(u - u_0 + \frac{a}{v}\right) - \frac{2a}{v} + u_0.\end{aligned}$$

Химический потенциал идеального газа получается при $a = b = 0$. Используя выражение для удельной энтропии идеального газа

$$s = C_V \ln \left(\frac{u - u_0}{C_V} \right) + R \ln v + s_0,$$

а также уравнения состояния

$$u = C_V T + u_0, \quad v = \frac{RT}{P},$$

уже не трудно записать μ как функцию P и T .

7.1. Энтальпия одного моля идеального газа дается выражением

$$H = U + PV = (C_V + R)T + u_0.$$

Очевидно, что постоянство энтальпии влечет постоянство температуры.

7.2. Воспользуйтесь выражением (134) для потенциала Гиббса идеального газа или результатом предыдущего упражнения.

7.3. Поскольку $H = \text{const}$, из определения энтальпии следует

$$dS = -\frac{V}{T}dP.$$

Для одного моля идеального газа $V/T = R/P$, и, значит, $dS = -RdP/P$. Интегрируя последнее соотношение, находим

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{P_i}{P_f} \right) > 0.$$

Просачивание газа, очевидно, является необратимым термодинамическим процессом.

7.4. По определению потенциала Гиббса $\partial \Phi / \partial P = V$. Это позволяет записать уравнение (47) для температуры инверсии в виде

$$(135) \quad V - T \frac{\partial V}{\partial T} = 0.$$

Для нахождения производной объема по температуре продифференцируем уравнение состояния одного моля газа Ван-дер-Ваальса

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

Имеем

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

откуда

$$(136) \quad \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{R}{P + a/V^2 - 2a(V-b)/V^3} = \frac{R(V-b)}{RT - 2a(V-b)^2/V^3}.$$

Для не очень плотного газа находим

$$V - T \frac{\partial V}{\partial T} \approx b - \frac{2a}{RT} = 0 \quad \Rightarrow \quad T_{inv} = \frac{2a}{Rb}.$$

7.5. Воспользуемся определением энтальпии $TdS = dH - VdP$. При адиабатическом расширении $S = const$ и, значит, $dH - VdP = 0$. Подставив в последнее равенство выражение (46) для энтальпии и объем $V = \partial\Phi/\partial P$, получим

$$d\left(\Phi - T \frac{\partial\Phi}{\partial T}\right) - \frac{\partial\Phi}{\partial P}dP = -T\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T\partial P}dP + \frac{\partial^2\Phi}{\partial^2T}dT\right) = 0.$$

Это дает

$$\lambda' = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S=const} = -\frac{\partial^2\Phi/\partial P\partial T}{\partial^2\Phi/\partial T^2} = -\frac{\partial V/\partial T}{\partial^2\Phi/\partial T^2} > 0,$$

поскольку для любого газа $\partial V/\partial T > 0$, а знаменатель всегда отрицателен. Следовательно, вне зависимости от уравнения состояния газ всегда охлаждается. В этом состоит принципиальное преимущество использования обратимого адиабатического расширения газов для их охлаждения и сжижения по сравнению с процессом Джоуля – Томсона.

7.6. Можно воспользоваться представлением (46). Условие равенства энтальпий в начале и конце процесса

$$\mathbf{H}(T_1, P_1) = \mathbf{H}(T_2, P_2)$$

при фиксированных T_1 и P_2 определяет неявную функцию T_2 от P_1 . Нас интересует максимум функции $T_2(P_1)$. Вычисляя дифференциалы от обеих частей равенства, найдем

$$\frac{dT_2}{dP_1} = \frac{(\partial\mathbf{H}/\partial P)_{P_1, T_1}}{(\partial\mathbf{H}/\partial T)_{P_2, T_2}}.$$

В точке максимума $dT_2/dP_1 = 0$, что эквивалентно

$$\left(\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial P}\right)_{P_1, T_1} = 0.$$

Иначе говоря, начальное давление P_1 должно быть таким, чтобы комнатная температура T_1 была бы температурой инверсии газа. Отсюда также видно, что оптимальное давление P_1 никак не зависит от конечного давления P_2 , а определяется исключительно природой газа и начальной температурой.

7.7. Точное выражение для температуры инверсии, следующее из (135) и (136), имеет вид

$$2a(V-b)^2 - bRTV^2 = 0.$$

Выражая из этого уравнения объем и подставляя в уравнение Ван-дер-Ваальса, получим

$$T_{inv} = \frac{8}{9Rb} \left(1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3b^2}{a} P} \right)^2.$$

Видно, что при $P < 9P_c = a/(3b^2)$ существуют две точки инверсии. При очень малых давлениях имеем

$$T_{inv}^+ \approx \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4} T_c, \quad T_{inv}^- \approx \frac{2a}{9Rb} = \frac{3}{4} T_c.$$

Для большинства газов нижняя точка инверсии находится в области жидкого состояния.

7.8. В соответствии с фактическим положением вещей можно считать, что объем воздуха в комнате и его давление остаются постоянными (причем последнее равно атмосферному). Используя уравнение состояния идеального газа, можно получить $U = C_V N T = C_V P V / R = \text{const}$. Отсюда также следует, что $N_1 T_1 = N_2 T_2$, т. е. увеличение температуры в комнате приводит к уменьшению количества содержащегося в ней воздуха. Выходящий наружу воздух уносит с собой тепло. Для подсчета изменения энтропии можно было бы воспользоваться энтропийной функцией идеального газа (6). Но поскольку в рассматриваемом случае изменение энтропии происходит за счет изменения количества вещества, это предполагает знание постоянной s_0 . Поэтому ограничимся грубой оценкой. Для подогрева 1 моля двухатомного газа ($O_2 + N_2$) на 20°C при постоянном давлении необходимо затратить $C_P \cdot 20 = \frac{7}{2} R \cdot 20 = 581$ Дж тепла. Из уравнения состояния идеального газа также следует, что при нормальных условиях 1 моль газа занимает объем 22,4 л. Поэтому для подогрева 50 м^3 воздуха необходимо затратить около 1,3 мДж тепла. (Из-за теплоемкости и теплопроводности стен реальные затраты тепла, конечно же, выше.) Поскольку внутренняя энергия комнаты не меняется, все это тепло вместе с воздухом уйдет в атмосферу. Энтропия комнаты при этом уменьшится примерно на $\Delta S \approx Q/273 \text{ K} \approx 4,7 \text{ кДж/К}$.

В аннотации к своей статье в майском номере «Nature» от 1938 года Роберт Эмден писал: «На вопрос, почему мы топим зимой, неспециалист ответит: чтобы сделать комнату теплее; знаток термодинамики выразится, возможно, таким образом: чтобы подвести недостающую энергию. В таком случае правым окажется профан, а не ученый».

8.1. Согласно (49) работа в изотермическом процессе равна убыли свободной энергии. Поэтому для любого циклического процесса

$$A = - \oint dF = 0.$$

8.2. Поскольку температура газа не изменилась, $\Delta U = 0$, а $\Delta S = R \ln 2$. По формуле для максимальной работы находим $A_{\max} = 300R \ln 2$. Соответствующий обратимый процесс состоит из адиабатического расширения до температуры $300K$, изотермического расширения и адиабатического сжатия до удвоенного объема.

8.3. 45 кДж.

8.4. Пусть T_f – конечная (равновесная) температура двух тел. Пренебрегая тепловым расширением, можем считать, что для обоих тел выполняется соотношение $dU = TdS$. С другой стороны, $U = CT$. Отсюда находим

$$CdT = TdS \quad \Rightarrow \quad S = C \ln T + S_0.$$

Изменение полной внутренней энергии системы при переходе к термодинамическому равновесию дается выражением

$$\Delta U = 2CT_f - C(T_1 + T_2)$$

и совпадает с точностью до знака с полученной работой

$$A = C(T_1 + T_2 - 2T_f).$$

При этом полная энтропия изменится на величину

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_1} + C \ln \frac{T_f}{T_2} = 2C \ln \frac{T_f}{\sqrt{T_1 T_2}}.$$

Максимум A соответствует минимально допустимому значению T_f . Последнее определяется из условия обратимости процесса $\Delta S = 0$. Это дает $T_f = \sqrt{T_1 T_2}$, откуда

$$A_{\max} = C(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2}) = C(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2 = 62,2 \text{ Дж}.$$

Очевидно, что максимальная конечная температура отвечает нулевой работе и достигается простым приведением тел в тепловой контакт. Это дает $T_f^{\max} = 50^\circ\text{C}$. Минимальная же конечная температура соответствует максимальной работе, т. е. $T_f^{\min} = \sqrt{T_1 T_2} = 46^\circ\text{C}$.

8.5. Можно повторить рассуждения предыдущей задачи. Из условия сохранения энергии следует, что полезная работа равна

$$A = C(T_1 + T_2 + T_3 - 3T_f),$$

где T_f – конечная температура тел. Изменение энтропии при этом равно

$$\Delta S = C \ln \left(\frac{T_1 T_2 T_3}{T_f^3} \right).$$

Поскольку максимальная работа получается лишь в обратимых процессах, то $\Delta S = 0$, откуда $T_f = \sqrt[3]{T_1 T_2 T_3}$ и

$$A_{\max} = C(T_1 + T_2 + T_3 - 3\sqrt[3]{T_1 T_2 T_3}).$$

8.6. Ясно, что в конечном состоянии оба газа будут иметь одинаковую температуру, равную температуре резервуара, и одинаковое давление. (В противном случае за счет перепада температуры или давления система могла бы совершить дополнительную работу.) Из уравнения Клапейрона $PV = RT$ тогда следует равенство конечных объемов. Таким образом, полное изменение энергии системы равно

$$\Delta U = \frac{3}{2}R(T_1 - T_r) + \frac{5}{2}R(T_2 - T_r),$$

а полное изменение энтропии –

$$\Delta S = \frac{3}{2}R \ln \left(\frac{T_1}{T_r} \right) + R \ln \left(\frac{2V_1}{V_1 + V_2} \right) + \frac{5}{2}R \ln \left(\frac{T_2}{T_r} \right) + R \ln \left(\frac{2V_2}{V_1 + V_2} \right).$$

Остается применить формулу для максимальной работы $A_{\max} = T_r \Delta S - \Delta U$.

8.7. Обозначим максимальную температуру, достигнутую одним из тел, через T_m . Конечная температура двух других тел должна тогда совпадать. Обозначим ее T_f . (В противном случае, используя разность температур, можно было бы получить полезную работу и, превратив ее в тепло, сообщить третьему телу, увеличив тем самым его температуру.) Поскольку $U = CT$, то из условия сохранения энергии находим

$$T_m - 2T_f = T_1 + T_2 + T_3 = 1050 \text{ Дж}.$$

Полное изменение энтропии при этом равно

$$\Delta S = C \ln \left(\frac{T_f^2 T_m}{T_1 T_2 T_3} \right).$$

Из требования $\Delta S \geq 0$ получаем

$$T_f^2 T_m \geq T_1 T_2 T_3 \quad (= 4200).$$

Исключая T_f с помощью первого уравнения, находим

$$\left(525 - \frac{T_m}{2} \right)^2 T_m \geq 4200.$$

Отсюда уже легко видеть, что максимально возможное значение температуры отвечает случаю равенства (т. е. обратимого процесса) и дается $T_m = 409,5 \text{ К}$.

8.8. Можно рассмотреть следующий процесс. Идеальная тепловая машина работает между двумя телами с более низкой температурой до тех пор, пока температура тел не сравняется. Запасенная работа затем используется для приведения в действие

теплового насоса (механизма, обратного тепловой машине), перекачивающего тепло от холодной пары тел к более горячему телу. Используя результат задачи 8.4, покажите, что этот процесс приводит к той же максимальной температуре $T_m = 409,5 \text{ К}$.

8.9. Если расширение газа происходит от объема V_1 до объема V_2 , то

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma},$$

где $\gamma = C_P/C_V$ – показатель адиабаты. Отношение V_2/V_1 называется коэффициентом сжатия. В отличие от цикла Карно коэффициент полезного действия цикла Отто зависит, как видно, от природы рабочего тела.

9.1. Из условия однородности энтропийной функции следует $a + b + c = 1$. Вычисляя вторые частные производные S и применяя критерий стабильности по каждой паре переменных, получим

$$a(a-1) < 0, \quad b(b-1) < 0, \quad c(c-1) < 0, \quad cab > 0.$$

(Было учтено, что переменные U , V и N принимают только положительные значения.) Отсюда следует, что $a, b, c \in (0, 1)$, причем $b < 1 - a$ и $c = 1 - a - b$.

9.2. Можно воспользоваться следующей геометрической интерпретацией преобразования Лежандра. На координатной плоскости $X - Y$ нарисуете график выпуклой функции $Y = F(X)$ и проведем прямую $Y = PX$, где P – угловой коэффициент прямой, проходящей через начало координат. Определим точку $X = X(P)$ так, чтобы расстояние между прямой и графиком функции по вертикали из точки $X = X(P)$ было максимальным. Ввиду выпуклости функции $Y = F(X)$ такая точка $X(P)$ единственна (если существует). Тогда $\bar{F}(P) = PX(P) - F(X(P))$ есть расстояние по вертикали между графиками функций в точке $X(P)$, т. е.

$$\bar{F}(P) = \max_X \{PX - F(X)\}.$$

Точка $X(P)$ определяется из условия экстремума функции в фигурных скобках, т. е. $dF/dX = P$, что дает простой способ запоминания формул преобразования Лежандра.

9.4. Воспользуйтесь равенством

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V}$$

и рассмотрите P как функцию S и V .

9.5. В критической точке $\partial P/\partial V = 0$ и $\partial^2 P/\partial V^2 = 0$. Дифференцируя уравнение состояния (60) для одного моля газа, находим

$$P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \quad \Rightarrow \quad b = \frac{R T_c}{8 P_c}.$$

Константа b имеет смысл учетверенного объема, занимаемого N_A атомами аргона. Отсюда диаметр атома находится уже без труда. Подстановка численных значений дает $d \approx 3,86 \cdot 10^{-10}$ м.

10.1. Правило фаз не изменится. Действительно, если во всех фазах в целом недостает m компонент, то это уменьшает число переменных в уравнениях на m , но тогда на столько же уменьшается и число уравнений для химических потенциалов.

10.2. 1) Кристаллы поваренной соли и соды образуют отдельные фазы, поэтому общее число фаз равно 4, а число компонент – 3, откуда $v = 1$. 2) Имеются три фазы (раствор, три кристалла и водяной пар) и три компоненты (вода, поваренная соль и сода), поэтому $v = 0$. 3) Поскольку вода и керосин не смешиваются, они образуют различные фазы (слабые растворы сахара). С учетом пара и льда это дает четыре фазы для трех компонент (вода, сахар, керосин), откуда $v = 2$.

10.3. Имеются две фазы и одна компонента (хлорид аммония в твердом и газообразном состоянии), поэтому $v = 1$. Отсюда, например, следует, что давление продуктов диссоциации полностью определяется температурой.

10.4. В отличие от предыдущей задачи концентрации аммиака и хлороводорода могут изменяться независимо друг от друга. Поэтому они определяют две различные компоненты двухфазной системы и, значит, $v = 2$.

10.5. Поскольку система состоит из трех фаз и двух компонент, ее степень изменчивости равна единице. Фиксация температуры определяет тогда значения всех прочих термодинамических параметров, включая давление. Избыточный углекислый газ будет вступать в химическую реакцию с оксидом кальция с образованием твердого карбоната, так что давление в системе не изменится.

10.6. Тангенс угла наклона кривых в тройной точке определяется правой частью уравнения Клапейрона (66), в котором T берется равным температуре сосуществования трех фаз. Обойдем по малому контуру вокруг тройной точки. Этот контур представляет собой некоторый круговой процесс, во время которого система не совершает работу. Тогда согласно первому началу термодинамики совокупная теплота, выделившаяся или поглощенная в результате процесса, также равна нулю. С другой стороны, каждый раз пересекая кривые равновесия двух фаз, система будет поглощать или выделять некоторое количество тепла q , связанного с фазовым переходом. Следовательно, двигаясь против часовой стрелки, получим

$$q_{\text{суб}} + q_{\text{конд}} + q_{\text{крист}} = 0 \quad \Rightarrow \quad q_{\text{суб}} = q_{\text{исп}} + q_{\text{плав}}.$$

Остается заметить, что молярный объем газа намного превышает молярные объемы жидкой и твердой фазы, которые примерно совпадают друг с другом.

10.7. При сделанных предположениях уравнение Клапейрона (66) принимает вид

$$(137) \quad \frac{dP}{dT} = \frac{qP}{RT^2}.$$

Оно справедливо в области небольших температур и давлений. Интегрируя это дифференциальное уравнение, находим

$$P(T) = P(T_0)e^{-\frac{q}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}.$$

10.8. Тройная точка определяется как точка пересечения кривых сосуществования двух фаз. Решая уравнения (67) и (68) относительно P и T , находим

$$T_c \approx 195,2 \text{ К}, \quad P_c \approx 5884 \text{ Па}.$$

Дифференцируя далее (67) по T , получим

$$\frac{dP}{dT} = 3063 \frac{P}{T^2}.$$

В приближении Клапейрона – Клаузиуса ($v_g - v_l \approx v_g \approx RT/P$) можем написать

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{Tv_g} = 3063 \frac{P}{T^2},$$

откуда теплота испарения равна $q_{исп} = 3063R \approx 25,5 \text{ кДж}$. Аналогичным образом находится и теплота сублимации $q_{суб} = 3754R \approx 31,2 \text{ кДж}$. Из решения задачи 10.6 тогда следует, что $q_{плав} = q_{суб} - q_{исп} \approx 5,7 \text{ кДж}$.

10.9. Из приближенного уравнения Клапейрона – Клаузиуса (137) следует, что

$$\Delta T \approx \frac{RT^2}{qP} \Delta P \quad \Rightarrow \quad T_{кин} \approx T + \Delta T,$$

где P и T лежат на кривой фазового перехода. Подставляя сюда численные данные, находим $T_{кин} \approx 130,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

10.10. Подставив численные данные в уравнение Клапейрона – Клаузиуса, получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v'' - v')} = -135 \cdot 10^5 \text{ Па/К},$$

т. е. чтобы понизить температуру всего лишь на один градус, необходимо увеличить давление на $135 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Для того, чтобы лед начал плавиться, например при $-10 \text{ }^\circ\text{C}$, необходимо приложить дополнительное давление порядка 135 МПа . Такое давление лед выдержать не может. Данный расчет опровергает расхожее утверждение, что фигурист скользит благодаря тому, что лед плавится под давлением его коньков при температуре ниже нуля градусов.

11.1. Если объем постоянен, то работа, совершаемая системой, равна нулю и тепловой эффект равен изменению внутренней энергии системы: $\Delta Q = \Delta U$. Аналогично при постоянном давлении тепловой эффект реакции дается изменением энтальпии (см. лекцию 7). В частности, отсюда следует, что тепловой эффект определяется исключительно исходными веществами и конечными продуктами реакции и не зависит от конкретной цепочки промежуточных реакций, часть из которых может протекать параллельно.

11.2. Можно воспользоваться законом Гесса (см. предыдущую задачу). Умножив второе уравнение в (81) на 3 и прибавив результат к разности первого и третьего уравнений, получим $Q = 136,7$ ккал.

11.3. В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие в обоих случаях сместится в сторону процесса диссоциации.

11.4. Вправо.

11.5. Согласно определению (70) имеем

$$K = \frac{9,46 \cdot 9,46}{0,7 \cdot 80,38} \approx 1,6.$$

Поскольку общее количество газа в процессе реакции не меняется, константа равновесия не зависит от давления.

11.6. Если x молей водорода реагирует с x молями йода, то в результате образуется $2x$ молей йодистого водорода, при этом количество водорода и йода уменьшается соответственно до $8,1 - x$ и $2,94 - x$ молей. При равновесии

$$\frac{(8,1 - x)(2,94 - x)}{4x^2} = 0,02,$$

откуда $x \approx 2,8$ и $N_{\text{HI}} \approx 5,6$.

12.1. Система состоит из двух фаз – растворов A и B . Молекулы растворяемого вещества C могут диффундировать через поверхность, разделяющую фазы, что приводит к изменению концентрации обоих растворов. При фиксированной температуре и фиксированном давлении равновесная концентрация растворов может быть найдена из условия минимума потенциала Гиббса системы. Ввиду принципа аддитивности этот потенциал является суммой $\Phi = \Phi_A + \Phi_B$ потенциалов каждой из двух фаз. Обозначим через N_A и N_B количество молекул жидкостей A и B , а через N_1 и N_2 – количество молекул C в растворах A и B соответственно. Тогда согласно (88)

$$\Phi_A(T, P, N_1, N_A) = N_A \mu_0^A + N_1 \mu_1^A(T, P) + RT N_1 \ln \frac{N_1}{N_A},$$

$$\Phi_B(T, P, N_2, N_B) = N_B \mu_0^B + N_2 \mu_2^B(T, P) + RT N_2 \ln \frac{N_2}{N_B}.$$

Здесь функции μ_0^A и μ_0^B имеют смысл химических потенциалов чистых растворителей A и B , а μ_1^A и μ_2^B – химические потенциалы C в растворах A и B . Поскольку общее число молекул $N_1 + N_2$ жидкости C фиксировано, минимизация Φ по N_1 (или N_2) приводит к уравнению

$$(138) \quad \mu_1^A + RT \ln \frac{N_1}{N_A} = \mu_2^B + RT \ln \frac{N_2}{N_B},$$

откуда

$$\frac{N_1/N_A}{N_2/N_B} = e^{\frac{\mu_2^B - \mu_1^A}{RT}} = K(T, P),$$

где функция $K(T, P)$ зависит лишь от температуры и давления и не зависит от концентраций. Вывод: *если два разбавленных раствора одного и того же растворенного вещества соприкасаются, не смешиваясь, то отношение равновесных концентраций этих растворов при фиксированных температуре и давлении есть величина постоянная.*

12.2. Эта задача аналогична предыдущей. Система состоит из двух фаз A и B , причем фаза A газообразная, а B – жидкая. Газ C может свободно переходить из фазы A в B , и наоборот. Условие равновесия фаз получается минимизацией потенциала Гиббса и выражается равенством

$$\mu_A = \mu_2^B + RT + RT \ln \frac{N}{N_B}.$$

Здесь μ_A – химический потенциал газа, μ_2^B – химический потенциал раствора газа, а N – количество растворенного газа. Согласно (82) имеем

$$\mu_A = RT \ln P + f(T).$$

Кроме того, ввиду практической несжимаемости жидкости химический потенциал слабого раствора газа μ_2^B почти не зависит от давления P . Это дает

$$\frac{N}{N_B} = P e^{\frac{f(T) - \mu_2^B(T) - RT}{RT}} = PK(T).$$

Полученное равенство выражает закон Генри: *концентрация раствора газа в жидкости при данной температуре пропорциональна давлению газа над раствором.*

12.3. Точка кипения является температурой, при которой давление пара равно одной атмосфере. Обозначим атмосферное давление через P_0 , и пусть T_0 – температура кипения чистого растворителя, а $T = T_0 + \Delta T$ – температура кипения раствора. Поскольку для чистого растворителя $n = 0$, то из уравнения (89) находим, что

$$\mu_0(T_0, P_0) = \mu'(T_0, P_0).$$

Применяя же уравнение (89) к раствору, получим

$$\mu_0(T_0 + \Delta T, P_0) - \mu'(T_0 + \Delta T, P_0) = RTn,$$

откуда с точностью до первого порядка малости

$$\Delta T \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial T}(T_0, P_0) - \frac{\partial \mu'}{\partial T}(T_0, P_0) \right) = RT_0 n.$$

С другой стороны,

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial T} = -s_0, \quad \frac{\partial \mu'}{\partial T} = -s',$$

где s_0 и s' – энтропия одного моля растворителя, соответственно, в жидкой и газообразной фазах. Пусть q – теплота испарения одного моля растворителя. Если дать одному молю растворителя испариться при температуре T_0 , то энтропия системы увеличится на величину $s' - s_0 = q/T_0$. Следовательно,

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{q} n.$$

Поскольку $\Delta T > 0$, то точка кипения раствора всегда выше, чем точка кипения чистого растворителя.

12.4. Согласно (92) один моль вещества, растворенного в одном литре воды при температуре 15 °C, создает осмотическое давление

$$P = \frac{R \cdot 288,1}{1000} = 23,7 \text{ атм.}$$

Молярная масса хлорида натрия равна 58,44 г/моль. Необходимо также учесть, что за счет диссоциации количество растворенного вещества эффективно удваивается. Для 30 г поваренной соли это дает осмотическое давление в 24,3 атм.

Для определения смещения точки кипения воспользуйтесь результатом предыдущей задачи. Ответ: $\Delta T \approx 0,5$ °C.

12.5. Воспользуйтесь законом Рауля и учтите, что поваренная соль и кальцинированная сода являются сильными электролитами. Ответ: раствор поваренной соли.

12.6. Работа может совершаться за счет выравнивания концентраций соли в растворах. Процесс выравнивания совершенно аналогичен изотермическому расширению идеального газа. Максимальная работа в изотермическом процессе равна убыли свободной энергии, $A = -\Delta F = NRT \ln 2$, где N – число молей ионов соли.

13.1. Ответ:

$$F = -\frac{1}{3} \sigma V T^4, \quad \Phi = 0.$$

13.2. Исследуя максимум функции (103), приходим к уравнениям

$$\frac{\alpha}{3} = 1 - e^{-\alpha}, \quad \alpha = \frac{\hbar \omega}{kT}.$$

Численное решение первого уравнения дает $\alpha \approx 2,8214$. Подставляя это значение во второе уравнение, получаем закон смещения Вина:

$$\omega_{max} = \frac{\alpha k T}{\hbar} \approx 5,879 \cdot 10^{10} \cdot T$$

(максимум частоты пропорционален температуре).

13.3. Согласно результатам предыдущей задачи

$$\lambda_{max} = \frac{2,8977 \cdot 10^{-3}}{T},$$

где длина волны в метрах λ связана с круговой частотой формулой $\lambda = 2\pi c/\omega$. Отсюда получаем оценку температуры поверхности Солнца $T \approx 6000$ К.

13.4. Подставляя (103) в интеграл (101), получим

$$u(T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} = \left(\frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} \right) T^4.$$

13.5. Из уравнения состояния и закона Стефана – Больцмана следует, что

$$P = \frac{u}{3} = \frac{1}{3} \sigma T^4.$$

Подстановка численных значений дает $P \approx 135 \cdot 10^{-16}$ Па.

13.6. Для адиабатического процесса $VT^3 = const$, откуда заключаем, что температура уменьшится в $\sqrt[3]{2}$ раз.

14.1. Нет не могут. Определители обеих матриц равны -1 и, следовательно, матрицы неположительно определены.

14.2. Произведение матриц имеет вид

$$LK = lk \begin{pmatrix} 5 & 8 \\ 8 & 13 \end{pmatrix}.$$

Одно из собственных значений этой матрицы примерно в 360 раз больше другого.

14.3. В адаптированной системе координат уравнения релаксации имеют вид

$$Y^1(t) = Y_0^1 e^{-\lambda_1 t}, \quad Y^2(t) = Y_0^2 e^{-\lambda_2 t}.$$

Решения этой системы образуют систему кривых

$$Y^1 = c(Y^2)^{\lambda_1/\lambda_2}, \quad c \in \mathbb{R},$$

на плоскости $Y^1 - Y^2$. Согласно результатам предыдущей задачи $\lambda_1/\lambda_2 \approx 360$.

14.4. Ответ:

$$K = - \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial X \partial Y} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial Y \partial X} & \frac{\partial^2 S}{\partial Y^2} \end{pmatrix}_{X_0, Y_0} = \begin{pmatrix} \frac{8}{C_V(T_1+T_2)^2} & 0 \\ 0 & \frac{8R\Sigma_1^2\Sigma_2^2}{(\Sigma_2 V_1^0 + \Sigma_1 V_2^0)^2} \end{pmatrix}.$$

Положительная определенность матрицы жесткости очевидна.

15.1. Согласно (115) скорость остывания пропорциональна разности температур чая и окружающего его воздуха. При растворении же сахара всегда поглощается фиксированное количество тепла, что приводит к понижению температуры чая на определенное количество градусов. Поэтому первая стратегия охлаждения более эффективна.

15.2. Поскольку процесс предполагается обратимым и изобарно-изотермическим, полезная работа A достигает своего максимума и дается убылью потенциала Гиббса (см. лекцию 8):

$$(139) \quad A = A_{\max} = -\Delta\Phi.$$

Потенциал Гиббса, в свою очередь, есть преобразование Лежандра энтальпии:

$$\Phi = H - TS = H + T \frac{\partial\Phi}{\partial T}.$$

Следовательно,

$$\Delta\Phi = \Delta H + T \frac{\partial\Delta\Phi}{\partial T}.$$

Остается заметить, что убыль энтальпии в изобарных процессах в точности равна количеству тепла, выделенного системой, $\Delta H = -Q$. Отсюда также следует, что величина

$$T \frac{\partial A}{\partial T} = T \frac{\partial\Delta\Phi}{\partial T} = -T\Delta S$$

есть тепло, поглощенное системой из окружающей среды. Таким образом, в общем случае система совершает работу не только за счет уменьшения ее внутренней энергии, но и за счет притока тепла из окружающей среды.

15.3. Воспользуйтесь результатом предыдущей задачи и тем фактом, что работа A равна произведению э. д. с. гальванического элемента на прошедший через него электрический заряд.

Во времена Гельмгольца ошибочно полагали, что гальванический элемент работает исключительно за счет теплоты химической реакции, и писали $\mathcal{E} = q_p$ (принцип Берто – Томсена). Данное соотношение довольно хорошо выполнялось в области не очень высоких температур (вплоть до комнатных) для многих веществ, но наблюдались и серьезные нарушения этого принципа. Именно изучение этого обстоятельства привело Г. Гельмгольца к понятию свободной энергии. Оно также явилось отправным пунктом для формулировки В. Нернстом постулата о недостижимости абсолютного нуля температур.

15.4. Поскольку джоулево тепло пропорционально квадрату электрического тока, то при малых токах процесс, протекающий в гальваническом элементе, можно считать

приближенно обратимым, а совершаемую элементом работу – максимальной. Согласно электродинамике эта работа равна произведению перемещенного заряда на разность потенциалов между электродами:

$$A_{\max} = 2F\mathcal{E}.$$

Здесь $F = e \cdot N_A$ – постоянная Фарадея, а коэффициент 2 обусловлен тем, что ион кадмия Cd^{2+} двукратно заряжен. Отсюда при 20°C

$$A_{\max} = 2 \cdot 96485 \cdot 1,01831 = 196\,503 \text{ Дж}.$$

Так как $A_{\max}$ – линейная функция температуры, член, зависящий от температуры, не дает вклада в уравнение (126). Поэтому $Q = A_{\max}(T = 0) \approx 196\,503 \text{ Дж}$. Поскольку $Q > 0$, протекающая в элементе реакция является экзотермической.

15.5. При температуре 25°C э. д. с. элемента равна $\mathcal{E} = 0,96466 \text{ В}$, причем за счет теплового резервуара доставляется

$$T \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} = 0,04585 \text{ В}.$$

Теплота реакции на 1 Кл прошедшего заряда равна

$$q_p = \mathcal{E} - T \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} = 0,9188 \text{ Дж/Кл}.$$

15.6. Если замкнуть цепь, в ней потечет электрический ток, при этом медный анод будет постепенно растворяться в электролите, в то время как на катоде будет осаждаться медь. Когда концентрации растворов сравняются, ток прекратится.

Прежде всего заметим, что работа в изобарно-изотермических обратимых процессах равна убыли потенциала Гиббса (139). Интересующая нас система состоит из трех фаз: одной твердой (анод+катод) и двух жидких (электролиты различных концентраций). Поэтому ее потенциал Гиббса дается суммой потенциалов для каждой фазы:

$$\Phi = \Phi_{\text{тв}} + \Phi_1 + \Phi_2.$$

Изменение полного потенциала происходит за счет перераспределения ионов меди между фазами. Поскольку количество меди в твердой фазе, очевидно, сохраняется, изменению подвергается лишь термодинамический потенциал электролитов:

$$\Phi_{\text{эл}} = \Phi_1 + \Phi_2 = N_1\mu_1 + N_2\mu_2.$$

Здесь $\mu_1(P, T, n_1)$ и $\mu_2(P, T, n_2)$ – химические потенциалы растворов, а N_1 и N_2 – количества ионов меди. (В качестве растворителя выступает вода с ионами SO_4^{2-} .) Таким

образом, $A = -\Delta\Phi_{эл}$. Допустим, что после замыкания цепи dN ионов меди перешло в первый раствор. Тогда, очевидно, $dN_1 = dN = -dN_2$ и величина

$$-\frac{\partial\Phi}{\partial N} = \mu_2 - \mu_1$$

имеет смысл работы, совершенной элементом при переходе 1 моля (ионов) серебра с анода в электролит (или, что то же самое, из электролита на катод). Поделив эту величину на удвоенную постоянную Фарадея $2F$, получим работу на единицу прошедшего заряда, то есть э. д. с. элемента. Таким образом,

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2F}(\mu_2 - \mu_1).$$

Для слабых растворов (см. лекцию 12) разность химических потенциалов может быть записана в виде

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{n_2}{n_1},$$

откуда окончательно находим

$$\mathcal{E} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{n_2}{n_1} = 0,03 \text{ В}.$$

Заметим, что при действии концентрационного элемента никаких химических превращений не происходит (общее количество меди и соли остается постоянным). Следовательно, тепловой эффект Q должен быть равен нулю, в чем легко убедиться и из формулы Гельмгольца (126). Концентрационный элемент работает исключительно за счет поглощения тепла извне, и его э. д. с. растет линейно с температурой.

Поскольку нитрат серебра диссоциирует в воде на $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$, один моль ионов серебра несет заряд F , вследствие чего замена медных электродов на серебряные увеличивает э. д. с. вдвое.

15.7. Первое равенство непосредственно следует из уравнения (126). Записав далее это уравнение в виде

$$\frac{A(T) - A(0)}{T} = \frac{Q(T) - Q(0)}{T} + \frac{\partial A}{\partial T}$$

и переходя к пределу $T \rightarrow 0$, получим второе равенство.

Из результатов задачи 15.2 следует, что

$$\frac{\partial A}{\partial T} = \frac{\partial \Delta\Phi}{\partial T} = \Delta S,$$

и, значит, $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$. Иначе говоря, в пределе абсолютного нуля энтропийная функция системы перестает зависеть от термодинамических переменных. Будучи постоянной, однородная функция степени один может быть только нулевой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Callen H.B. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. – John Wiley & Sons, Inc., 1985. – 493 p.
- [2] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть I. – М. : Наука, 1976. – 584 с.
- [3] Ферми Э. Термодинамика. – Харьков : Изд-во Харьков. ун-та, 1969. – 140 с.
- [4] Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика. – М. : ИЛ, 1955. – 480 с.
- [5] Emanuel G. Advanced Classical Thermodynamics. – AIAA Education Series, 1987. – 234 p.
- [6] Тер Хаар Д., Вергеланд Г. Элементарная термодинамика. – М. : Мир, 1968. – 220 с.
- [7] Базаров И.П. Термодинамика: Учебник. – М. : Высшая школа, 1983. – 344 с.
- [8] Кубо Р. Термодинамика. – М. : Мир, 1970. – 304 с.
- [9] Залевски К. Феноменологическая и статистическая термодинамика. – М. : Мир, 1973. – 168 с.
- [10] Петров Н., Бранков Й. Современные проблемы термодинамики. – М. : Мир, 1986. – 288 с.
- [11] Шамбадаль П., Развитие и приложение понятия энтропии. – М. : Наука, 1967. – 280 с.
- [12] Гельфер Я.М., Любошиц В.Л., Подгорецкий М.И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. – М. : Наука, 1975. – 272 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

КОНСТАНТЫ:

$$R = 8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \quad - \quad \text{универсальная газовая постоянная};$$

$$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ Дж/К} \quad - \quad \text{постоянная Больцмана};$$

$$N_A = R/k = 6,022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1} \quad - \quad \text{число Авогадро};$$

$$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ Кл} \quad - \quad \text{заряд электрона};$$

$$F = eN_A = 96485,332 \text{ Кл/моль} \quad - \quad \text{постоянная Фарадея};$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с} \quad - \quad \text{постоянная Планка}.$$

ЭНЕРГИЯ, РАБОТА И ТЕПЛОТА:

$$1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ эрг} = 0,2389 \text{ кал} = 2,778 \times 10^{-4} \text{ Вт}\cdot\text{ч}.$$

ТЕМПЕРАТУРА:

$$T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15.$$

ДАВЛЕНИЕ:

$$1 \text{ Па} = 10^{-5} \text{ бар} = 7,5006 \times 10^{-3} \text{ мм рт. ст.} = 0,9869 \times 10^{-5} \text{ атм}.$$

Учебное издание

ШАРАПОВ Алексей Анатольевич

15 ЛЕКЦИЙ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ С УПРАЖНЕНИЯМИ

Учебное пособие

Редактор Н.А. Афанасьева

Оригинал-макет А.А. Шарапова

Дизайн обложки Л.Д. Кривцовой

Подписано к печати 23.06.2021 г. Формат 70×84¹/₈.

Бумага для офисной техники.

Печ. л. 18,2. Усл. печ. л. 16,9.

Тираж 50 экз. Заказ № 4673.

Отпечатано на оборудовании

Издательства Томского государственного университета

634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Тел. 8+(382-2)–52-98-49

Сайт: <http://publish.tsu.ru>

E-mail: rio.tsu@mail.ru

ISBN 978-5-94621-992-1

