

Часть III. Теплота, работа, законы термодинамики

Глава 15. Термодинамический подход, первое начало термодинамики. Термодинамические системы и параметры. Процессы: равновесные, неравновесные, обратимые и необратимые. Уравнение состояния, термодинамические коэффициенты. Внутренняя энергия и работа. Теплота, первое начало термодинамики. Теплоёмкость процесса. Адиабатический и политропический процесс в идеальном газе. Скорость звука в идеальном газе.

Глава 16. Преобразование теплоты в работу.

Тепловая машина, циклы. Цикл Карно. Физическая, техническая и химическая термодинамика. Цикл Отто для двигателя внутреннего сгорания. Обратный цикл: холодильная машина. Тепловой насос.

Глава 17. Второе начало термодинамики, термодинамическая температура.

Формулировки второго начала. Теорема Карно. Об измерении температуры. Термодинамическая температура.

Глава 18. Энтропия.

Теорема о приведённых теплотах, неравенство Клаузиуса. Новая функция состояния – энтропия. Закон возрастания энтропии. Энтропия и передача тепла. Энтропия идеального газа. Процесс Гей-Люссака. Смешение газов.

Глава 19. Статистический смысл энтропии.

Изменение энтропии при отклонении от равновесия. Принцип Больцмана. Вероятностный характер второго начала термодинамики. Флуктуации. Распределение Максвелла-Больцмана как наиболее вероятное распределение. Термодинамические величины из статистических принципов. Распределение Гиббса. Энтропия при абсолютном нуле температуры.

Глава 20. Термодинамические потенциалы.

Внутренняя энергия как потенциал. Энтальпия, свободная энергия Гельмгольца, потенциал Гиббса. Условия термодинамической устойчивости. Примеры применения условий устойчивости. Наибольшая возможная работа. Химический потенциал. Условия фазового и химического равновесия.

Глава 21. Некоторые методы и следствия термодинамики.

Соотношения Максвелла. Зависимость внутренней энергии от объема. Метод циклов. Термодинамическая температура из теплового расширения.

Глава 22. Законы и термодинамика излучения.

Электромагнитное излучение. Фотонный газ, черное излучение. Плотность и поток энергии излучения, излучательная способность поверхности. Термодинамика излучения, закон Кирхгофа. Давление газа фотонов. Закон Стефана-Больцмана. Спектральная плотность энергии излучения, формула Планка. Постоянная Стефана-Больцмана

Глава 15. Термодинамический подход, первое начало термодинамики.

15.1. Термодинамические системы и параметры

До сих пор молекулярные системы мы рассматривали, изучая поведение отдельных молекул. Однако при изучении макроскопических систем разнообразную полезную информацию можно получить, отвлекаясь от конкретного молекулярного устройства этих систем. Пространственные размеры макроскопических систем много больше размеров молекул, а число молекул в них огромно. Так, в 1 см^3 воздуха при нормальных условиях содержится около $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул. Для макроскопических систем обнаружен ряд эмпирических законов, на основе которых, с использованием математического аппарата, можно устанавливать связи между разными свойствами систем. Такой подход называется термодинамическим подходом, а общий раздел физики, использующий этот подход, называется термодинамикой.

Причем термодинамикой охватываются не только состоящие из молекул системы, но и любые другие вещества, включая, например, металлы. Термодинамическому описанию поддаются результаты внешнего воздействия на систему – путем приложения внешних механических сил, наложения гравитационных, магнитных и электрических полей. С помощью термодинамики можно изучать также явление излучения света.

Термодинамической системой в состоянии равновесия называется макроскопическая система, в которой нет никаких потоков массы, энергии, импульса и др. Если изучается часть полной термодинамической системы, то оставшуюся часть называют окружающей средой (окружением) или термостатом. В условиях термодинамического равновесия термостат по размерам должен быть значительно больше, чем изучаемая система – тогда можно считать, что он не меняет свое состояние независимо от того, какие процессы происходят в изучаемой системе. Если макроскопическая система не обменивается с внешними телами ни энергией (в том числе и излучением), ни веществом, то тогда она называется изолированной.

Опыт показывает, что любая изолированная макроскопическая система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и самопроизвольно выйти из него не может (иногда этот закон называется нулевым началом термодинамики). Переход системы из произвольного (неравновесного) в равновесное состояние называется релаксационным процессом, или релаксацией, а характерное время, в течение которого он происходит, – временем релаксации. Состояние системы называется стационарным, если ее макроскопические параметры с течением времени не изменяются.

Термодинамика равновесных систем (равновесная термодинамика) рассматривает только такие изменения состояния системы, в которых начальное и конечное состояния являются равновесными. Промежуточные состояния могут быть любыми, в том числе неравновесными.

Опыт показывает, что поведение макроскопической равновесной системы вполне характеризует сравнительно небольшое число параметров – таких как давление, температура, объем. Эти макроскопические параметры называются термодинамическими параметрами. Могут в числе термодинамических параметров быть и силовые поля – поле сил тяжести, электрическое и магнитное поля.

Термодинамические параметры доступны измерению. Давление измеряется с помощью манометров. Объем системы определяется геометрическими параметрами системы. Ранее, в главе 2, мы вводили температуру как среднюю кинетическую энергию молекул в идеальном газе. Было показано, что при тепловом контакте двух газов их температуры выравниваются. Поэтому температуру можно измерять с помощью газовых термометров, которые также представляют собой манометры, показания которых пересчитываются с использованием уравнения состояния идеального газа как $T = pV/\nu R$.

В состоянии термодинамического равновесия температура во всех частях системы одна и та же. Опыт показывает, что если две системы A и B , находящиеся в равновесных состояниях, привести в тепловой контакт, то они в результате обмена энергией приходят в другое равновесное состояние. Если имеются три равновесные системы A , B и C и если системы A и B порознь находятся в равновесии с системой C , то системы находятся в термодинамическом равновесии и между собой (свойство транзитивности термодинамического равновесия). Это условно можно записать так:

$$A \sim C, B \sim C \rightarrow A \sim B.$$

Это свойство позволяет сравнивать значения величины температуры у разных систем, не приводя их в непосредственный тепловой контакт, а пользуясь каким-либо третьим телом. Полагается, что при подводе к телу энергии при постоянных внешних параметрах температура его повышается.

Термодинамические параметры системы подразделяются на интенсивные и экстенсивные. К интенсивным относятся параметры, не зависящие от массы или числа частиц в системе (например, давление, температура). Параметры, пропорциональные массе или числу частиц, называются экстенсивными, или аддитивными (например, энергия и объем). Экстенсивные параметры характеризуют систему в целом, интенсивные имеют смысл (принимают определенные значения) в каждой отдельной точке системы.

15.2. Процессы: равновесные, неравновесные, обратимые, необратимые

В термодинамической системе можно изменять давление, объем, температуру. Пример такого опыта показан на рис. 15.1, где показан цилиндр с поршнем, помещенный в термостат с постоянной температурой. Осуществляемый над системой процесс изменения ее термодинамических параметров называется равновесным, или квазистатическим, если все параметры системы изменяются физически бесконечно медленно, так что система все время находится в равновесных состояниях. Для опыта на рис. 15.1 это означает медленное перемещение поршня или медленный нагрев (охлаждение).

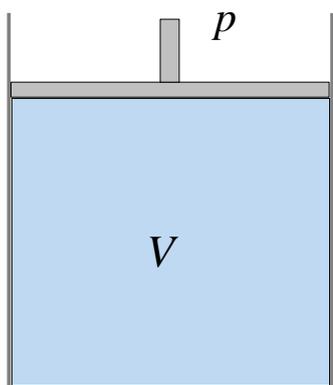


Рис. 15.1. Термодинамическая система с заданными давлением, объемом и температурой.

Неравновесные процессы возникают при быстром изменении внешних условий (быстрое движение поршня на рис. 15.1, резкое изменение температуры путем переноса цилиндра в другой термостат), при наличии значительной начальной неоднородности в распределении параметров внутри цилиндра и т. д.

Процессы в изолированной системе могут быть обратимыми и необратимыми. Обратимым процессом является такой процесс, когда система при возвращении в исходное состояние проходит ту же последовательность состояний, что и в прямом процессе. Такие процессы должны быть равновесными. В неравновесном процессе состояния системы в прямом и обратном процессах не могут быть тождественными. Справедливо и обратное. Если параметры системы в состоянии равновесия определяются внешними условиями однозначно, то всякий равновесный процесс является обратимым.¹

Примером необратимого процесса может служить переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому телу при тепловом контакте между ними. Из опыта следует, что обратный переход невозможен. Необратимыми являются процессы получения теплоты трением, расширение газа в пустоту, диффузия молекул.

Отдельно отметим, что равновесные процессы требуют бесконечно малых скоростей изменения термодинамических параметров системы и являются поэтому всегда лишь некоторым приближением к реальной ситуации.

15.3. Уравнение состояния, термодинамические коэффициенты

Опыт показывает, что для газов и жидкостей в равновесном состоянии давление, объем и температура связаны между собой, их взаимозависимость определяется уравнением, которое называется уравнением состояния:

$$f(p, V, T) = 0. \quad (15.1)$$

Вид этой функциональной зависимости различен для разных сред. Для идеального газа уравнением состояния является уравнение состояния идеального газа (см. (3.16)):

$$pV - \nu RT = 0. \quad (15.2)$$

Здесь ν – число молей газа, $R = kN_A = 8,314$ Дж / (моль · К) – универсальная газовая постоянная.

¹ Более общее определение обратимого процесса: процесс перехода системы из состояния 1 в состояние 2 называется обратимым, если возвращение этой системы в исходное состояние 1 можно осуществить без каких-либо изменений в окружающих внешних телах (безразлично каким способом). В противном случае процесс называется необратимым.

Определяемые уравнением (15.1) графические зависимости давления, объема и температуры друг от друга называются соответствующими диаграммами, чаще всего мы будем использовать p, V -диаграмму – графическую зависимость давления от объема.

Из самого факта наличия уравнения состояния следует ряд важных соотношений между экспериментально измеряемыми величинами. В качестве примера рассмотрим следующие три опыта, в которых осуществляются равновесные изменения термодинамических параметров для сосуда с газом или жидкостью (или твердым телом) объема V , который находится под воздействием некоторого давления p в термостате с температурой T – см. рис. 15.1.

а) Измерение изменения объема при изменении температуры при постоянном давлении ($p = const$). В результате получается изобарический коэффициент теплового расширения

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

б) Измерение изменения давления при изменении температуры при постоянном объеме ($V = const$). Здесь определяется термический коэффициент давления

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

в) Измерение изменения объема при изменении давления при постоянной температуре ($T = const$). В результате находится изотермическая сжимаемость

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

Данные величины называются термодинамическими коэффициентами. (Могут быть и другие термодинамические коэффициенты, например, для сжатия или расширения в изолированной системе).

Оказывается, что термодинамические коэффициенты α , β и κ между собой связаны. Действительно, из уравнения (15.1) следует, что давление является функцией объема и температуры, $p = p(V, T)$. Продифференцировав это равенство по температуре при постоянном давлении, получим:

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

Из чего легко увидеть, что

$$p \frac{\beta \kappa}{\alpha} = 1 . \quad (15.3)$$

На практике труднее всего измерить величину β , так как поддерживать постоянным объем непросто из-за температурного расширения материала стенок сосуда. Соотношение (15.3) позволяет тогда для определения β ограничиться более простыми измерениями коэффициентов α и κ .

Если система характеризуется полностью давлением, объемом и температурой (нет внешних полей и др.), то наличие уравнения состояния означает, что только два из этих трех параметров являются независимыми.

15.4. Внутренняя энергия и работа

Полная энергия термодинамической системы за вычетом кинетической и потенциальной энергии ее центра масс называется внутренней энергией системы U . Для молекулярной системы ее внутренняя энергия равна сумме кинетической энергии теплового движения молекул и энергии их взаимодействия между собой.

Внутренняя энергия U является функцией температуры T и внешних параметров – объема и других (внешнего электрического поля E , например):

$$U = U(T, V, E, \dots). \quad (15.4)$$

Внутренняя энергия полностью определяется набором этих параметров и является поэтому функцией состояния системы: при одинаковых значениях параметров внутренняя энергия также одна и та же. Малое изменение внутренней энергии при изменении независимых внешних параметров является поэтому полным дифференциалом. Например, для внутренней энергии как функции температуры и объема

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (15.5)$$

Уравнение (15.5) называют еще калорическим уравнением состояния. В общем случае оно устанавливается опытным путем.

Энергия молекул идеального газа в отсутствие внешних полей определяется только их кинетической энергией – взаимодействием между молекулами здесь пренебрегается. Как следует из (2.6), для одноатомного газа

$$U = \nu \frac{3}{2} RT,$$

где ν – число молей. Для газов многоатомных молекул, как следует из изложенного в пп. 6.3 и 6.4, внутренняя энергия идеального газа включает энергии внутримолекулярных вращений и колебаний. В большинстве случаев однако и для идеального газа многоатомных молекул внутренняя энергия приблизительно пропорциональна температуре (см. конец п. 6.4):

$$U \cong \nu c_V T, \quad (15.6)$$

где c_V есть теплоемкость при постоянном объеме. Внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема (что физически понятно, так как нет взаимодействия между молекулами).

Если находящийся в сосуде под поршнем газ (см. рис. 15.2) начнет расширяться, то газ совершает работу. При изменении положения поршня на величину dx эта работа есть

$$\delta A = Fdx = pSdx = pdV, \quad (15.7)$$

где p – давление газа (в условиях равновесия оно равно внешнему давлению; предполагается, что других внешних сил нет), dV – изменение объема на дифференциально малую величину. В дальнейшем будем считать совершаемую системой работу положительной (газ расширяется и толкает поршень). Отрицательной тогда будет работа, совершаемая над системой (газ сжимается поршнем).

При изменении объема от V_1 до V_2 работа в равновесном процессе выражается интегралом

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p(V, T) dV. \quad (15.8)$$

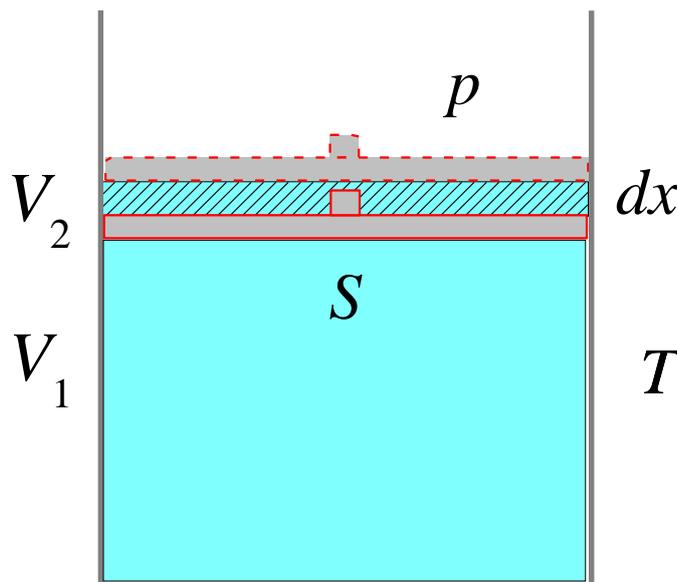


Рис. 15.2. Изменение положения поршня на величину dx при давлении p . S – площадь поршня.

Величина δA не является полным дифференциалом какой-либо функции состояния (в отличие от изменения внутренней энергии dU). Поэтому для нее используются специальные обозначения, отличающие ее от полных дифференциалов. Действительно, интеграл (15.9) зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное. Рассмотрим в качестве примера показанные на pV -диаграмме рис. 15.3 процессы перехода из точки 1 в точку 2.

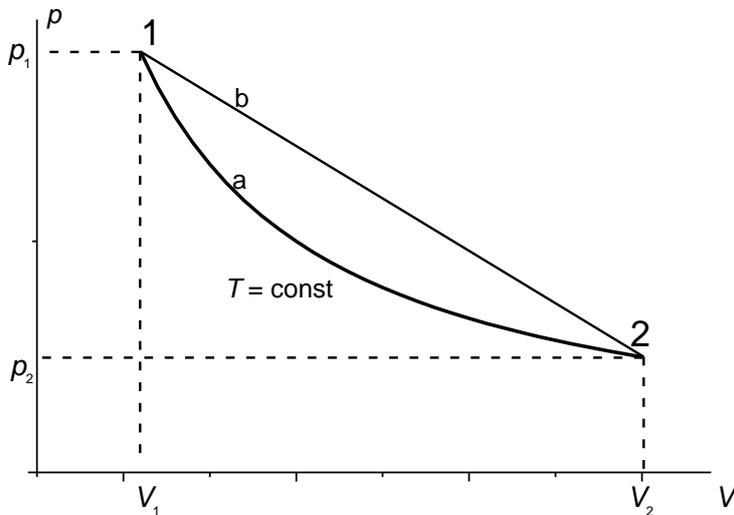


Рис. 15.3. pV -диаграмма системы, совершающей переход из точки 1 в точку 2 двумя путями: а и б.

Здесь из точки 1 в точку 2 совершается переход двумя разными путями – изотермическим расширением (путь а) и в процессе, в котором давление линейно падает с объемом (путь б). Очевидно, что произведенная при этом системой работа также отличается – она определяется интегралом в выражении (15.8), который есть не что иное как площадь под соответствующей кривой.

Произведенную работу просто вычислить для идеального газа, используя его уравнение состояния. В частности, в изотермическом процессе ($T = const$) работа при переходе из точки 1 в точку 2 (см. рис. 15.3) есть

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} dV / V = \nu RT \ln(V_2 / V_1). \quad (15.9)$$

15.5. Теплота, первое начало термодинамики

Энергия, передаваемая от одной системы к другой при их непосредственном контакте, без совершения какой-либо работы, называется теплотой. Сопровождающийся передачей теплоты контакт тел называется тепловым контактом. Молекулярную природу процесса передачи теплоты легко понять, вернувшись к материалу пп. 2.1 и 2.2, где рассматривался сосуд, разделенный на две части подвижным поршнем. Тогда мы получили, что в равновесии средние энергии молекул газов в двух частях сосуда равны между собой (и равны $3/2kT$ для одноатомного газа). Если для одного из газов средняя кинетическая энергия больше (температура T больше), будет происходить нагрев более холодного газа – до достижения равновесия.

Количество теплоты считается положительным, если система ее получает, и отрицательным, если она ее отдает. Теплоту будем обозначать как Q . Полученная или отданная телом теплота измеряется с помощью специальных приборов, называемых

калориметрами. В технике количество теплоты измеряется в джоулях или в калориях. Калория – внесистемная единица, она равна количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 грамма воды на один градус Цельсия, $1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}$.

Из механики известно, что для изолированной системы полная механическая (кинетическая и потенциальная) энергия сохраняется, когда все действующие в системе силы являются консервативными. Закон сохранения энергии остается справедливым и при тепловом контакте тел. Тогда при переходе системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2 изменение внутренней энергии является разностью получаемой системой от окружающей среды теплоты и произведенной этой системой работы, т.е.

$$U_2 - U_1 = Q - A \quad (15.10)$$

или

$$Q = U_2 - U_1 + A \quad (15.11)$$

Закон сохранения энергии в виде этих уравнений называется первым началом термодинамики.

Из этих уравнений видно, что теплота, как и работа, функцией состояния не является, а зависит от процесса перехода из состояния 1 в состояние 2. Действительно, для любого перехода разность внутренних энергий $U_2 - U_1$ одна и та же, поэтому полученная (или переданная) теплота Q в зависимости от процесса изменяется так же, как и работа A .

Дифференциально малое изменение Q будем обозначать как δQ . В дифференциальной форме первое начало термодинамики выглядит как

$$dU = \delta Q - \delta A,$$

или

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

С учетом (15.7)

$$dU = \delta Q - pdV \quad (15.12)$$

или

$$\delta Q = dU + pdV \quad (15.13)$$

Происходящие с системой изменения проиллюстрированы на рис. 15.4; здесь указаны также знаки для произведенной работы и полученном тепле.

Если в систему включить и окружающую среду, то энергия такой полной системы остается постоянной: одни части полной системы отдают теплоту, другие получают ее; одна часть системы совершает положительную работу над другой, последняя же, наоборот, совершает отрицательную работу.

Уравнения (15.10) – (15.13) справедливы для равновесных и неравновесных процессов.

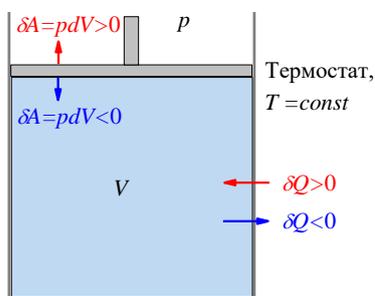


Рис. 15.4. Иллюстрация происходящих с системой изменений при получении тепла и производстве работы.

15.6. Теплоемкость процесса

Ранее в п. 6.5 мы ввели понятие теплоемкости c_V при постоянном объеме (см. (6.6)) как отношение величины изменения энергии системы к изменению ее температуры. Внутренняя энергия U системы, помимо температуры, в общем случае может зависеть также и от объема (или давления – температура, давление и объем связаны уравнением состояния), и от внешних полей при их наличии. Если рассматривать внутреннюю энергию как функцию температуры и объема, тогда c_V представляется в виде:

$$c_V = \left(\frac{\partial U(T, V)}{\partial T} \right)_V \quad (15.14)$$

При постоянном объеме работа не совершается, поэтому внутренняя энергия меняется только за счет притока (оттока) теплоты.

Более общее определение теплоемкости – включая случаи, когда объем изменяется – это отношение величины полученной системой теплоты δQ к изменению ее температуры dT . Такую теплоемкость будем обозначать просто как c :

$$c = \delta Q / dT \quad (15.15)$$

Теплоемкость c определяет количество теплоты, необходимое для изменения температуры на 1 К. Когда масса тела равна единице (один грамм или один килограмм – в зависимости от системы измерений), теплоемкость называют удельной. Чаше используют молярную теплоемкость – теплоемкость одного моля. Ниже мы всегда будем подразумевать именно молярную теплоемкость.

Так как величина δQ зависит от процесса, то одна и та же система в зависимости от происходящего в ней процесса обладает различными теплоемкостями. Из первого начала термодинамики в виде (15.13) имеем

$$\delta Q = dU(T, V) + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p dV. \quad (15.16)$$

(внутренняя энергия в общем случае зависит не только от температуры, но и от объема). Или, с учетом (15.14):

$$\delta Q = c_v dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

В результате имеем

$$c = c_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}, \quad (15.17)$$

где значение производной $\frac{dV}{dT}$ как раз и определяется типом процесса.

В частности, если процесс является изохорическим (объем V постоянен), то $\frac{dV}{dT} = 0$ и система имеет теплоемкость c_v . Если процесс изобарический (постоянным является давление), то система обладает теплоемкостью c_p :

$$c_p = c_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (15.18)$$

Для идеального газа внутренняя энергия не зависит от объема и является функцией только температуры, т. е. $(\partial U / \partial V)_T = 0$. Т.к. $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$ (для одного моля), то тогда из (15.17) получаем

$$c_p - c_v = R. \quad (15.19)$$

Это соотношение называется соотношением Майера. Для одноатомного идеального газа из него следует, что $c_p = (5/2)R$.

15.7. Адиабатический и политропический процесс в идеальном газе

Система, заключенная в непроводящую тепло оболочку, называется адиабатически изолированной. В этом случае подвод и отвод теплоты отсутствуют, и процесс называется адиабатическим, для него $\delta Q = 0$. Формально можно говорить и о его теплоемкости, она просто равна нулю ($c = 0$).

Также формально можно говорить и о теплоемкости для изотермического процесса, для него теплоемкость является бесконечной ($c = \infty$). С целью формального обобщения всех этих случаев, включая случаи постоянного объема и постоянного давления, вводится

понятие политропического процесса. Процесс называется политропическим, если он происходит при постоянной теплоемкости: все указанные процессы тогда являются просто частными его случаями.

Рассмотрим политропический процесс в идеальном газе, с молярной теплоемкостью c . В идеальном газе $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ и вместо (15.17) имеем:

$$c = c_v + p \frac{dV}{dT},$$

или

$$(c - c_v)dT = pdV$$

Поставим цель описать процесс в переменных давление-объем. Для этого надо здесь исключить температуру. Для одного моля здесь $T = pV/R$, и тогда отсюда получим

$$(c - c_v)(pdV + Vdp) = (c_p - c_v)pdV.$$

Здесь мы заменили R с помощью соотношения Майера (15.19) на разность $c_p - c_v$. Сокращая подобные члены, получаем:

$$(c_p - c)pdV + (c_v - c)Vdp = 0$$

Если ввести обозначение $n = \frac{c_p - c}{c_v - c}$, то уравнение процесса примет вид

$$npdV + Vdp = 0.$$

Его решение есть

$$pV^n = const. \quad (15.20)$$

Величина n называется показателем политропы.

В частности, для адиабатического процесса, так для него $c = 0$, то $n = c_p/c_v$. Вводя для этого отношения теплоемкостей обозначение γ , вместо (15.20) имеем

$$pV^\gamma = const. \quad (15.21)$$

Это уравнение для адиабатического процесса в идеальном газе называется уравнением Пуассона. Величина γ называется показателем адиабаты. Для одноатомного идеального газа, $\gamma = 5/3$. Зависимость (15.21) называются адиабатой. Для газов всегда $\gamma > 1$, поэтому на pV -диаграмме адиабаты падают круче изотерм.

Если исключить давление (пользуясь уравнением состояния), то уравнение адиабаты примет вид

$$TV^{\gamma-1} = const. \quad (15.22)$$

При адиабатическом расширении газа его давление и температура падают; при сжатии, наоборот, растут.

Теплоемкости для разных политропических процессов в идеальном газе собраны ниже в таблице с указанием соответствующих им значений n .

Таблица 15.1. Показатели политропы для разных процессов в идеальном газе

$n = 0$	$p = const$	$c = c_p$	изобара
$n = 1$	$pV = const$	$c = \infty$	изотерма
$n = \gamma$	$pV^\gamma = const$	$c = 0$	адиабата
$n = \infty$	$V = const$	$c = c_v$	изохора

15.8. Скорость звука в идеальном газе

Распространение звука в среде происходит благодаря волнам сжатия/разрежения. Из курса механики известно, что скорость звука в среде равна

$$v_{зв} = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_x} \quad (15.23)$$

где ρ - плотность среды, а значок « x » обозначает тип процесса. Опыт показывает, что распространение звука хорошо описывается в адиабатическом приближении – то есть когда считается, что участки сжатия/разрежения не успевают обмениваться теплом с окружающей средой. Так как для идеального газа $\rho = mN/V$, где m – масса молекул, то для адиабатического процесса из уравнения адиабаты (15.21) следует, что $p = const \rho^\gamma$. Тогда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{адиаб} = \gamma const \rho^{\gamma-1} = \gamma \frac{p}{\rho},$$

и из (15.23) имеем

$$v_{зв} = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}} \quad (15.24)$$

Из скорости звука можно поэтому определить γ . Это важно потому, что непосредственное определение на опыте теплоемкости c_v затруднено, так как плотность газа, а, следовательно, и его теплоемкость мала по сравнению со значениями соответствующих величин для используемого в таких измерениях калориметра, и трудно поэтому учитывать изменение объема последнего при изменении температуры. Удобнее поэтому измерять теплоемкость c_p , когда требуется поддерживать постоянным давление.

Отметим, что скорость звука лишь ненамного отличается от средней скорости молекул в газе:

$$v_{зв} = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\gamma \frac{pV}{mN}} = \sqrt{\gamma \frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{\gamma\pi}{8}} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \cong 0.8\bar{v}$$

(оценка для одноатомного газа).

Глава 16. Преобразование теплоты в работу

16.1. Тепловая машина, циклы

Тепловой машиной называется устройство, позволяющее производить работу за счет потребляемого тепла. Работа может совершаться в результате расширения рабочего тела (обычно газа) в сосуде с подвижным поршнем типа показанного на рис. 15.2. Согласно (15.9), при изотермическом расширении газа от объема V_1 до объема V_2 совершается работа

$$A_{12} = \nu RT \cdot \ln(V_2/V_1).$$

Для воспроизведения рабочего процесса на данном устройстве за расширением должно последовать сжатие до прежнего объема. То есть машина должна быть циклической.

Сжатие можно совершить, только затратив некоторую работу. Чтобы суммарная работа после расширения и сжатия была положительной, сжатие надо проводить при более низкой температуре. Поэтому тепловая машина должна иметь как минимум два находящихся при разных температурах тепловых резервуара. Их будем называть нагревателем и охладителем. От нагревателя рабочее тело получает при расширении положительное количество теплоты Q_1 , а часть этой теплоты $Q_2 < 0$ при сжатии отдает охладителю.

Важной характеристикой тепловой машины является коэффициент полезного действия (сокращенно КПД). Обозначать его будем η , он определяется как отношение совершенной работы A к полученному от нагревателя количеству теплоты Q_1 :

$$\eta = A/Q_1. \quad (16.1)$$

КПД тепловой машины зависит ее от конкретного рабочего цикла.

16.2. Цикл Карно

Рассмотрим тепловую машину, использующую находящиеся при постоянных температурах два термостата: один нагреватель с температурой T_1 и один охладитель с температурой T_2 (рис. 16.1) и пусть рабочий цикл этой машины состоит из двух изотермических и двух адиабатических обратимых равновесных процессов. Такой цикл называется циклом Карно.

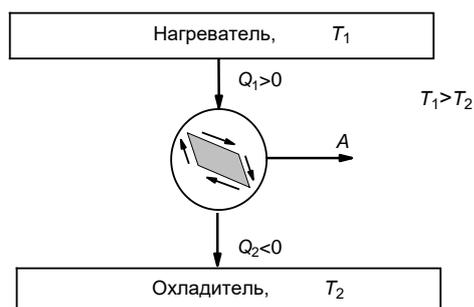


Рис. 16.1. Схематическое изображение тепловой машины.

pV -Диаграмма цикла Карно показана на рис. 16.2 на. Сначала рабочее тело в цикле Карно приводится в равновесие при тепловом контакте с нагревателем, чему на pV -диаграмме рис. 16.2 соответствует точка 1. Затем, медленно уменьшая внешнее давление – чтобы система находилась все время в равновесии, – рабочее тело заставляют расширяться по изотерме 1–2. При этом от нагревателя рабочее тело получает положительное количество теплоты Q_1 и совершает работу A_{12} ($A_{12} > 0$) против удерживающей поршень силы. В точке 2 тепловой контакт с нагревателем прерывается, рабочее тело машины адиабатически изолируется, и дальше происходит равновесное расширение газа по адиабате 2–3 с совершением также положительной работы A_{23} . При этом температура его падает до температуры охладителя T_2 . В точке 3 устанавливается тепловой контакт с охладителем. Затем так же медленно (то есть равновесно) рабочее тело сжимают по изотерме 3–4. При этом охладителем отнимается теплота $|Q_2|$ («подводится» отрицательное количество теплоты $Q_2 < 0$), за счет этого газ производит отрицательную работу A_{34} . Процесс продолжается до точки 4, которая лежит на адиабате 4–1. В этой точке тепловой контакт с охладителем прерывается. Далее сжатие происходит по адиабате 4–1, совершается отрицательная работа A_{41} , температура газа повышается до температуры нагревателя T_1 . На этом цикл завершается.

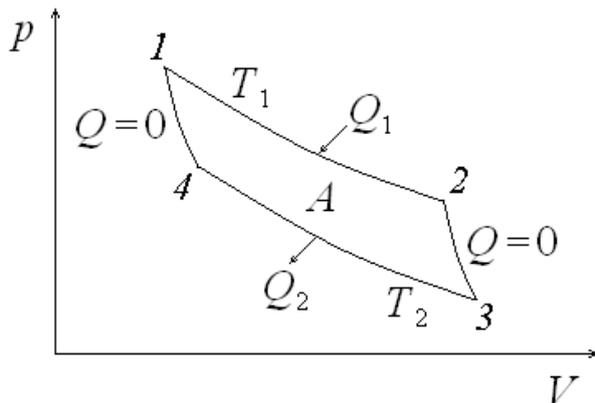


Рис. 16.2. pV -диаграмма цикла Карно.

Так как в точке 1 внутренняя энергия до совершения цикла и после него одна и та же, из первого закона термодинамики (15.10) следует, что суммарная работа за цикл равна сумме полученной теплоты $Q_1 > 0$ и отданной теплоты $Q_2 < 0$:

$$Q_1 + Q_2 = A$$

Рассмотрим в качестве рабочего тела идеальный газ. Поскольку внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, то на изотермах все подводимая к рабочему телу теплота идет на совершение работы. Для изотермического процесса согласно (15.9)

$$Q_1 = A_{12} = \nu RT_1 \cdot \ln(V_2/V_1) > 0. \quad (16.2a)$$

Аналогично

$$Q_2 = A_{34} = \nu RT_2 \cdot \ln(V_4/V_3) < 0. \quad (16.2b)$$

Уравнение адиабаты идеального газа согласно (15.22) есть

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

так что на адиабатах 2–3 и 4–1 имеют место соотношения

$$T_1V_2^{\gamma-1} = T_2V_3^{\gamma-1},$$
$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_4^{\gamma-1}.$$

Если поделить эти равенства друг на друга, получим, что $V_2/V_1 = V_3/V_4$. Отсюда следует, что (16.2b) можно переписать в виде

$$Q_2 = -\nu RT_2 \cdot \ln(V_2/V_1). \quad (16.3)$$

Тогда КПД цикла (16.1) есть

$$\eta = A/Q_1 = 1 + Q_2/Q_1 = 1 - |Q_2|/Q_1 \quad (16.4)$$

Из (16.2a) и (16.3) получаем, что КПД рассматриваемого цикла Карно равен

$$\eta = 1 - T_2/T_1 \quad (< 1). \quad (16.5)$$

Отметим, что из (16.2a) и (16.3) можно получить важное для дальнейшего изложения соотношение

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0. \quad (16.6)$$

В дальнейшем мы докажем, что эта формула справедлива не только для идеального газа, но и для случая произвольного рабочего тела.

16.3. Физическая, техническая и химическая термодинамика

Термодинамика как научная дисциплина возникла для описания процессов превращения тепловой энергии в работу, необходимость этого была связана с начавшимся в 19-м веке повсеместным внедрением тепловых машин. Сразу же выяснилось, что описание этих процессов требует формулирования новых физических принципов. Совокупность этих принципов легла в основу так называемой физической термодинамики. Физическая термодинамика рассматривает основные физические закономерности, справедливые для всех без исключения систем; эти закономерности при этом иллюстрируются примерами для простых объектов. В данной книге рассматривается в основном как раз вопросы физической термодинамики, именно о ней шла речь выше в настоящей и предшествующей главах.

Рассмотрение прикладных аспектов термодинамики превращения тепла в работу и наоборот составляет предмет технической термодинамики. Ниже в настоящей главе будет

рассмотрена работа некоторых важных с точки зрения приложений технических устройств.

Термодинамические представления широко используются также при описании химических превращений, этот раздел термодинамики называется химической термодинамикой. Важные вопросы химической термодинамики также будут затронуты в этой книге (в главе 26).

16.4. Цикл Отто для двигателя внутреннего сгорания

В двигателях внутреннего сгорания тепло в рабочий цилиндр поступает не от внешнего термостата, а от сгорания топливной смеси в самом цилиндре. Преимуществами такого способа являются большая скорость нагрева, компактность двигателя из-за совмещения нагревательного «котла» и рабочего цилиндра, снижение требований к жаростойкости материалов из-за возможности, вследствие компактности, более быстрого охлаждения.

Поршень в цилиндре двигателя совершает поступательно-возвратное движение по закону, близкому к гармоническому – см. рис. 16.3. По этому же закону изменяется и рабочий объем. На рис. 16.3 в верхней точке объем минимален, в нижней он максимален. Реальную зависимость рабочего объема цилиндра от времени можно аппроксимировать пилообразной зависимостью, как это показано на рис. 16.3, с постоянными объемами вблизи верхней и нижней «мертвых» точек – то есть вблизи этих точек процесс можно считать изохорным. Процессы сжатия по пути 1-2 и расширения по пути 3-4 происходят очень быстро, поэтому можно считать, что газ в цилиндре не успевает обмениваться теплом с окружением, и эти два процесса можно считать адиабатическими.

Такой циклический процесс, состоящий из двух адиабат и двух изохор, – см. рис. 16.4 – называется циклом Отто. В двигателе внутреннего сгорания циклический процесс включает также еще две изобары при атмосферном давлении: при осуществлении впуска воздушно-топливной смеси по пути 0-1 и при выпуске отработанного газа по пути 1-0. Таким образом, рассматриваемый двигатель по движению поршня является четырехтактным – такты впуска, сжатия, расширения и выпуска.

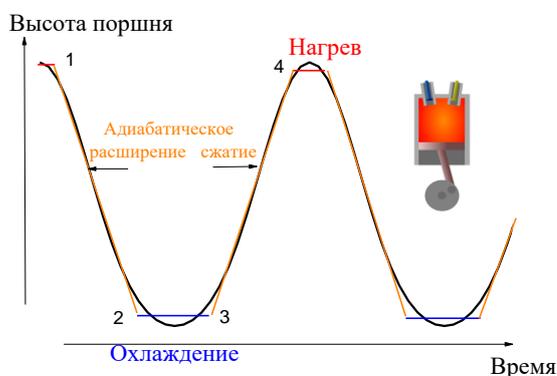


Рис. 16.3. Зависимость положения поршня от времени для двигателя внутреннего сгорания и его аппроксимация линейными участками.

На рис. 16.4 показана pV -диаграмма цикла Отто. В точке 1 поршень находится вблизи нижней точки, в цилиндр при этом впускается воздушно-топливная смесь (по пути

0-1). Затем происходит адиабатическое сжатие этой смеси по пути 1-2. При движении поршня по пути 2-3 он находится вблизи верхней точки, здесь смесь поджигается, давление и температура резко возрастают. Нагретый газ в цилиндре расширяется при ходе поршня по пути 3-4. На участке 4-1 из-за максимальности объема системы происходит наиболее эффективное охлаждение газа путем контакта цилиндра с омывающей его охлаждающей жидкостью. При приближении к точке 1 также происходит выпуск отработанного газа (по пути 1-0).

В термодинамических расчетах процессы впуска топливной смеси и выпуска отработанного газа можно опустить и рассматривать двигатель просто как тепловую машину с одним и тем же рабочим веществом в виде газа, работающую по циклу 1-2-3-4-1, получающую тепло на участке 2-3 и отдающую его на участке 4-1.

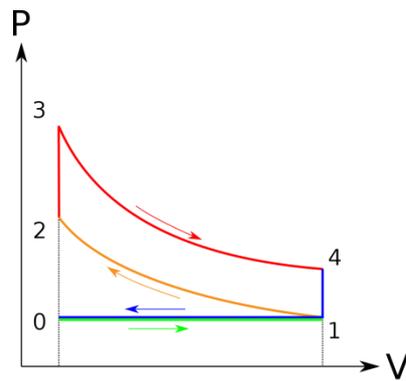


Рис. 16.4. pV -диаграмма цикла Отто

Рассчитаем КПД такого цикла. Ввиду высоких температур газ можно считать идеальным. На изохорном участке 2-3 поступает теплота

$$Q_1 = \nu c_V (T_3 - T_2)$$

На изохорном участке 4-1 тепло отводится:

$$|Q_2| = \nu c_V (T_4 - T_1)$$

Тогда КПД

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4/T_1 - 1}{T_3/T_2 - 1} \frac{T_1}{T_2} \quad (16.7)$$

Таким образом, задача сводится к нахождению трех появившихся в данной формуле отношений температур.

Отношение T_1/T_2 находится из уравнения для адиабаты 1-2,

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad (16.8)$$

из которого сразу получаем, что

$$T_1/T_2 = 1/\varepsilon^{\gamma-1}, \quad (16.9)$$

Где

$$\varepsilon = V_1/V_2 \quad (16.10)$$

есть степень сжатия. Далее, для адиабаты 3-4 имеем:

$$T_4V_4^{\gamma-1} = T_3V_3^{\gamma-1}$$

Откуда, из сравнения с (16.8), с учетом $V_1 = V_4$, $V_2 = V_3$, следует, что

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$$

Тогда для КПД (16.7) окончательно получаем:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}} \quad (16.11)$$

Таким образом, КПД увеличивается при увеличении степени сжатия. В реальных двигателях степень сжатия однако не удастся сделать выше значений порядка 7 – 12, так как дальнейшее увеличение приводит к самовоспламенению смеси и ее детонации. Возникновение детонации зависит от качества топлива, для топлива с высоким октановым числом детонация происходит при более высоких степенях сжатия.

Двигатели внутреннего сгорания могут быть разных типов – двухтактные или четырехтактные, карбюраторные или инжекторные, дизельные и т.д. Здесь мы рассмотрели работу карбюраторного (инжекторного) четырехтактного двигателя. При карбюраторной подаче через впускной клапан происходит впуск в цилиндр топливной смеси, при инжекторной подаче происходит впуск воздуха, с последующим впрыском топлива.

16.5. Обратный цикл: холодильная машина

Если тепловую машину заставить работать в обратном цикле, – когда при контакте с резервуаром более высокой температуры происходит сжатие, а при контакте с резервуаром более низкой температуры происходит расширение – см. рис. 16.5, – то тогда работа $A_{обратн}$ становится отрицательной. То есть работа производится не машиной, а, наоборот, над машиной. При этом из охлаждаемого резервуара тепло извлекается, а нагреваемому резервуару тепло передается. На производство работы затрачивается электрическая энергия.

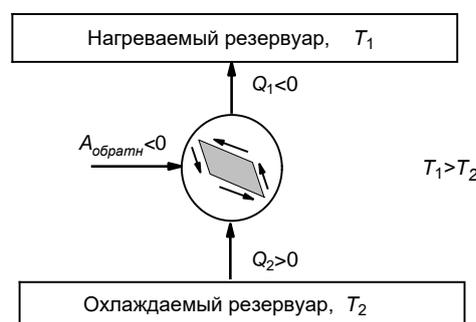


Рис. 16.5. Обратный цикл.

Если целью процесса является извлечение тепла из охлаждаемого резервуара, то такая машина называется холодильной. К такому типу относятся бытовые холодильники, морозильные камеры, рефрижераторы. Для холодильной машины охлаждаемым резервуаром являются обычно пищевые продукты. Рассмотрим ее работу.

Как и в прямом цикле, Q_1 и Q_2 будем обозначать теплоты, полученные (отданные) машиной, – от резервуаров с температурами T_1 и T_2 соответственно. По сравнению со случаем прямого цикла эти теплоты будут иметь однако противоположные знаки: $Q_1 < 0$ и $Q_2 > 0$. Эффективность холодильной машины характеризуется холодильным эффектом (холодильным коэффициентом) $K_{хол}$, являющимся отношением отнятой от охлаждаемого резервуара теплоты к затраченной на это работе $-A_{обратн}$:

$$K_{хол} = Q_2 / (-A_{обратн}). \quad (16.12)$$

Из первого закона термодинамики:

$$A_{обратн} = Q_1 + Q_2.$$

Так как здесь также применимо соотношение (16.6)

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

то для холодильного коэффициента получаем:

$$K_{хол} = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} = -\frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} + 1} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (16.13)$$

Из сравнения с КПД η для прямого цикла Карно (16.5) видно важное различие между мерой эффективности прямого и обратного циклов. Максимальный КПД тепловой машины всегда $0 \leq \eta \leq 1$, для холодильного же коэффициента ограничения сверху отсутствуют, $0 \leq K_{хол} < \infty$. Значительные коэффициенты K достигаются при охлаждении на малое число градусов (при этом прямая машина работает с малым КПД η).

16.6. Тепловой насос

Если целью процесса в обратном цикле является передача тепла нагреваемому резервуару, то такая машина называется тепловым насосом. Тепловые насосы используются для нагревания некоторого полезного объекта (обычно помещения). При этом охлаждается внешний объект, который должен быть значительным по массе для обеспечения эффективного притока тепла – например, это может быть грунт вокруг дома или близлежащий водоем.

Отношение переданного от тепловой машины к нагреваемому резервуару тепла $-Q_1$ к затраченной машиной работе $-A_{обратн}$ есть коэффициент эффективности теплового насоса $K_{тепл. нас.}$:

$$K_{тепл.нас.} = \frac{-Q_1}{-A_{обратн}} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad (16.14)$$

(ср. с (16.13)).

На практике величина $K_{тепл. нас.}$ лежит обычно в диапазоне от 2,5 до 5. Это означает, что, например, на 1 кВт затраченной (электрической) энергии тепловой насос производит от 2,5 до 5 кВт тепловой энергии.

Холодильные машины могут быть и смешанного типа, когда целью в зависимости от потребности может быть как охлаждение, так и нагревание, – таковыми являются кондиционеры воздуха.

Глава 17. Второе начало термодинамики, термодинамическая температура

17.1. Формулировки второго начала

Второе начало термодинамики, так же, как и первое, получено эмпирически. Его основоположником считается французский инженер и физик С. Карно (работы 1824 года). Современную его формулировку независимо друг от друга дали в 1850–1851 гг. шотландский физик В. Томсон и немецкий физик Р. Клаузиус.

Согласно Томсону, «невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара» (рис. 17.1).

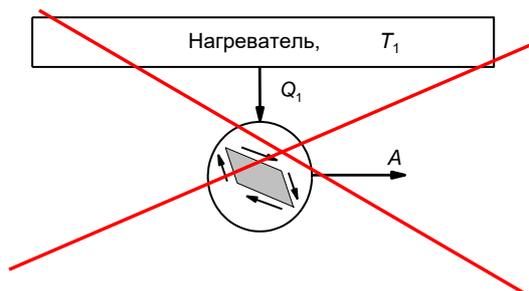


Рис. 17.1. Второе начало по Томсону.

Согласно Клаузиусу, «теплота не может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому» (рис. 17.2).

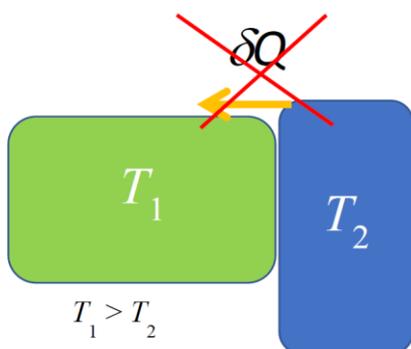


Рис. 17.2. Второе начало по Клаузиусу.

Обе эти формулировки эквивалентны. Докажем, что из формулировки Томсона следует формулировка Клаузиуса.

Пусть невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара, но при этом пусть (доказательство от противного) теплота может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому. Тогда берется тепловая машина, проводится круговой процесс, в результате которого машина отнимает теплоту от нагревателя и передает теплоту охладителю, и за счет разницы теплот совершает работу. Затем отданная охладителю теплота передается от охладителя нагревателю (мы предположили, что это возможно). Состояние охладителя, таким образом, не изменяется. Единственным

результатом данного кругового процесса является производство работы за счет отнятой от нагревателя теплоты. Но это есть нарушение исходного условия.

Теперь докажем, что из формулировки Клаузиуса следует формулировка Томсона.

Действительно, пусть теплота не может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому, но при этом возможен (опять от противного) круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара. Пусть этот «возможный» круговой процесс реализует показанная на рис. 17.3 машина справа – отнимает теплоту от нагревателя и за счет этой теплоты совершает некоторую работу, причем без участия охладителя. С помощью этой работы можно заставить другую тепловую машину – показанную на рис. 17.3 справа – работать в обратном направлении, то есть отнимать тепло от некоего охладителя и передавать его тому же нагревателю. В результате тепло перейдет от менее нагретого тела к более нагретому, причем при завершении обоих циклов в отсутствие других изменений в системе. Но это есть нарушение исходного условия.

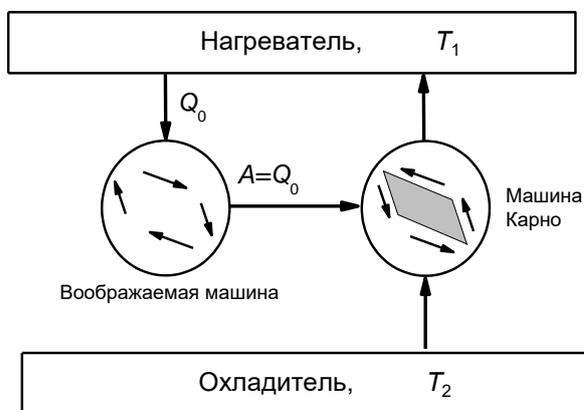


Рис. 17.3. Машина слева осуществляет гипотетический процесс производства работы за счет извлечения тепла из нагревателя без участия охладителя, машина Карно справа за счет этой работы осуществляет цикл в обратном направлении.

Существуют и другие эквивалентные формулировки второго начала термодинамики. О некоторых из них пойдет речь ниже.

Закон сохранения энергии, как известно, отрицает возможность существования вечного двигателя, – который может производить больше работы, чем количество сообщенной ему извне энергии. Это так называемый вечный двигатель первого рода. Из формулировки Томсона следует принцип невозможности создания вечного двигателя второго рода: тепловой машины, единственным результатом работы которой является превращение в работу всей теплоты, заимствованной от одного теплового резервуара. (КПД такой машины был бы равен единице.) Возможность ее построения не отрицается первым началом термодинамики. Но по своему практическому значению она почти не уступала бы вечному двигателю первого рода, так как с ее помощью можно было бы производить работу за счет практически неисчерпаемых запасов внутренней энергии, содержащейся в водах морей и океанов, в воздушной атмосфере, в недрах Земли.

17.2. Теорема Карно

Теорема Карно гласит: КПД тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно, не зависит от природы рабочего вещества и устройства машины, а определяется только температурами нагревателя и охладителя; КПД необратимой тепловой машины, имеющей те же нагреватель и охладитель, меньше КПД обратимого цикла Карно.

Для доказательства рассмотрим две машины C и C' (рис. 17.4), работающие по циклу Карно между двумя тепловыми резервуарами – нагреватель и охладитель, – с температурами T_1 и T_2 . Рабочее тело в каждой из машин может быть произвольным (например, это реальный газ). Но первая из них обратимая, а вторая машина может быть как обратимой, так и необратимой.

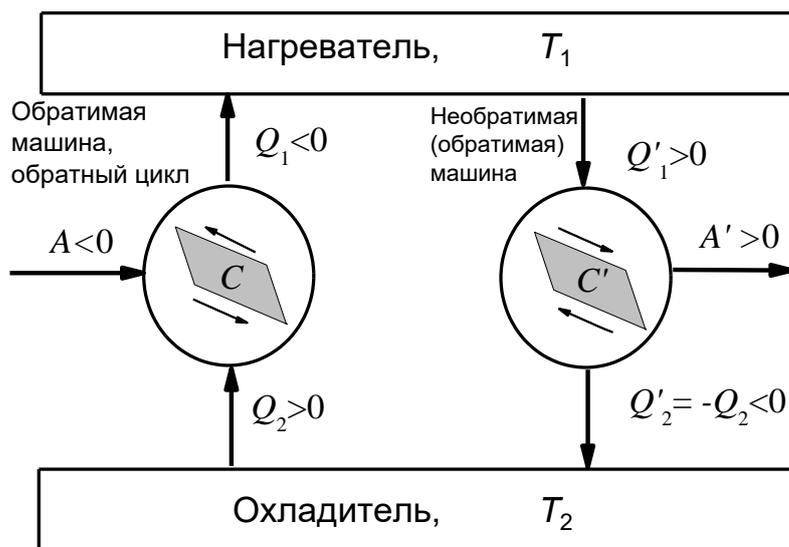


Рис. 17.4. Две машины: обратимая и необратимая (может также быть обратимой).

Пусть обратимая машина C совершает обратный цикл: берет от охладителя количество теплоты $Q_2 > 0$, нагревателю передает количество теплоты $Q_1 < 0$ (рис. 17.4). Совершенная этой машиной работа:

$$A = Q_1 + Q_2.$$

При этом машина C' пусть совершает прямой цикл: берет от нагревателя теплоту $Q_1' > 0$ и отдает охладителю теплоту $Q_2' < 0$. Причем без ограничения общности можно считать, что $Q_2' = -Q_2$, этого можно добиться путем надлежащего масштабирования двух машин. Тогда ее работа

$$A' = Q_1' + Q_2' = Q_1' - Q_2.$$

При этом суммарная работа двух машин есть

$$A + A' = Q_1 + Q_1'.$$

Так как из охладителя все полученное в обратном цикле C тепло будет извлечено в том же количестве при прямом цикле C' , то его состояние в результате не изменяется. Тогда суммарная работа должна быть отрицательной или равной нулю, положительная работа запрещена вторым началом термодинамики (нельзя в круговом процессе получить работу,

полностью превращая в нее теплоту, забираемую от теплового резервуара, без изменений в других телах). То есть получаем неравенство

$$Q_1' + Q_1 \leq 0. \quad (17.1)$$

Теперь сравним КПД двух машин C и C' – когда машина C тоже работает в прямом цикле. При прохождении прямого цикла обратимая машина C из нагревателя получает положительное тепло $-Q_1 > 0$ (сохраняем обозначение теплот для обратного цикла) и отдает резервуару 2 отрицательное тепло $-Q_2 < 0$. КПД этого прямого процесса согласно (16.4) есть

$$\eta = 1 + Q_2/Q_1.$$

Аналогично, машина C' имеет КПД

$$\eta' = 1 + Q_2'/Q_1' = 1 - Q_2/Q_1'.$$

Для их разности тогда имеем:

$$\eta' - \eta = -\frac{Q_2}{Q_1'} - \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2}{(-Q_1)Q_1'}(Q_1' + Q_1) \leq 0,$$

с учетом (17.1) и того, что Q_2 , $-Q_1$, и Q_1' являются величинами положительными). То есть, оказывается, что

$$\eta' \leq \eta. \quad (17.2)$$

Знак равенства для КПД двух машин относится к случаю, когда цикл C' также обратимый. В самом деле, обращением тогда цикла C' аналогично доказывается, что $\eta' \geq \eta$.

Таким образом, случай равенства в (17.2) показывает, что КПД у всех работающих по циклу Карно обратимых машин один и тот же, он не зависит от природы рабочего вещества и ее конкретного устройства. Неравенство же в (17.2) говорит о том, что КПД работающей по циклу Карно необратимой тепловой машины, имеющей те же самые тепловые резервуары, меньше КПД обратимой машины. Что в итоге и доказывает теорему Карно.

Рабочим веществом обратимой машины C может быть и идеальный газ. Тогда из равенства в (17.2) получаем, что всегда КПД обратимой машины совпадает с КПД (16.5) для машины с рабочим телом в виде идеального газа:

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

То есть, КПД обратимой машины определяется только температурами нагревателя и охладителя.

А из неравенства (17.2) и соотношения (16.5) получаем:

$$1 + \frac{Q_2'}{Q_1'} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

откуда следует неравенство (ср. равенство (16.6))

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} \leq 0, \quad (17.3)$$

Как мы видим, теорема Карно является прямым следствием второго начала термодинамики в формулировке Томсона. С другой стороны, ее можно рассматривать как исходный постулат, тогда формулировка Томсона будет его следствием.

17.3. Об измерении температуры

Как уже говорилось, температуру можно измерять газовым термометром – на основе использования уравнения состояния идеального газа $pV = \nu RT$. Этот способ имеет однако очевидный недостаток, состоящий в том, что идеального газа не существует. В реальном газе имеется взаимодействие между молекулами, и это вносит неустранимую погрешность в измерение температуры таким термометром. Казалось бы, что эту погрешность можно уменьшить понижением давления газа, так при этом при этом взаимодействия между молекулами ослабевают, и газ по своим свойствам приближается к идеальному. Однако при низких давлениях падает точность измерения давления и проблема не устраняется. К тому же при достаточно низких температурах любой реальный газ из-за межмолекулярных взаимодействий конденсируется в жидкость.

Проблемы возникают и при использовании других термометров. Например, термометры, работающие на основе теплового расширения (ртутные, спиртовые, водяные и другие), также вносят неустранимую погрешность из-за эффектов нелинейности при расширении рабочего тела. Допустим, мы откалибровали показания жидкостного термометра (длину столбика жидкости) при температурах таяния льда (0°C) и кипения воды (100°C) – см. рис. 17.5. Точный вид нелинейной зависимости температуры от длины столбика априори неизвестен, что вносит неустранимую неопределенность в измерении промежуточных температур. (Хотя для многих практических применений эффекты нелинейности не столь значительны.)

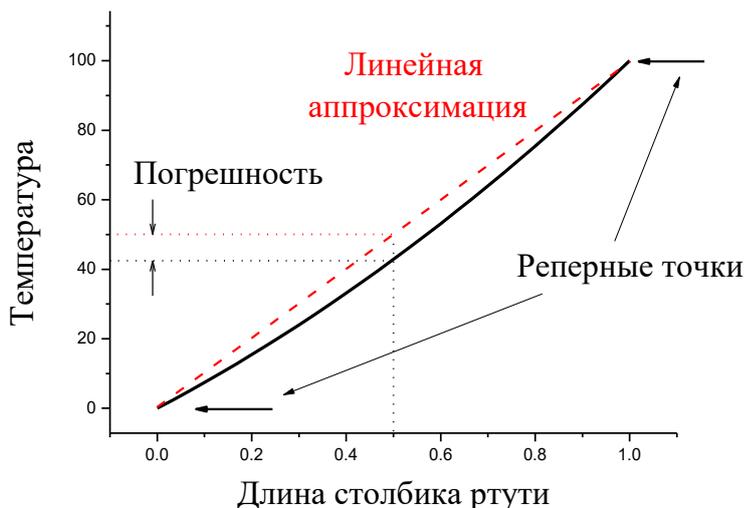


Рис. 17.5. Эффекты нелинейности при тепловом расширении.

Возникает тогда вопрос, а возможно ли вообще правильное измерение температуры. Более того, ввиду отсутствия идеального газа, возможно ли вообще корректное определение температуры.

17.4. Термодинамическая температура

Положительные ответы на эти вопросы дает использование принципа Карно и обратимой тепловой машины, работающей по циклу Карно. Рассмотрим такую машину с произвольным рабочим телом, нагревателем для которой служит кипящая при атмосферном давлении вода, а охладителем является плавящийся лед – см. рис. 17.6. Измерим количества получаемого при прохождении прямого цикла от нагревателя $Q_{\text{кип}}$ и отдаваемого охладителю $Q_{\text{пл}}$ тепла. Назовем термодинамическими температурами кипения воды и плавления льда величины $\theta_{\text{кип}}$ и $\theta_{\text{пл}}$ соответственно, определяемые с помощью двух соотношений:

$$\frac{\theta_{\text{кип}}}{\theta_{\text{пл}}} = \frac{Q_{\text{кип}}}{|Q_{\text{пл}}|}, \quad (17.4)$$

$$\theta_{\text{кип}} - \theta_{\text{пл}} = 100 \text{ К} \quad (17.5)$$

(то есть измеряем термодинамическую температуру в кельвинах). Из этих двух уравнений можно найти обе величины $\theta_{\text{кип}}$ и $\theta_{\text{пл}}$.

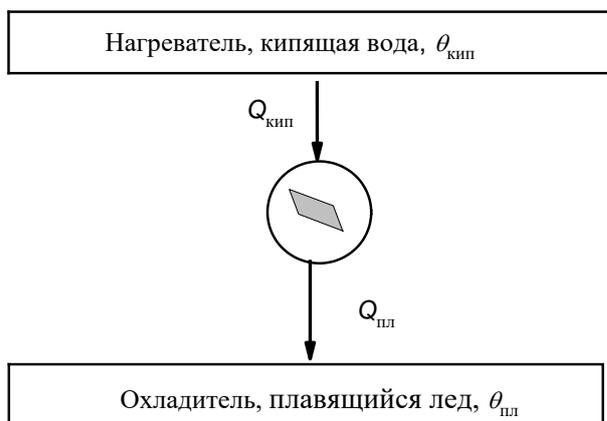


Рис. 17.6. Обратимая тепловая машина с произвольным рабочим телом,

работающая по циклу Карно между двумя калиброванными температурами.

Тогда термодинамическую температуру θ любого произвольного термостата (см. рис. 17.7) можно определить, устроив цикл между этим термостатом и плавящимся льдом. По определению

$$\theta = \frac{Q}{|Q_{пл}|} \theta_{пл}, \quad (17.6)$$

где Q – количество полученного от этого термостата тепла. Такое определение термодинамической температуры согласно принципу Карно не зависит от типа используемого рабочего тела обратимой тепловой машины.

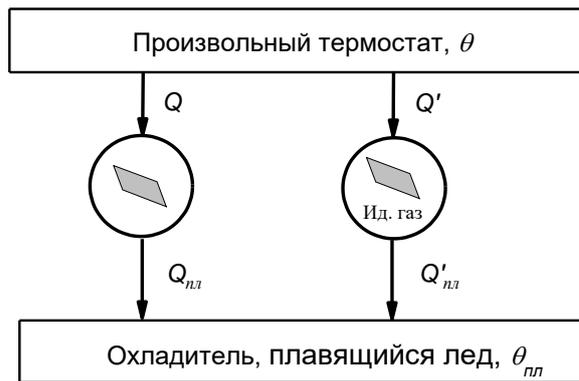


Рис. 17.7. Определение термодинамической температуры произвольного термостата, сравнение с температурой идеального газа.

Теперь необходимо установить связь θ с введенной в п. 2.2 температурой, определяемой как средней кинетической энергии молекул идеального газа (см. (2.6)):

$$\frac{3}{2} kT = \frac{\overline{mv^2}}{2}$$

(газ одноатомный). Причем постоянная Больцмана k выбиралась в п. 2.2 так, чтобы

$$T_{кип} - T_{пл} = 100 \text{ К} \quad (17.7)$$

Пусть теперь имеется также обратимая машина, рабочим телом которой является идеальный газ – см. рис. 17.7. Эта машина берет из нагревателя (произвольный термостат) тепло Q' и отдает охладителю (плавящийся лед) тепло $Q'_{пл}$. Подставляя эти теплоты в общую формулу для идеального газа (16.6) получаем, что температура термостата T есть

$$T = \frac{Q'}{|Q'_{пл}|} T_{пл}. \quad (17.8)$$

Далее, так как согласно теореме Карно КПД обратимых машин одинаковы, то имеем равенство:

$$\frac{Q}{|Q_{пл}|} = \frac{Q'}{|Q'_{пл}|}.$$

С использованием этого соотношения, и сравнения формул (17.5) и (17.6) с одной стороны, и (17.7) и (17.8) с другой, получаем, что температуры θ и T совпадают.

Таким образом, использование теоремы Карно показывает теоретическую возможность корректного определения температуры любого тела и существования «абсолютного» термометра, не связанного с какими-либо конкретными физическими свойствами рабочего тела. Соответственно, появляется теоретическая возможность точной калибровки любого реального термометра. И абсолютную термодинамическую температуру можно определить так, чтобы она совпадала с температурой, определяемой через среднюю кинетическую энергию молекул идеального газа.

На практике для калибровки реальных термометров и измерения термодинамической температуры тепловые машины конечно не используют – из-за громоздкости процедуры, недостаточной точности измерений величин теплот, трудности в достижении квазистационарных условий для обратимости работы. Применяются другие методы измерения, которые однако также являются следствием теоремы Карно; об одном из таких методов пойдет речь ниже, в п. 21.4.

Глава 18. Энтропия

18.1. Теорема о приведенных теплотах. Неравенство Клаузиуса

В соотношении (16.6) для цикла Карно

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

фигурируют отношения теплот к температуре. Такое отношение называется приведенной теплотой, а данное равенство является частным случаем сформулированной Клаузиусом теоремы о приведенных теплотах. Эта теорема доказывается для произвольного циклического процесса. На рис. 18.1 приведена pV -диаграмма некоего циклического процесса, в каждой точке которого своя температура, определяемая уравнением состояния. (При этом система может обмениваться теплом не с двумя, а с несколькими, и даже многими, тепловыми резервуарами, может также эволюционировать и в адиабатических условиях.)

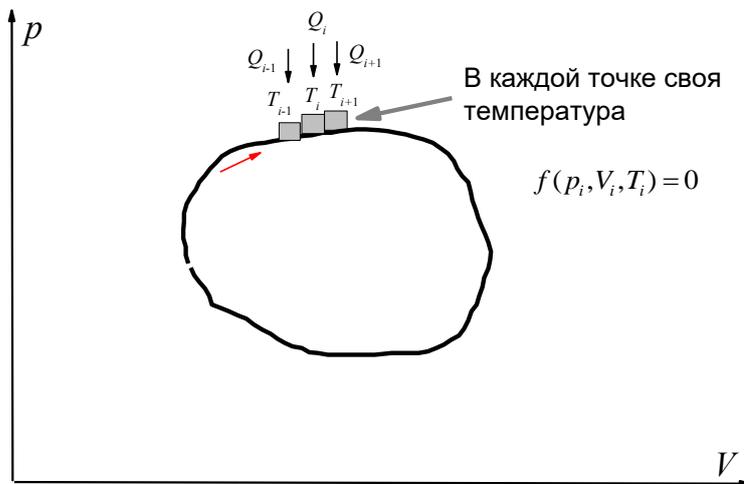


Рис. 18.1. p, V -диаграмма некоей машины, работающей в произвольном цикле.

Теорема гласит, что для любого обратимого циклического процесса, в котором система получает теплоты Q_i от набора тепловых резервуаров с температурами T_i ($i = 1, 2, \dots, n$), выполняется условие

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0. \quad (18.1)$$

Если температура в ходе процесса меняется плавно, тогда этот результат можно записать в виде интеграла по замкнутому контуру:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (18.2)$$

Для доказательства рассмотрим произвольный круговой процесс (цикл) – например, приведенный на рис. 18.2 в виде гладкого овала. Разобьём этот цикл на большое число n циклов Карно с малым шагом вдоль изотерм, как это показано на рис. 18.2 слева. При таком разбиении адиабаты проходятся дважды – в двух противоположных направлениях, и произведенные на совпадающих участках работы взаимно «аннулируются». Тогда показанный на рис. 18.2 слева набор циклов эквивалентен одному показанному справа «пилообразному» циклу. Этот «пилообразный» цикл с уменьшением шага по изотермам может как угодно точно быть приближен к нашему процессу. А так как для каждого из малых циклов имеет место равенство (16.6), то это и доказывает справедливость формул (18.1) и (18.2) для произвольного циклического процесса.

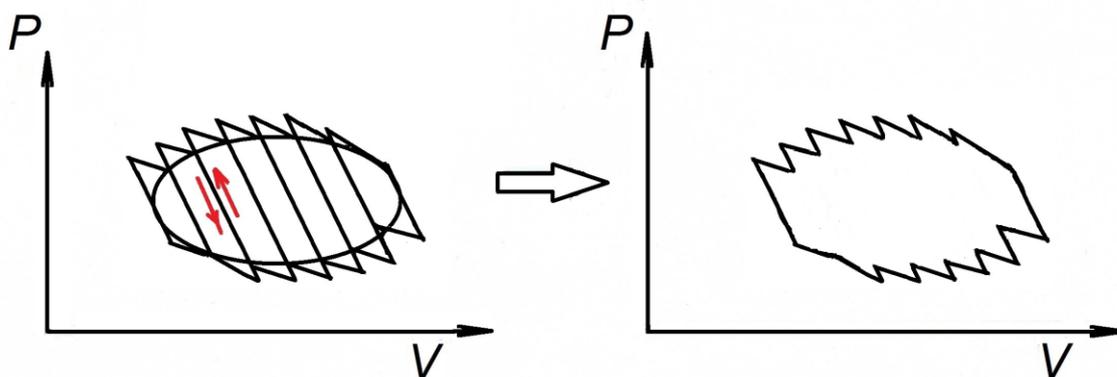


Рис. 18.2. Разбиение произвольного цикла (гладкий овал) на большое число циклов Карно.

Если циклический процесс не является обратимым, тогда для каждого из малых циклов Карно вместо равенства (18.1) необходимо подставлять неравенство (17.3). Для такого процесса тогда имеем неравенство:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (18.3)$$

Или, в интегральном виде,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (18.4)$$

Эти неравенства называют неравенствами Клаузиуса. Знак равенства появляется для обратимых процессов.

18.2. Новая функция состояния – энтропия

Из равенства (18.2) для обратимых циклических процессов следует, что для всякого обратимого процесса перехода между двумя произвольными состояниями значение интеграла $\int \delta Q/T$ не зависит от пути, по которому происходит процесс. Действительно, пусть система может переходить из состояния 1 в состояние 2 различными способами, каждый из которых является обратимым процессом – см. pV -диаграмму на рис. 18.3. Если взять два каких-нибудь процесса (обозначим их a и b) и объединить их в один обратимый циклический процесс, то для него можно написать равенство

$$\int_{1a2} \delta Q/T + \int_{2b1} \delta Q/T = 0.$$

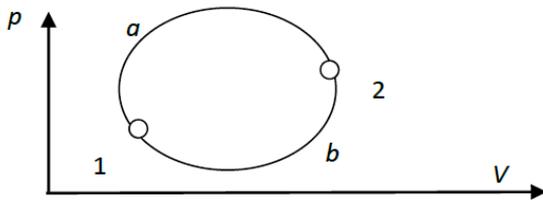


Рис. 18.3. Переход из состояния 1 в состояние 2 в обратимом процессе по путям a и b .

Изменение направления интегрирования во втором слагаемом дает

$$\int_{1a2} \delta Q/T = \int_{1b2} \delta Q/T.$$

Отсюда можно сделать вывод, что приведенное количество теплоты, полученное системой в обратимом процессе, не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы. Тот факт, что при обратимом переходе значение интеграла $\int_1^2 \delta Q/T$ не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным равновесными состояниями системы, означает существование однозначной функции состояния S , изменение которой при переходе между двумя состояниями 1 и 2 определяется выражением

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (18.5)$$

Эту новую функцию состояния называют энтропией. Энтропия в рассматриваемом подходе определяется с точностью до произвольной постоянной. В дифференциальном виде ее изменение записывается как

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (18.6)$$

Отметим важное обстоятельство: приращение энтропии в отличие от δQ является полным дифференциалом.

Первое начало термодинамики вида (15.13) тогда переписывается как

$$TdS = dU + pdV. \quad (18.7)$$

Эта формула объединяет для обратимых процессов первое и второе начала термодинамики.

Для нахождения энтропии произвольной системы в некотором ее состоянии можно систему перевести в это состояние каким-либо удобным для расчета равновесным путем из состояния, в котором энтропия известна.

Так как энтропия является функцией состояния, для любого равновесного циклического процесса

$$\oint dS = 0. \quad (18.8)$$

Энтропия относится к экстенсивным величинам, так как количество теплоты δQ , поглощаемое системой, распределяется по всему ее объему. Если система состоит из равновесных подсистем, то ее энтропия равна сумме энтропий подсистем.

18.3. Закон возрастания энтропии

При адиабатическом процессе энтропия в соответствии с уравнением (18.6) остается постоянной (этот процесс называется еще изоэнтропическим); при других обратимых процессах знак ее приращения совпадает со знаком Q .

Из неравенства Клаузиуса (18.4) следует, что в необратимых процессах энтропия возрастает. Действительно, пусть система каким-либо образом (обратимым или необратимым) переходит из состояния 1 в состояние 2; этот процесс показан на pV -диаграмме рис. 18.4 прерывистой линией.

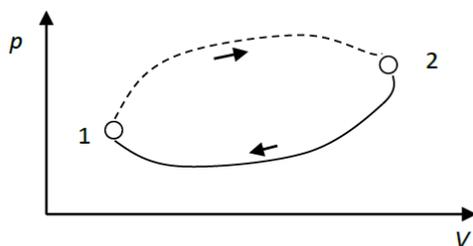


Рис. 18.4. Переход из состояния 1 в состояние 2 необратимым или обратимым образом (прерывистая линия), возвращение в точку 1 обратимым образом (сплошная линия).

Если вернуть систему любым обратимым путем в исходное состояние (пример такого процесса на рис. 18.4 показан сплошной линией), то для полного кругового процесса можно написать неравенство Клаузиуса (18.4) в виде:

$$\int_{1 \rightarrow 2} \delta Q/T + \int_{2 \rightarrow 1} \delta Q/T \leq 0.$$

После замены второго интеграла равной ему разностью энтропий в состояниях 1 и 2

$$\int_{2 \rightarrow 1} \delta Q / T = S_1 - S_2$$

получается неравенство

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \delta Q / T. \quad (18.9)$$

Для адиабатически изолированной системы $\delta Q = 0$, и из неравенства (18.9) следует:

$$S_2 \geq S_1. \quad (18.10)$$

Получается, что в изолированной системе энтропия может только возрасть. Этот фундаментальный результат называется законом возрастания энтропии.

Отметим, что если для двух состояний адиабатически изолированной системы $S_2 > S_1$, то возможен только переход из состояния 1 в состояние 2, но никак не наоборот. Второе начало термодинамики, таким образом, позволяет судить о направлении термодинамических процессов.

Для процесса с бесконечно малыми изменениями параметров неравенство (18.9) принимает вид

$$dS \geq \delta Q / T. \quad (18.11)$$

Оба неравенства – в интегральной форме (18.9) и в дифференциальной форме (18.11) – являются математическим выражением второго начала термодинамики для любых процессов (обратимых и необратимых). Закон возрастания энтропии в дифференциальной форме имеет вид

$$dS \geq 0. \quad (18.12)$$

При этом равенство (нулю) имеет место только для обратимых процессов, в случае необратимых процессов $dS > 0$.

Тогда вместо (18.7) для обратимых и необратимых процессов имеем:

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (18.13)$$

Причем для обратимого процесса имеет место равенство.

18.4. Энтропия и передача тепла

Пусть два тела с разными температурами T_1 и T_2 приводятся в тепловой контакт – см. рис. 18.5. И пусть оказалось так, что первое тело получило от второго небольшое положительное количество теплоты δQ , а от второго тела это количество теплоты соответственно убавилось, то есть изменилось на $-\delta Q$. Так как δQ мало, можно считать,

что температура обоих тел изменилась незначительно. Процесс передачи тепла необратимый, энтропия должна возрастать. Общее для двух тел изменение энтропии есть

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T_1} - \frac{\delta Q}{T_2} > 0$$

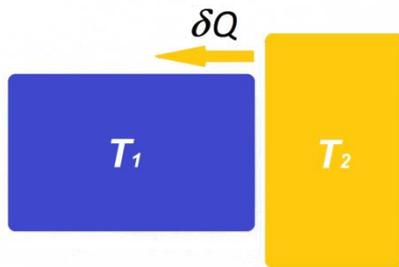


Рис. 18.5. Передача небольшого количества тепла δQ от одного тела к другому

Отсюда из положительности δQ сразу следует, что $T_2 > T_1$. То есть тепло перетекает от более нагретого тела к менее нагретому. Таким образом, закон возрастания энтропии эквивалентен второму закону термодинамики в формулировке Клаузиуса.

18.5. Энтропия идеального газа

Изменение энтропии в обратимом процессе для идеального газа есть

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{\nu c_v dT + pdV}{T}. \quad (18.14)$$

Определим изменение энтропии в изотермическом процессе перехода из начального состояния с объемом V_1 в конечное состояние с объемом V_2 – см. рис.18.6. Здесь изменения внутренней энергии не происходит, теплота от термостата с температурой T расходуется на работу газа. В результате, с учетом уравнения состояния $p = \nu RT / V$, имеем:

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} pdV / T = \nu R \cdot \ln (V_2 / V_1). \quad (18.15)$$

Видно, что при увеличении объема ($V_2 > V_1$) изменение энтропии $S_2 - S_1 > 0$. Отметим, что энтропия всего газа пропорциональна числу молей, что соответствует тому, что энтропия является величиной экстенсивной.

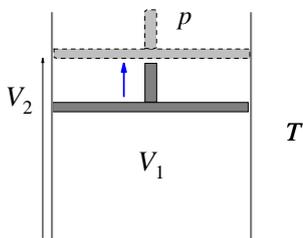


Рис. 18.6. Изменение объема от V_1 до V_2 в изотермическом процессе с температурой T .

Изменение энтропии часто удобно представить функцией объема и давления – по отношению к некоторым их стандартным значениям p_0 и V_0 . Из уравнения состояния, записанного как $T = pV/\nu R$, имеем:

$$dT = \frac{pdV + Vdp}{\nu R}.$$

Тогда из общей формулы (18.14) имеем:

$$\begin{aligned} dS &= \nu c_V \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T} = \nu c_V \frac{dV}{V} + \nu c_V \frac{dp}{p} + \nu R \frac{dV}{V} = \\ &= \nu \left(c_p \frac{dV}{V} + c_V \frac{dp}{p} \right) = \nu c_V d \ln pV^\gamma \end{aligned}$$

(напомним, что $\gamma = c_p/c_V$). Отсюда

$$S(p, V) = \nu c_V \ln pV^\gamma + const = \nu c_V \ln \frac{pV^\gamma}{p_0 V_0^\gamma} + S(p_0, V_0). \quad (18.16)$$

Если объем термически изолирован, то энтропия содержащегося в нем газа при обратимых изменениях состояния должна оставаться постоянной. Тогда из этого выражения следует полученное ранее уравнение (15.21) адиабатического процесса для идеального газа, $pV^\gamma = const$.

Если нас интересует энтропия как функция давления и температуры, то аналогичным образом нетрудно получить, что

$$S(p, T) = \nu c_p \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{p}{p_0} + S(p_0, T_0) \quad (18.17)$$

Эта формула также может быть получена из предыдущей формулы (18.16) путем замены $pV = \nu RT$, с учетом того, что $(\gamma - 1)c_V = R$.

Для энтропии как функции объема и температуры так же получаем, что

$$S(V, T) = \nu c_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} + S(V_0, T_0) \quad (18.18)$$

18.6. Процесс Гей-Люссака.

Пусть сосуд с жесткими адиабатическими стенками объема V_2 разделен перегородкой на объемы V_1 и $V_2 - V_1$. В первом объеме находятся ν молей идеального газа при температуре T , в другом – вакуум (см. рис. 18.7). Перегородка убирается, газ приходит в движение и заполняет весь объем. Этот процесс расширения газа в пустоту называется процессом Гей-Люссака.

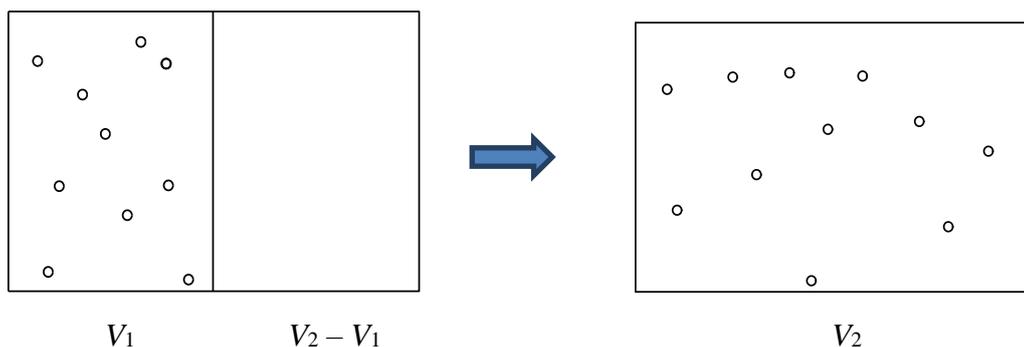


Рис. 18.7. Процесс Гей-Люссака

Процесс этот необратимый. Вначале приходят в движение слои газа вблизи убранной перегородки, при этом разные участки сосуда имеют разные локальные давления и температуры, разные скорости движущихся макроскопических слоев. В конце концов устанавливается равновесие, при котором локальные давления и температуры выравниваются, макроскопические скорости исчезают. Поскольку процесс необратимый, возникает вопрос, как правильно определить изменение энтропии для этого процесса.

Вспользуемся здесь тем, что энтропия является функцией состояния. Ее изменение не зависит от процесса, поэтому можно реальный необратимый процесс заменить неким обратимым, в котором для двух процессов совпадают начальные и конечные состояния. Так как подвода теплоты здесь нет, а работа внешних сил отсутствует, внутренняя энергия идеального газа по окончании процесса такая же, что и в начале. Следовательно, конечная температура равна начальной температуре. Поэтому данный необратимый процесс можно заменить обратимым изотермическим процессом. Изменение же энтропии для изотермического процесса дается формулой (18.15):

$$\Delta S = \nu R \cdot \ln (V_2 / V_1)$$

Эта формула показывает, что в этом процессе энтропия возрастает. Возрастание энтропии в изолированной системе указывает, что расширение в пустоту действительно неравновесный необратимый процесс.

18.7. Смешение газов

Теперь пусть сосуд с жесткими адиабатическими стенками разделен перегородкой на объемы V_1 и $V_2 - V_1$, в которых находятся различные идеальные газы при одинаковых температуре и давлении. Перегородка убирается, происходит смешение двух газов (рис. 18.8). Так как взаимодействия между молекулами газа нет, здесь процесс полностью аналогичен предыдущему случаю процесса Гей-Люссака, который для каждого из газов надо рассматривать отдельно:

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \nu_1 R \ln (V_2 / V_1) > 0, \\ \Delta S_2 &= \nu_2 R \ln (V_2 / (V_2 - V_1)) > 0. \end{aligned}$$

Полное изменение энтропии равно $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$.

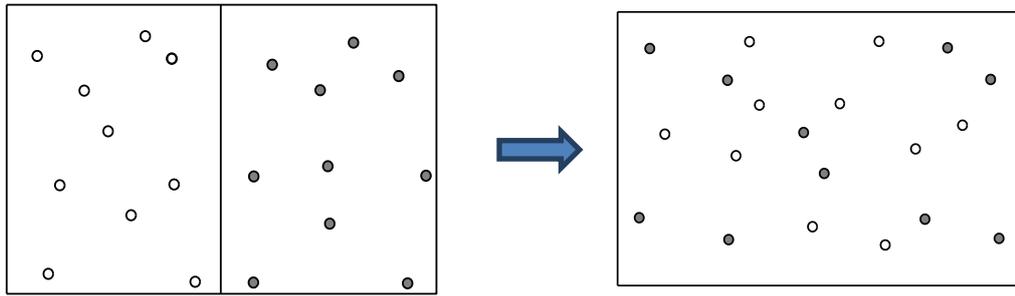


Рис. 18.8. Смешение двух газов

Пусть для большей наглядности результата $V_1 = V_2/2$, $v_1 = v_2 = v$. Тогда

$$\Delta S = v R \ln 2 + v R \ln 2 = 2v R \ln 2 > 0. \quad (18.19)$$

Энтропия увеличилась, хотя подвода теплоты нет. Причем давление, температура и объем на рис. 18.8 слева и справа одинаковы. Можно понимать так, что изменение энтропии характеризует лишь изменение во взаимном расположении частиц – в разупорядоченном состоянии справа энтропия больше, чем в упорядоченном состоянии слева. Говорят поэтому, что энтропия является мерой беспорядка, а также характеристикой взаимного пространственного расположения частиц. Но здесь возможна и другая интерпретация – увеличение энтропии есть просто результат расширения доступного для каждого газа пространства, так же, как это было для процесса Гей-Люссака.

Если применить теперь формулу (18.19) для одинаковых газов, то получается парадоксальный вывод. Конечное состояние системы макроскопически ничем не отличается от начального состояния. Перегородка не играет никакой роли, ее можно мысленно ставить и убирать. Поскольку энтропия – функция состояния, ее изменение должно равняться нулю. По формуле же (18.19) энтропия возрастает. Этот вывод получил название парадокса Гиббса.

Парадокс снимается, если принять, что все молекулы одного сорта принципиально неразличимы, тождественны. Поэтому по отдельности рассматривать молекулы здесь некорректно. Принцип тождественности молекул и атомов стал особенно принципиальным при формулировании постулатов квантовой механики.

Глава 19. Статистический смысл энтропии

19.1. Изменение энтропии при отклонении от равновесия

Пусть в общем объеме V , разделенном перегородкой на две равные части (рис. 19.1) находится в равновесии идеальный газ с общим числом частиц N . Рассмотрим два случая. В одном случае количества молекул слева и справа одинаковы, $N_1 = N_2 = N/2$ (рис. 19.1a), в другом N_1 и $N_2 = N - N_1$ разные (рис. 19.1b). Во втором случае соответственно будут разными и плотности, если перегородку убрать, начнется перераспределение числа частиц между двумя частями сосуда, то есть система окажется неравновесной. Определим, как отличаются энтропии в этих двух случаях, то есть речь идет об изменении энтропии при переходе из неравновесного в равновесное состояние.

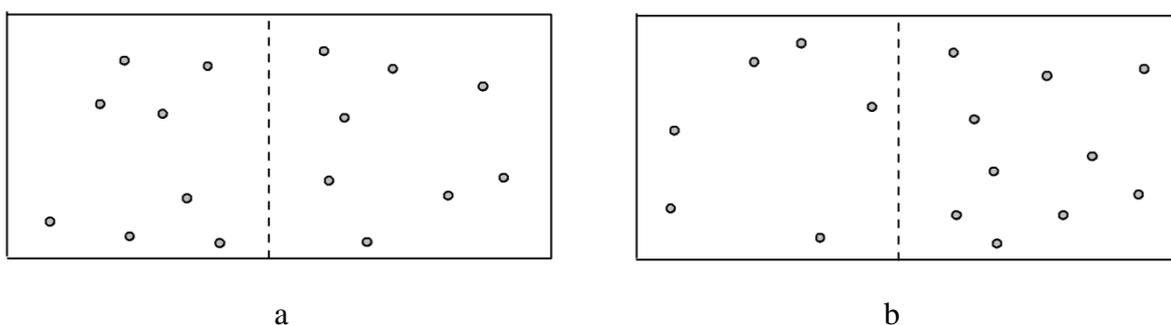


Рис. 19.1. Газ в сосуде, разделенном перегородкой на 2 равные части с одинаковым (a) и разным (b) количеством молекул слева и справа.

Для ответа на этот вопрос рассмотрим следующий опыт. Такой же в точности сосуд с тем же полным числом частиц разделим подвижным поршнем, – см. рис. 19.2a – так, чтобы слева и справа плотность была одинаковой, то есть той же, что и на рис. 19.1b. При этом расположим поршень так, чтобы слева и справа было количество молекул N_1 и N_2 в тех же количествах, что и на рис. 19.1b. Это означает, что объем слева V_1 и объем справа V_2 определяются соотношениями

$$V_1 = VN_1/N, \quad V_2 = VN_2/N, \quad (V_1 + V_2 = V).$$

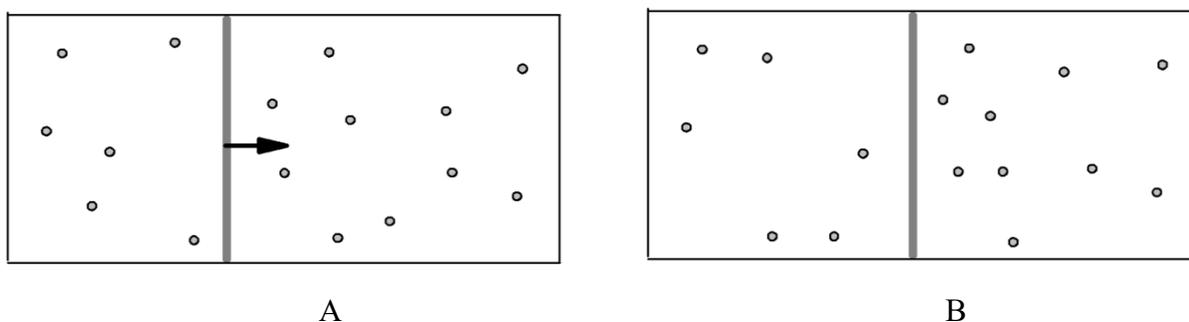


Рис. 19.2. Сосуд с газом, разделенным подвижной перегородкой, с количеством молекул слева и справа таким же, что и на рис. 19.1b.

Очевидно, что энтропия газа на рис. 19.2а такая же, как и в случае рис. 19.1а, так как замена перегородки поршнем ни на что не повлияла. Теперь сделаем обратимый процесс изотермического передвижения поршня под действием внешней силы слева направо, до серединного его положения, как это показано на рис. 19.2б. В итоге этого процесса тогда перейдем в интересующее нас состояние, показанное на рис. 19.1б. Для изотермического процесса изменение энтропии согласно (18.15) есть

$$\Delta S = N_1 k \ln\left(\frac{V/2}{V_1}\right) + N_2 k \ln\left(\frac{V/2}{V_2}\right) = N_1 k \ln\left(\frac{N}{2N_1}\right) + N_2 k \ln\left(\frac{N}{2N_2}\right) = Nk \ln N - N_1 k \ln N_1 - (N - N_1) k \ln(N - N_1) - Nk \ln 2 \quad (19.1)$$

При изменении N_1 экстремум этого выражения определяется из условия равенства нулю производной

$$\frac{d\Delta S}{dN_1} = -k \ln N_1 + k \ln(N - N_1) = 0,$$

что достигается при $N_1 = N/2 = N_2$. (При этом согласно (19.1) $\Delta S = 0$.) Вторая же производная

$$\frac{d^2\Delta S}{dN_1^2} = -\frac{k}{N_1} - \frac{k}{N - N_1}$$

всегда отрицательна, т.е. найденный экстремум является максимумом. Другими словами, отличие N_1 от N_2 приводит к уменьшению энтропии, и максимальное значение энтропии достигается при их равенстве.

19.2. Принцип Больцмана

Теперь будем использовать статистический подход: для двух одинаковых отсеков некоторого объема идеального газа определим вероятность реализации случая, в котором в одном отсеке находится N_1 частиц, в другом – N_2 , при постоянном их суммарном значении $N = N_1 + N_2$. Каждая отдельная такая реализация называется микросостоянием. Число таких микросостояний есть число комбинаторных сочетаний:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2!} \quad (19.2)$$

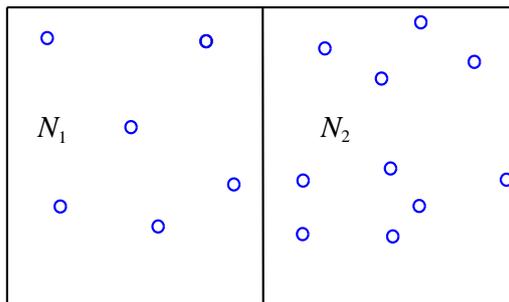


Рис. 19.3. Сосуд с газом, разделенный на 2 равные части, с количеством молекул слева и справа N_1 и N_2 соответственно (та же самая ситуация, что и на рис. 19.1б).

Числитель этой формулы соответствует полному числу перестановок частиц, а знаменатель отражает тот факт, что перестановки частиц в каждом из отсеков несущественны. Полное же число всех способов, как можно расположить частицы с разными N_1 и N_2 есть 2^N .

С использованием формулы Стирлинга $\ln(L!) \approx L \ln L - L$ для $\ln \Omega$ имеем:

$$\ln \Omega \approx N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln (N - N_1) \quad (19.3)$$

(Здесь мы перешли к одной переменной N_1). Это выражение полностью аналогично изменению энтропии (19.1), за исключением множителя в (19.1) в виде константы Больцмана k и дополнительного слагаемого $-Nk \ln 2$. Максимум (19.3) достигается при условии $\frac{d \ln \Omega}{d N_1} = 0$, то есть также при $N_1 = N/2 = N_2$. При этом в точке максимума

$$\ln \Omega_{\max} = N \ln 2$$

Если принять, что

$$S = k \ln \Omega, \quad (19.4)$$

то тогда разность

$$\Delta S = k \ln \Omega - k \ln \Omega_{\max}$$

теперь полностью соответствует (19.1).

Формула (19.4) называется формулой (принципом) Больцмана. Этот принцип связывает понятие энтропии данного состояния идеального газа с вероятностью его реализации. Здесь он был проиллюстрирован совпадением результатов термодинамического рассмотрения по формуле (19.1) и статистического подхода на основе формулы (19.4).

Величину Ω называют также термодинамической вероятностью состояния. Увеличение энтропии, по Больцману, есть результат перехода в процессе установления равновесия системы от менее вероятного состояния системы к более вероятному.

Величина же

$$p = \frac{1}{2^N} \Omega \quad (19.5)$$

определяет математическую вероятность данного состояния. При этом сумма всех вероятностей (19.5) для разных реализаций $N_1 + N_2 = N$ равна единице по формуле бинома Ньютона.

Для подробного описания системы объем сосуда должен быть разбит не на два отсека, а на большое число равных мелких отсеков, как это показано на рис. 19.4. Когда число отсеков M , для полного числа сочетаний имеем

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!}, \quad (19.6)$$

где N_i , – число частиц в i -м отсеке (заселенность отсека), $i = 1, 2, \dots, M$.



Рис. 19.4. Сосуд с газом, разделенный на M одинаковых отсеков.

Будем искать максимум логарифма этого выражения при условии

$$\sum_{i=1}^M N_i - N = 0$$

Условный максимум находится методом неопределенных множителей Лагранжа. С учетом формулы Стирлинга ищется максимум при варьировании всех N_i для выражения

$$\Phi(N_1, N_2, \dots, N_M) = (\sum N_i) \ln(\sum N_i) - \sum N_i \ln N_i + \alpha(\sum N_i - N), \quad (19.7)$$

где α – неопределенный множитель, суммирование везде по i от 1 до M , член $N \ln N$ для компактности конечного выражения представлен как $(\sum N_i) \ln(\sum N_i)$.

Дифференцируя (19.7) по некоторой заселенности N_i (то, что индекс i является также и индексом суммирования, путаницы вызвать не должно), получаем M уравнений:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \ln N + 1 - \ln N_i - 1 + \alpha = 0. \quad (1 \leq i \leq M)$$

Отсюда

$$\frac{N_i}{N} = e^\alpha.$$

Суммирование левой части этого выражения по i дает единицу, правая же часть при таком суммировании повторится M раз. Тогда $e^\alpha = \frac{1}{M}$ и, соответственно,

$$N_i = \frac{N}{M}$$

То есть все частицы распределены по отсекам здесь также равномерно.

Таким образом, определенная по принципу Больцмана энтропия максимальна для равновесного состояния. С другой стороны, равновесное состояние является также и наиболее вероятным.

Оба определения энтропии как интеграла от приведенных теплот в термодинамике и как принципа Больцмана в статистическом подходе обладают одинаковым свойством аддитивности: энтропия состоящей из двух частей системы является суммой энтропий этих частей. Об аддитивности термодинамической энтропии уже говорилось выше, в конце п. 18.2. С другой стороны, термодинамические вероятности двух состоящих из большого количества молекул частей перемножаются:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2,$$

откуда следует, что

$$S = k \ln(\Omega_1 \Omega_2) = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2,$$

То есть здесь тоже имеет место свойство аддитивности.

На отсеки может быть разбито также и пространство скоростей (импульсов), то есть разбиение можно провести по отсекам б-мерного пространства координаты-импульсы. Объем этих элементарных отсеков определяется законами квантовой механики и равен h^3 , где h – постоянная Планка. Об этом пойдет подробно речь в курсе статистической физики. Сейчас же заметим, что и в пространстве скоростей система должна стремиться к наиболее вероятному состоянию. Для изолированного объема газа таким состоянием является состояние с распределением Максвелла по скоростям (см. ниже, п. 19.5).

19.3. Вероятностный характер второго начала термодинамики

Как следует из принципа Больцмана, рост энтропии в предоставленной самой себе статистической системе происходит из-за стремления к наиболее вероятному состоянию. Таким образом, второе начало термодинамики имеет чисто вероятностный характер. Этим оно отличается от первого, в котором речь идет о строгом сохранении энергии в термодинамическом процессе.

Проиллюстрируем вероятностный принцип второго начала термодинамики на примере контакта двух тел с разной температурой – см. рис. 19.5. Переход тепла от более нагретого к менее нагретому происходит из-за того, что молекулы первого тела являются более быстрыми и передают свою энергию при столкновениях более медленным молекулам второго тела. Но этот процесс имеет случайный характер – могут происходить также и столкновения более медленных молекул первого тела с более быстрыми молекулами второго (на рис. 19.5 этот случай обведен рамочкой). Тогда тепловая энергия движения молекул передается от холодного тела к горячему. Но вероятность таких случайных событий меньше, и при большом количестве молекул такая возможность передачи тепла от холодного тела к горячему является практически нереализуемой.

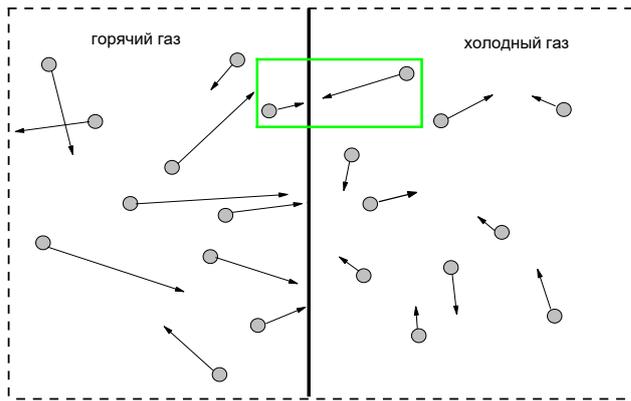


Рис. 19.5. Демонстрация вероятностного характера второго начала термодинамики (см. текст).

19.4. Флуктуации

Вернемся к рис. 19.3 и формуле (19.2) для термодинамической вероятности:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!N_2!}$$

Введем разность $k = N_1 - N_2$ (путаницы в обозначениях с постоянной Больцмана возникнуть здесь не должно). Выше при рассмотрении броуновского движения в гл. 13 мы получили, что при $|k| \ll N$ для математической вероятности $\Omega/2^N$ имеет место приближенное равенство (см. (13.9)):

$$\frac{\Omega}{2^N} \equiv p_N(k) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left(-\frac{k^2}{2N}\right). \quad (19.8)$$

Причем переменная k при больших N может считаться непрерывной. Для $p_N(k)$ выполняется условие нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_N(k) dk = 1.$$

Для сравнения $p_N(k)$ при разных N удобно рассматривать произведение $Np_N(k)$ в зависимости от отношения k/N . Аргумент такой зависимости меняется всегда в одних и тех же пределах, от -1 до 1, условие же нормировки при этом выглядит как $\int_{-1}^1 Np_N(k) d(k/N) = 1$. Данная зависимость показана на рис. 19.6 для значений $N = 10^2, 10^3, 10^4$. Видно, что с ростом N эта функция резко сужается.

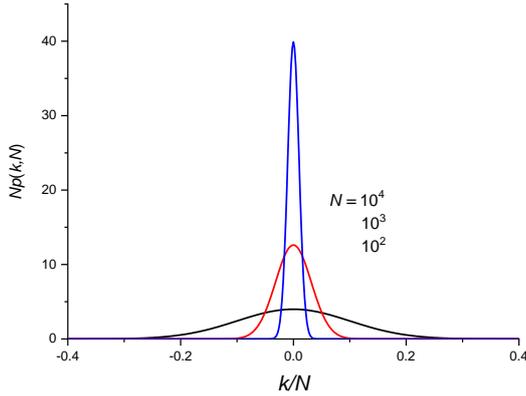


Рис. 19.6. Графическая иллюстрация формулы (19.8) для разных N .

Напомним, что в одном моле вещества находится примерно $6 \cdot 10^{23}$ молекул. Таким образом, для реальных молекулярных систем отклонение от среднего значения очень маловероятно. Поэтому энтропия наиболее вероятного состояния системы лишь незначительно отличается от ее значения для любого состояния вблизи равновесия. Энтропия такого состояния согласно (19.2) и (19.8) меньше энтропии для наиболее вероятного состояния.

Рассмотрим количественно вопрос об отклонениях от среднего. Такие отклонения называются флуктуациями. Среднее значение $\bar{k} = 0$, а средний квадрат отклонения

$$\overline{k^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \int_{-\infty}^{\infty} k^2 \exp\left(-\frac{k^2}{2N}\right) dk = N.$$

Плотность газа n в сосуде объемом V есть отношение N/V , соответственно отношение $\Delta n = k/V$ характеризует флуктуации плотности. Тогда отношение среднеквадратичного отклонения плотности $\sqrt{\Delta n^2}$ к средней плотности есть

$$\frac{\sqrt{\Delta n^2}}{n} = \frac{\sqrt{k^2}/V}{N/V} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (19.9)$$

Видно, что при большом числе частиц N это отношение становится очень малым. То есть отклонение плотности от равновесия при большом N становится очень маловероятным, плотность в каждом из двух отсеков становится близкой к средней плотности.

При разбиении на произвольное число отсеков (с сохранением в них большого количества частиц в каждом) плотность в каждом из них также будет близка к средней по объему.

19.5. Распределение Максвелла-Больцмана как наиболее вероятное распределение

Пусть молекулы распределены между M одинаковыми отсеками, но теперь эти отсеки пусть будут неэквивалентны с энергетической точки зрения – в i -м отсеке частица имеет энергию ε_i . Очевидным примером является система квантовомеханических осцилляторов (см. п. 6.5), для которой отсеки являются просто дискретными уровнями. Однако и для идеального газа также можно устроить разбиение на множество отсеков в пространстве координат и скоростей: если эти отсеки будут достаточно мелкими, их энергии также можно считать меняющимися дискретно от одного значения к другому – см. рис. 19.7, на котором показан газ в поле сил тяжести.

Пусть система является изолированной, тогда для нее сохраняется суммарная энергия U ,

$$\sum_{i=1}^M N_i \varepsilon_i - U = 0 \quad (19.10)$$

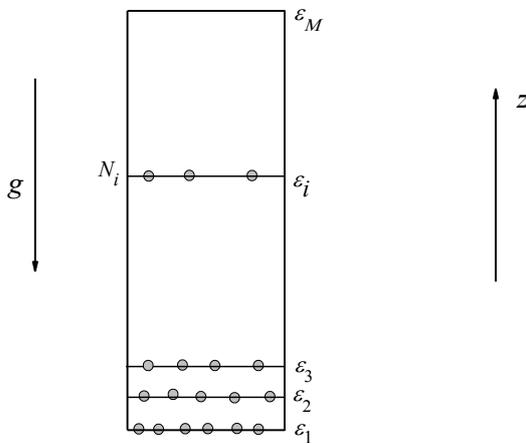


Рис. 19.7. Молекулы газа с разной энергией (например, в поле сил тяжести).

Определим, как это условие повлияет на наиболее вероятное распределение частиц по отсекам. Вместо (19.7) для этой задачи ищем экстремум выражения

$$\Phi(N_1, N_2, \dots, N_M) = (\sum N_i) \ln(\sum N_i) - \sum N_i \ln N_i + \alpha(\sum N_i - N) - \beta(\sum_{i=1}^M N_i \varepsilon_i - U),$$

где $-\beta$ есть еще один неопределенный множитель (минус для удобства). Максимум функции Φ находится из M условий

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \ln N + 1 - \ln N_i - 1 + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0, \quad (1 \leq i \leq M).$$

Отсюда получаем

$$\frac{N_i}{N} = e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}. \quad (19.11)$$

Суммируя обе части этого выражения по i , получаем $1 = e^\alpha \sum_{i=1}^M e^{-\beta \varepsilon_i}$. Обозначим $Z = e^{-\alpha}$.

Тогда

$$Z = \sum_{i=1}^M e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (19.12)$$

И переписываем (19.11) как

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (19.13)$$

Данное соотношение определяет вероятность заполнения i -го уровня. Существенно, что при ее выводе считалось, что в отсутствие различия энергий уровней все они были равновероятными.

Как мы увидим ниже, величину β можно считать равной $1/kT$. Разбиение на отсеки можно провести не только в пространстве координат, но и в пространстве скоростей. Тогда распределение (19.13) является ничем иным как распределением Максвелла-Больцмана для дискретного спектра энергий (ср. (5.6), $d\Gamma$ в нашем случае равна 1), причем Z есть статсумма для этого распределения. Действительно, если расстояние между уровнями энергии становится много меньше kT , тогда от уровня к уровню энергия меняется слабо, и мы должны перейти в пределе к непрерывному распределению вероятности заполнения уровней.

Таким образом, распределение Максвелла-Больцмана соответствует наиболее вероятному распределению по уровням энергии.

19.6. Термодинамические величины из статистических принципов

Как было показано выше в п. 19.4, при большом числе частиц в системе вероятность флуктуаций от равновесия очень мала. Состояние статистической системы вблизи равновесия называется ее макроскопическим состоянием; для этого состояния можно вводить термодинамические величины. Помимо введенной в соответствии с принципом Больцмана (19.4) энтропии, для любой системы можно всегда говорить об ее объеме и энергии. В равновесии энтропия является их однозначной функцией: объем определяет количество доступных отсеков (см. рис. 19.4), энергия определяет распределение частиц по этим отсекам.

Рассмотрим две макроскопических системы (два тела), находящиеся в контакте друг с другом; при этом эти системы считаем от остальной внешней среды изолированными. В результате контакта тела могут обмениваться энергией; изменением при этом их объема пренебрежем (тела ограничены неподвижными теплопроводящими стенками с малым тепловым расширением). В силу аддитивности энергии суммарная энергия системы U есть сумма, $U = U_1 + U_2$. То же самое можно утверждать и для суммарной энтропии S системы, причем энтропия каждой из систем является функцией энергии этого же тела: $S = S_1(U_1) + S_2(U_2)$. В равновесии энтропия S имеет максимальное значение. Так как $U_2 = U - U_1$, условие максимума записывается как

$$\frac{dS}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} + \frac{dS_2}{dU_2} \frac{dU_2}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} - \frac{dS_2}{dU_2} = 0,$$

откуда

$$\frac{dS_1}{dU_1} = \frac{dS_2}{dU_2}.$$

Очевидно, что аналогичные равенства получатся и при контакте любого количества тел. Таким образом, производная от энтропии по энергии является одной и той же величиной по всей системе. Величину, обратную этой производной, назовем в данном статистическом подходе температурой T :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}. \quad (19.14)$$

Очевидно, эта формула соответствует первому и второму началу термодинамики в виде (18.7), – из которого выводится понятие термодинамической температуры.

Теперь решим вопрос о величине β в выражении (19.13). Энтропия $S = k \ln \Omega$ при наиболее вероятном распределении с учетом (19.13) принимает значение:

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega = kN \ln N - k \sum N_i \ln N_i \\ &= kN \ln N - k \sum N_i (\ln N - \ln Z - \beta \varepsilon_i) \\ &= kN \ln Z + k\beta U. \end{aligned} \quad (19.15)$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = kN \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial U} \right)_V + k \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_V U + k\beta \quad (19.16)$$

(Постоянство объема при дифференцировании означает неизменность положения уровней ε_i и их количества M .) Так как из (19.12) следует, что

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial U} \right)_V = - \sum_{i=1}^M \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_V,$$

то с учетом (19.13) тогда имеем

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial U} \right)_V = - \frac{Z}{N} \sum_{i=1}^M N_i \varepsilon_i \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_V = - \frac{Z}{N} U \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_V$$

Подстановка этого выражения в (19.16) приводит к простому результату

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = k\beta,$$

что из сравнения с (19.14) дает

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (19.17)$$

Тогда распределение (9.13) переписывается окончательно в виде

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}, \quad (19.18)$$

что совпадает с распределением Максвелла-Больцмана. При этом

$$Z = \sum_{i=1}^M e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (19.19)$$

Теперь введем функцию $F = U - TS$. Для нее с учетом (19.15) и (19.18) получаем

$$F = U - TS = -kTN \ln Z \quad (19.20)$$

Эта функция называется свободной энергией (потенциалом) Гельмгольца (см. также ниже п. 20.2); данным соотношением она оказывается связанной со статсуммой Z .

19.7. Распределение Гиббса

Функция распределения по энергиям (19.18) получена здесь для системы частиц, взаимодействием между которыми можно пренебречь (например, это идеальный газ). Оказывается однако, что можно найти функцию распределения по энергиям для любого макроскопического тела, в котором взаимодействия составляющих его частиц могут присутствовать. Для этого надо считать, что это тело является малой частью какой-то большой системы (термостата), как это схематически показано на рис. 19.8. Большую систему без ограничения общности можно считать изолированной. Малая подсистема может обмениваться энергией с окружающей большой системой, при этом количество частиц в ней фиксировано.

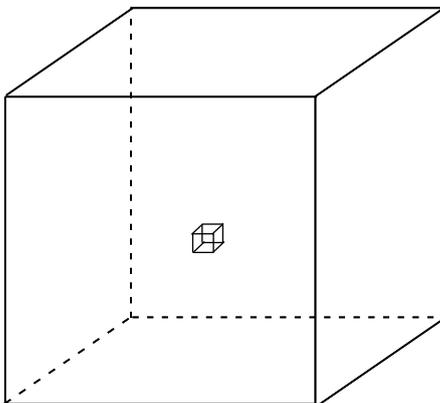


Рис. 19.8. Малая (макроскопическая) подсистема большой макроскопической системы. В общем случае речь идет о шестимерном пространстве обобщенных координат и импульсов

Из-за макроскопического характера подсистемы ее взаимодействием на ее границах с окружением можно пренебречь. Действительно, число частиц в подсистеме N пропорционально ее размеру в кубе r^3 , на поверхности же число частиц пропорционально r^2 и потому оно порядка $N^{2/3}$; тогда отношение числа частиц на поверхности к числу частиц в объеме уменьшается при увеличении N как $1/N^{1/3}$. В этом приближении все подсистемы можно рассматривать как независимые друг от друга. При этом эти подсистемы могут обладать различной энергией E_i – например, из-за нахождения в потенциальном поле внешних сил. Тогда такая ситуация оказывается аналогичной показанной на рис. 19.7 для разных уровней энергии, и тогда все приведенные выше рассуждения остаются справедливыми и для этого случая. То есть для шестимерного пространства обобщенных координат и импульсов мы приходим к распределению вероятностей w_i этих подсистем по энергиям вида, аналогичному (19.18) – с тем обобщением однако, что элементарный объем пространства обобщенных координат и импульсов $d\Gamma_i$ (см. п. 5.3) у подсистем может быть различным:

$$w_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{kT}} d\Gamma_i, \quad (19.21)$$

Это распределение называется каноническим распределением или распределением Гиббса. При этом для Z вместо (19.19) имеем:

$$Z = \sum e^{-\frac{E_i}{kT}} d\Gamma \quad (19.22)$$

При увеличении количества частиц в подсистеме рассмотрение, аналогичное проведенному в п. 19.3, показывает, что флуктуации ее энергии оказываются сконцентрированными в малом диапазоне вблизи среднего значения.

Распределение Максвелла-Больцмана (19.18) является частным случаем распределения Гиббса (19.21) – когда взаимодействие между частицами полностью отсутствует, и подсистемы рис. 19.8 можно свести к одной частице.

19.8. Энтропия при абсолютном нуле температуры

В заключение заметим, что при устремлении температуры к нулю, $T \rightarrow 0$, из распределений (19.18) и (19.21) следует, что населенным будет только один, самый нижний, уровень: $N_1 \approx N$ (уровни нумеруем в порядке возрастания их энергии). Населенности же более высоких уровней будут малы. Для такой ситуации число микросостояний Ω согласно (19.6) становится равной единице, а определенная по формуле Больцмана (19.4) энтропия становится равной нулю. Стремление энтропии к нулю при стремлении к нулю температуры называется третьим началом термодинамики, или теоремой Нернста. Эта теорема была получена в термодинамике опытным путем, на

основе обобщения значительного количества экспериментальных данных, в которых было установлено, что при приближении к нулевой температуре энтропия любой системы стремится к некоторому постоянному значению, не зависящему ни от каких переменных параметров (давления, объема и т. п.). Это постоянное значение можно принять равным нулю.

На рис. 19.9. показано схематическое изображение кристалла при $T = 0$ (слева), когда все атомы занимают одно строго определенное положение, и соответственно энтропия $S = 0$, при повышении же температуры (справа) атомы начинают колебаться относительно положения равновесия, количество доступных состояний вырастает, соответственно и увеличивается энтропия.

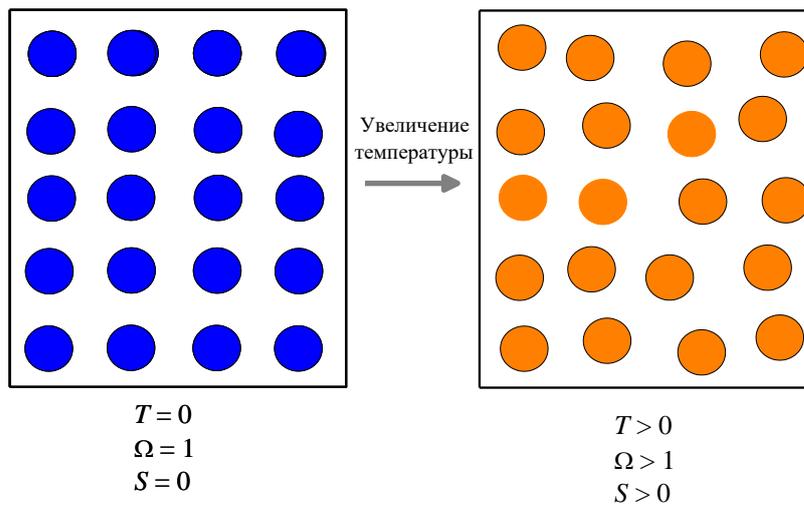


Рис. 19.9. Схематическое изображение кристалла при $T = 0$ и при $T > 0$.

Глава 20. Термодинамические потенциалы

20.1. Внутренняя энергия как потенциал

Выше мы ввели и использовали пять термодинамических параметров – давление p , объем V , температуру T , внутреннюю энергию U , энтропию S . Не все эти параметры являются независимыми. Действительно, первые три – p , V и T – связаны уравнением состояния, которое находится из эксперимента. Внутреннюю энергию также можно найти из эксперимента; об этом речь пойдет ниже в п. 20.4. Приращение энтропии из второго начала термодинамики определяется экспериментально измеряемыми параметрами и приращениями U и V . В итоге получается три уравнения, из-за чего остаются только две независимые переменные.

Взаимосвязь между различными термодинамическими параметрами удобно устанавливать с помощью так называемых термодинамических потенциалов (другое их название – характеристические функции). С одним из них мы уже знакомы – это внутренняя энергия U . Основное уравнение термодинамики для обратимых процессов устанавливает, что ее изменение есть

$$dU = TdS - pdV. \quad (20.1)$$

Выберем в качестве двух независимых переменных энтропию S и объем V и допустим, что известен явный вид функциональной зависимости $U = U(S, V)$. Тогда дифференцирование $U(S, V)$ по S и V позволяет получить оставшиеся неизвестными два параметра – температуру и давление:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (20.2)$$

Говорят, что параметры S и V являются естественными переменными для энергии U . Уравнения (20.2) вкупе с зависимостью $U = U(S, V)$ могут использоваться вместо трех упомянутых выше уравнений.

Из (20.1) следует, что произведенная в адиабатических условиях ($dS = 0$) работа равна разности величин внутренней энергии системы до и после начала процесса. В этом отношении имеется полная аналогия с потенциальной энергией в механике – см. рис. 20.1, на котором показаны грузики, которые могут совершать работу за счет имеющейся у системы потенциальной энергии. Поэтому внутреннюю энергию U называют также адиабатическим потенциалом. U является также потенциалом и в отношении к полученная системой в изохорическом процессе ($dV = 0$) теплоты.

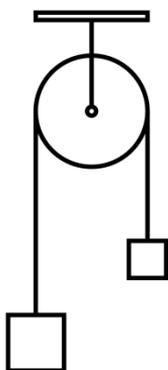


Рис. 20.1. Потенциальная энергия в механике

20.2. Энтальпия, свободная энергия Гельмгольца, потенциал Гиббса

Кроме внутренней энергии, есть еще другие потенциалы, для которых естественными переменными являются другие термодинамические параметры, и которые также определяют все термодинамические свойства системы. Их можно получить путем формальных преобразований основного уравнения (20.1). Если к его правой части добавить и вычесть Vdp , то получим:

$$dU = TdS - pdV - Vdp + Vdp = TdS - d(pV) + Vdp.$$

Отсюда

$$d(U + pV) = dH = TdS + Vdp, \quad (20.3)$$

где

$$H = U + pV \quad (20.4)$$

есть термодинамический потенциал, называемый энтальпией. Как видно из (20.3), естественные переменные для энтальпии – энтропия S и давление p .

Дифференцирование энтальпии $H = H(S, p)$ по S и p позволяет получить температуру и объем:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \quad (20.5)$$

А из (20.4) следует, что

$$U(S, p) = H(S, p) - p \left(\frac{\partial H(S, p)}{\partial p} \right)_S, \quad (20.6)$$

то есть внутренняя энергия тоже определяется из $H = H(S, p)$. Таким образом, знание функциональной зависимости $H = H(S, p)$ позволяет определить все пять термодинамических параметров.

Из (20.3) следует, что изменение энтальпии соответствует количеству тепла, получаемого (или выделяемого) системой при постоянном давлении. Значимость этого потенциала определяется как раз тем, что многие практически важные тепловые процессы происходят при постоянном атмосферном давлении. Другие названия энтальпии – тепловая функция, теплосодержание.

Теперь преобразуем основное уравнение термодинамики (20.1) добавлением и вычитанием к правой части SdT . Тогда аналогично предыдущему случаю получаем

$$dU = TdS - pdV + SdT - SdT = d(TS) - SdT - pdV.$$

Отсюда

$$d(U - TS) = dF = -SdT - pdV, \quad (20.7)$$

где

$$F = U - TS \quad (20.8)$$

есть новый термодинамический потенциал, который называют свободной энергией или потенциалом Гельмгольца. (Ранее о нем шла речь при описании статистического подхода в п. 19.6). Естественными переменными здесь являются температура и объем, т.е. $F = F(T, V)$. Из (20.7) следует, что энтропия и давление определяются из равенства

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (20.9)$$

Причем выражение для давления p здесь представляет собой уравнение состояния в явном виде. Внутренняя энергия из потенциала F определяется с использованием (20.8) и (20.9) как

$$U(T, V) = F(T, V) - T(\partial F(T, V) / \partial T)_V. \quad (20.10)$$

Это уравнение называется уравнением Гиббса-Гельмгольца. Таким образом, знание функциональной зависимости $F = F(T, V)$ также позволяет определить все термодинамические параметры.

Согласно второму началу термодинамики, полностью превратить внутреннюю энергию U в работу нельзя. Из (20.7) следует, что при изотермических процессах работа совершается системой как раз за счет свободной энергии F (с чем и связано ее название):

$$\delta A = pdV = -dF|_{T=const.}$$

Потенциал F называют еще изотермическим потенциалом.

Теперь к (20.7) добавим и отнимем Vdp . Получим, что

$$d(U - TS) = -SdT - pdV + Vdp - Vdp = -SdT - d(pV) + Vdp,$$

Отсюда

$$d(U - TS + pV) = dG = -SdT + Vdp, \quad (20.11)$$

где

$$G = U - TS + pV = H - TS = F + pV \quad (20.12)$$

есть еще один потенциал. Он называется потенциалом Гиббса. Его естественными переменными являются температура и давление, т.е. $G = G(T, p)$. Согласно (20.11) энтропия и объем находятся из

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad (20.13)$$

причем выражение для объема здесь также представляет собой уравнение состояния.

Термодинамический потенциал Гиббса и энтальпия связаны друг с другом уравнением, получаемым из соотношений (20.11) и (20.12):

$$H(T, p) = G(T, p) - T(\partial G(T, p) / \partial T)_p. \quad (20.14)$$

Это еще одно уравнение Гиббса–Гельмгольца.

Формула (20.14) может быть переписана еще в следующем удобном для ряда применений виде:

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p \quad (20.15)$$

В таблице 20.1 дана сводка определений всех четырех термодинамических потенциалов (характеристических функций), с указанием их естественных переменных и полных дифференциалов. Полезным является также представление соотношения между потенциалами, показанное на рис. 20.2.

Табл. 20.1.

Внутренняя энергия	$U(S, V)$	$dU = TdS - pdV$
Энтальпия	$H(S, p) = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$
Свободная энергия (потенциал Гельмгольца)	$F(T, V) = U - TS$	$dF = -SdT - pdV$
Потенциал Гиббса	$G(T, p) = U - TS + pV$	$dG = -SdT + Vdp$

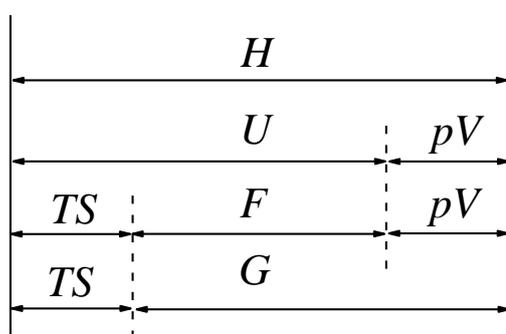


Рис. 20.2. Схематическое представление соотношения между термодинамическими потенциалами.

20.3. Условия термодинамической устойчивости

Термодинамическая система является неустойчивой, если она способна к необратимому переходу в другое состояние. Простым рассмотренным выше примером является система, для которой осуществляется процесс Гей-Люссака (см. п. 18.6). Широко распространенными на практике случаями неустойчивости являются пересыщенный пар, перегретая или переохлажденная жидкость, в которых небольшие флуктуации температуры, плотности или давления приведут к необратимому переходу в другое состояние – см. об этом подробнее пойдет речь ниже в главах 23-25.

Законы термодинамики позволяют получить формальные критерии того, находится ли система в устойчивом состоянии или нет. Эти критерии в самом общем виде могут быть получены из интегральной формы второго начала термодинамики (18.9):

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \delta Q / T. \quad (20.16)$$

Рассмотрим отдельно случаи систем, находящихся в адиабатических и изотермических условиях.

Для адиабатической системы $\delta Q = 0$ и поэтому из (20.16) следует, что

$$S_2 \geq S_1,$$

где знак равенства относится к обратимым процессам. Таким образом, для изолированной системы устойчивым состоянием является состояние с максимальной энтропией.

Для упомянутого процесса Гей-Люссака расширения газа в пустоту (см. рис. 18.7) изменение энтропии согласно (18.15) равно $\nu R \ln(V_2/V_1) > 0$. Очевидно, что новое состояние является устойчивым, и газ уже не может самопроизвольно опять собраться в прежнем отсеке объема.

Другой пример такого типа был рассмотрен в п. 19.1, где говорилось о сосуде с газом, разделенном подвижной перегородкой (поршнем). При одинаковом числе частиц в обеих частях сосуда, положение перегородки посередине соответствует максимуму энтропии.

Перейдем теперь к системам в изотермических условиях – то есть пусть система помещена в термостат с постоянной температурой T . Неравенство (20.16) здесь принимает вид

$$S_2 - S_1 \geq Q / T,$$

где Q – полученное системой тепло. Из первого начала термодинамики:

$$Q = U_2 - U_1 + A,$$

так что

$$S_2 - S_1 \geq (U_2 - U_1 + A) / T.$$

Отсюда

$$U_2 - TS_2 - U_1 + TS_1 + A \leq 0,$$

или

$$F_2 - F_1 + A \leq 0. \quad (20.17)$$

При постоянном объеме работа внешних сил $A = \int p dV = 0$, и данное неравенство принимает вид:

$$\Delta F = F_2 - F_1 \leq 0.$$

Таким образом, все самопроизвольные процессы в системе с постоянной температурой и объемом могут идти только в сторону уменьшения свободной энергии F . По достижении этой энергии минимума они прекращаются.

Когда поддерживается постоянным внешнее давление p_0 , то работа внешних сил при изменении объема от V_1 до V_2 есть

$$A = \int p dV = p_0(V_2 - V_1),$$

и тогда из (20.17) следует, что

$$F_2 + p_0V_2 - F_1 - p_0V_1 \leq 0 \quad (20.18)$$

или

$$\Delta G = G_2 - G_1 \leq 0.$$

То есть все самопроизвольные процессы в системе с постоянной температурой и давлением могут идти только в сторону уменьшения потенциала Гиббса G . Этот потенциал в конечном равновесном состоянии имеет минимум.

20.4. Примеры применения условий устойчивости

В качестве примеров применения полученных неравенств рассмотрим газ, находящийся в термостатированном сосуде с подвижными внутренними перегородками. Либо это сосуд постоянного объема с одной перегородкой (рис. 20.3) либо это сосуд с двумя перегородками в условиях постоянного внешнего давления p_0 (рис. 20.4). Перегородки во всех случаях должны занять некие равновесные положения, всякое отклонение от которого должно приводить к неравновесной ситуации.

Пусть на рис. 20.3 находящаяся в равновесном положении перегородка в результате малой флуктуации передвинется вправо, увеличив таким образом объем левой части сосуда на малую величину $\delta V'$. Так как общий объем постоянен, объем правой части при этом должен уменьшиться на эту же величину, $\delta V'' = -\delta V'$. Суммарная свободная энергия F при этом тогда изменится как

$$dF = dF' + dF'' = -p' \delta V' - p'' \delta V'' = (p'' - p') \delta V'$$

где p' и p'' – давления в левой и правой частях сосуда соответственно. В равновесии изменение F при малом отклонении от равновесия должно равняться нулю. Из-за произвольности $\delta V'$ тогда сразу получаем условие устойчивости положения перегородки в виде равенства давлений слева и справа, $p'' = p'$.

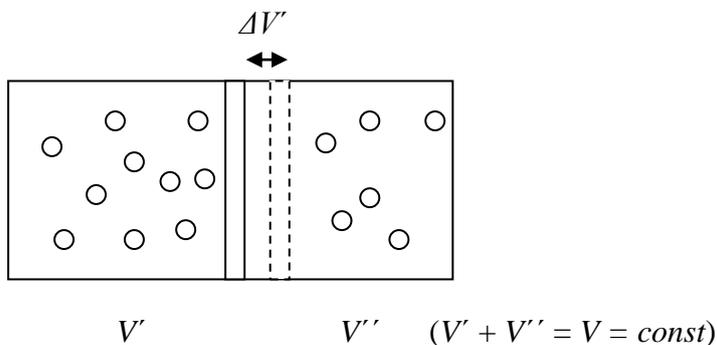


Рис. 20.3. Отклонение от равновесия при постоянных температуре и объеме.

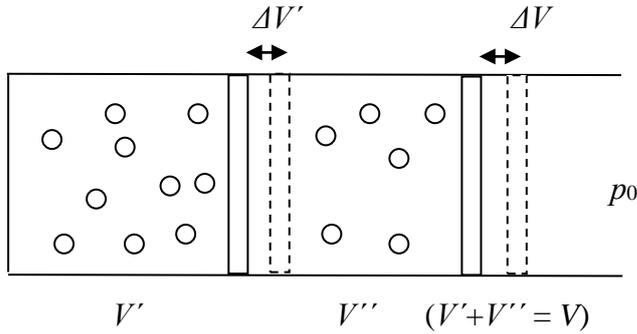


Рис. 20.4. Отклонение от равновесия при постоянных температуре и давлении.

Теперь пусть на рис. 20.4 вблизи равновесных положений подвижных перегородок произойдут две независимые малые флуктуации, из-за которых объем левой части увеличится на малую величину $\delta V'$, а общий объем – на малую величину δV . Общее изменение потенциала Гиббса системы представим как

$$dG = dF + d(p_0V) = dF' + dF'' + d(p_0V) = -p'\delta V' - p''(\delta V - \delta V') + p_0\delta V = (p'' - p')\delta V' + (p_0 - p'')\delta V$$

В равновесии в условиях постоянных температуры и давления потенциал Гиббса должен достигать своего минимума. Из произвольности и независимости малых флуктуаций $\delta V'$ и δV тогда сразу получаем, что равновесие достигается при равенстве всех давлений в системе, $p' = p'' = p_0$.

20.5. Наибольшая возможная работа

В показанных на рис. 20.3 и 20.4 опытах движение перегородок приводит к появлению работы. Теперь будем считать, что изображенные там системы существенно выведены из равновесия, с изменением объемов $\Delta V'$ и ΔV , которые не являются малыми. Тогда перемещение перегородок приведет к появлению значимой полезной работы.

В случае постоянного объема всей системы в формуле (20.17) при перемещении перегородки (см. 20.3) работа A относится только к работе внутренней перегородки. То есть

$$A_{\text{внутр}} \leq -\Delta F. \quad (20.19)$$

При перемещении в равновесие $\Delta F \leq 0$, то есть в правой части здесь стоит положительная величина, с максимальным значением $-\Delta F$. Таким образом, свободная энергия Гельмгольца определяет возможную полезную работу системы, находящейся при постоянной температуре и объеме. В этом качестве данный термодинамический потенциал F играет роль, аналогичную потенциальной энергии в механике. Причем максимальная работа достигается при обратимом перемещении. После достижения

равновесия перегородка передвигаться не сможет (за исключением малых флуктуаций относительно положения равновесия), то есть приход в равновесное состояние приводит к исчезновению возможной работы.

Для работы внутренних перегородок при их значительном перемещении в случае постоянного внешнего давления (рис. 20.4) необходимо из общей работы вычесть работу внешних сил. Тогда с использованием (20.17) получаем неравенство:

$$A_{\text{внутр}} = A - p_0 \Delta V \leq -\Delta F - p_0 \Delta V = -\Delta G. \quad (20.20)$$

При перемещении в равновесие в правой части здесь опять стоит положительная величина, с максимальным значением $-\Delta G$. Таким образом, потенциал Гиббса определяет возможную работу в условиях постоянных температуры и давления. Здесь также этот потенциал играет роль, аналогичную потенциальной энергии в механике. И опять максимальная работа достигается в обратимом процессе, а в равновесии полезная работа системы становится невозможной.

Для систем с постоянным объемом или под постоянным давлением движение внутренних перегородок является лишь одним из возможных способов получения полезной работы. Полезную работу можно получать также путем преобразования внутренней энергии в электрическую. На этом принципе основано получение энергии в электрохимических ячейках. При этом уравнения (20.19) и (20.20) остаются справедливыми и используются на практике для описания работы этих важных устройств.

Полученные результаты можно сформулировать в несколько обобщенном виде следующим образом. Процессы перехода к равновесию можно использовать для извлечения полезной работы, при этом наибольшая работа получается в обратимых процессах, а после достижения равновесия полезная работа уже невозможна. Это принцип является еще одним альтернативным изложением второго начала термодинамики – из него можно вывести все остальные формулировки.

20.6. Химический потенциал

При фазовых переходах или при протекании химических реакций в замкнутой системе в равновесии между собой могут находиться несколько компонентов системы. В случае фазовых переходов это одни и те же молекулы в разных фазах вещества (например, жидкой и газообразной), в случае химической реакции это претерпевающие химическое превращение разные молекулы разных веществ. В каждом компоненте системы при этом происходит изменение числа частиц. Из-за этого изменения внутренняя энергия компонентов будет также изменяться. При бесконечно малом изменении числа молей в некотором компоненте на величину dv изменение внутренней энергии этого компонента должно быть пропорционально dv , что в дифференциальной записи первого начала термодинамики для этого компонента отражается появлением соответствующего члена:

$$dU = TdS - pdV + \mu dv, \quad (20.21)$$

где введен коэффициент пропорциональности μ . Этот коэффициент называется химическим потенциалом данного компонента.

Повторение описанных в пп. 20.1 и 20.2 преобразований переменных S, T, p, V дает для других термодинамических потенциалов аналогичные равенства:

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp + \mu dv, \\ dF &= -SdT - pdV + \mu dv \\ dG &= -SdT + Vdp + \mu dv. \end{aligned} \quad (20.22)$$

Отсюда

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial v} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial v} \right)_{T,p}. \quad (20.23)$$

Рассмотрим однокомпонентную однородную систему, с количеством молей v_0 и с потенциалами $U_0(S_0, V_0)$, $H_0(S, p_0)$, $F_0(T_0, V_0)$ и $G_0(T_0, p_0)$. Проведем с ней следующий мысленный эксперимент, который назовем масштабированием. Добавим к ней совершенно аналогичную систему или часть такой системы (или отнимем от нее ее часть) так, чтобы изменилось только количество молей. Например, удвоим или утроим систему, возьмем половину или треть ее и т.п. – см. рис. 20.5. Пусть в новой системе количество молей стало равным v . Для нее все термодинамические потенциалы в силу их свойства экстенсивности изменятся пропорционально отношению v/v_0 . Так как объем и энтропия тоже являются экстенсивными величинами, они изменятся также пропорционально этому отношению: новые их величины выражаются через прежние согласно соотношениям $V = v/v_0 \cdot V_0$, $S = v/v_0 \cdot S_0$. Интенсивные параметры температуры и давления при этом разумеется не меняются.

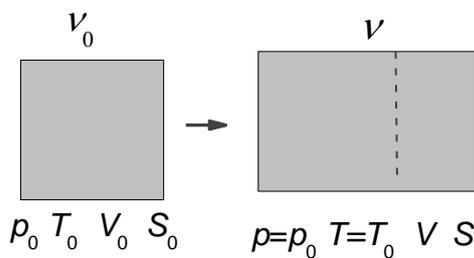


Рис. 20.5. Масштабирование термодинамической системы.

Для внутренней энергии новой системы как функции ее естественных переменных S, V , а также и числа молей v имеем:

$$U(S, V, v) = v/v_0 \cdot U_0(S_0, V_0) = v/v_0 \cdot U_0(v_0/v \cdot S, v_0/v \cdot V).$$

Здесь получаем сложную функцию v . Аналогично сложные функции v будут получены для энтальпии и свободной энергии Гельмгольца. И только для потенциала Гиббса зависимость от v будет простой линейной функцией:

$$G(p, T) = v/v_0 \cdot G_0(p_0, T_0) = v/v_0 \cdot G_0(p, T).$$

Причиной этого является то, что давление и температура – естественные переменные потенциала Гиббса – являются интенсивными параметрами.

Из (20.23) тогда следует, что химический потенциал равен потенциалу Гиббса в расчете на один моль

$$\mu(p, T) = \frac{G_0(p, T)}{\nu_0} = \frac{G(p, T)}{\nu}.$$

И тогда

$$G(p, T) = \nu\mu(p, T). \quad (20.24)$$

Если рассматривать многокомпонентную систему, выражения (20.22) для разных компонентов суммируются, например:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dv_i. \quad (20.25)$$

Теперь химический потенциал i -го компонента смеси определяется как

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \nu_i} \right)_{T, p, \nu_{j \neq i}}. \quad (20.26)$$

Заметим, что из соотношений (20.23), записанных для одного моля вещества следует, что

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -\tilde{S}, \quad (20.27)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \tilde{V}, \quad (20.28)$$

где \tilde{S} и \tilde{V} есть соответственно молярные энтропия и объем.

20.7. Условия фазового и химического равновесия

Полученные выше условия термодинамической устойчивости позволяют определить условия равновесия при фазовом переходе и при обратимых химических реакциях. Будем в качестве примера рассматривать фазовый переход в двухфазной системе жидкость-газ в условиях постоянных температуры и давления – см. рис. 20.6. Как мы знаем (см. п. 20.3), в этом случае в равновесии достигается минимум потенциала Гиббса.

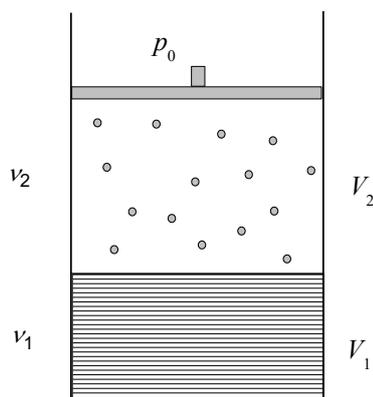


Рис. 20.6. Переход жидкость-газ в условиях постоянных температуры и давления.

Как показано выше в п. 20.4, при равновесии давления в жидкости и газе в условиях постоянных температуры и внешнего давления должны быть одинаковы, $p_1 = p_2 = p_0$ (поверхность раздела жидкость-газ играет роль внутренней перегородки на рис. 20.4). Пусть из жидкости в газ (или обратно) перейдет малое количество δv_1 молекул, в газе при этом число молекул изменится на величину δv_2 . Так как общее количество молекул при этом не меняется, то должно быть $\delta v_1 = -\delta v_2$. Тогда изменение потенциала Гиббса системы в соответствии с (20.25) есть

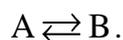
$$dG = \mu_1(p, T)\delta v_1 + \mu_2(p, T)\delta v_2 = (\mu_1(p, T) - \mu_2(p, T))\delta v_1.$$

Из произвольности малых флуктуаций числа молекул для достижения минимума G тогда сразу получаем, что равновесие имеет место при равенстве химических потенциалов:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (20.29)$$

Данное условие и определяет равновесие при фазовом переходе – оно связывает давление и температуру при этом переходе.

Такое же рассмотрение применимо и для химического равновесия в обратимой реакции взаимного превращения веществ А и В:



Вместо (20.29) здесь аналогично получаем:

$$\mu_A(p, T) = \mu_B(p, T). \quad (20.30)$$

Глава 21. Некоторые методы и следствия термодинамики

21.1. Соотношения Максвелла

Обратимся к дифференциальной форме первого начала термодинамики для внутренней энергии (20.1),

$$dU(S,V) = TdS - pdV.$$

Величина $dU(S,V)$ согласно этому выражению является полным дифференциалом от переменных S и V . С другой стороны, для полного дифференциала функции нескольких переменных

$$df(x,y) = \frac{\partial f(x,y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} dy$$

имеет место равенство соответствующих частных производных:

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

Эти равенства должны быть справедливы и для дифференциала внутренней энергии. То есть должно иметь место соотношение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad \left[= \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right] \quad (21.1)$$

Аналогичные соотношения получаем и для других потенциалов:

$$dH = TdS + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad \left[= \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \right] \quad (21.2)$$

$$dF = -SdT - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \left[= - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right] \quad (21.3)$$

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \left[= \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right] \quad (21.4)$$

Соотношения между частными производными вида (21.1) – (21.4) для величин T , p , S , V называются соотношениями взаимности, или соотношениями Максвелла. С помощью этих соотношений можно получать полезные формулы, определяющие связь между различными термодинамическими функциями или параметрами.

21.2. Зависимость внутренней энергии от объема

В качестве важного примера применения соотношений Максвелла рассмотрим изменение внутренней энергии в обратимом изотермическом процессе. Из первого начала термодинамики имеем

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

С использованием соотношения Максвелла (21.3) отсюда получаем, что изменение внутренней энергии в изотермическом процессе определяется уравнением:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (21.5)$$

То есть это изменение можно найти, зная уравнение состояния.

При известной теплоемкости при постоянном объеме, $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_V$, соотношение (21.5) позволяет найти внутреннюю энергию как функцию объема и температуры:

$$dU(T, V) = c_V dT + \left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right) dV. \quad (21.6)$$

Это так называемое калорическое уравнение состояния. Именно о нем шла речь в самом начале п. 20.1, где говорилось о возможности нахождения внутренней энергии из эксперимента.

Зависимость c_V от объема также можно найти, используя (21.5):

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right)\right)_V = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

Заметим, что, из соотношения (15.18) для теплоемкостей c_p и c_V

$$c_p = c_V + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

используя (21.5), их разности можно придать вид:

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

Для идеального газа уравнение состояния имеет вид $pV = \nu RT$ и

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \text{ а } c_p - c_V = R.$$

(Теплоемкости c_p и c_v молярные.) Таким образом, воспроизвелось соотношение Майера для идеального газа (15.19).

21.3. Метод циклов

Теоретическое рассмотрение бесконечно малого цикла, для которого разница между температурами нагревателя и охладителя берется бесконечно малой, позволяет получить весьма полезные термодинамические соотношения для произвольного рабочего тела. Такой подход называется методом циклов.

Покажем, как этим методом можно получить зависимость внутренней энергии от функции температуры и объема вида (21.5). Пусть температуры нагревателя и охладителя различаются на малую величину ΔT ($\Delta T = T_1 - T_2 \rightarrow 0$). Также для этой задачи будем считать, что м объемы V_1 и V_2 отличаются на малую величину $\Delta V = V_2 - V_1 \rightarrow 0$. Тогда все кривые на pV -диаграмме заменяются отрезками прямых, и цикл Карно (рис. 21.1) выглядит как параллелограмм 1234.

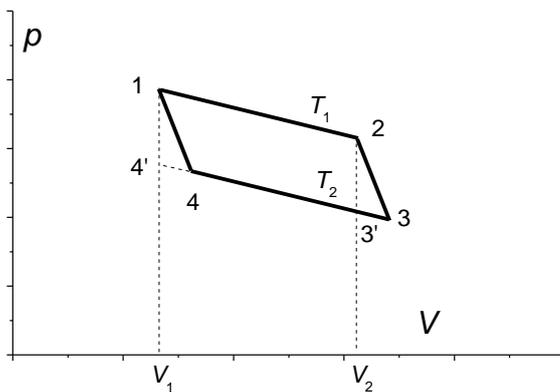


Рис. 21.1. Бесконечно малый цикл Карно.

Работу за весь цикл ввиду ее малости будем обозначать как δA , соответственно полученную от нагревателя при расширении 1→2 теплоту за δQ_1 . В соответствии с теоремой Карно для произвольного тела и формулами (16.1), (16.5) для цикла Карно

$$\delta A = \delta Q_1(1 - T_2/T_1) = \delta Q_1 \Delta T/T. \quad (21.7)$$

(Температура T_1 в знаменателе заменена на температуру $T \cong T_1 \cong T_2$). Полученная теплота при постоянной температуре $T = T_1$ согласно первому началу термодинамики есть

$$\delta Q_1 \approx \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V + p \Delta V.$$

Подставляя это в (12.7), получаем:

$$\delta A \approx \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{\Delta T \Delta V}{T}$$

С другой стороны, работа δA равна площади цикла, т.е. площади параллелограмма 1234. Видно, что его площадь равна площади другого параллелограмма – 123'4' – см. рис. 21.1. Тогда работа δA из этих геометрических соображений есть

$$\delta A = (p(T_1, V_1) - p(T_2, V_1)) \Delta V \approx \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T \Delta V$$

(ввиду малости ΔT разность давлений заменяется производной, умноженной на ΔT). Приравнивание двух полученных для δA выражений дает в итоге формулу для зависимости внутренней энергии от объема при постоянной температуре

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

которая совпадает с полученной выше из соотношений Максвелла формулой (21.5).

Видно, что для решения задач термодинамики могут использоваться разные подходы. Выбор того или иного метода определяется соображениями удобства.

21.4. Термодинамическая температура из теплового расширения

Термодинамическую температуру можно найти, не используя непосредственно тепловую машину – как это было сделано в п. 17.4, – а более удобными для практического применения способами. Здесь мы покажем, как сделать из объемного теплового расширения произвольного рабочего тела (реального газа, жидкости или твердого тела), опираясь на соотношения Максвелла.

Из соотношения (21.4)

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

следует, что

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

Отсюда получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln T}{\partial V} \right)_p = -\frac{1}{\left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_T}. \quad (21.8)$$

Для иллюстрации применения соотношения (21.8) рассмотрим случай, когда термометра рабочим телом является идеальный газ. Из уравнения состояния $pV = RT_{ид.газ}$ получим, что

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT_{\text{ид.газ}}}{p} = -V.$$

Тогда из (21.8) для калибруемого термометра получаем

$$\left(\frac{\partial \ln(T_{\text{термометр}})}{\partial V}\right)_p = \frac{1}{V}.$$

Отсюда

$$T_{\text{термометр}} = C(p)V = C(p)\frac{RT_{\text{ид.газ}}}{p} = A(p)T_{\text{ид.газ}},$$

где $C(p)$ и $A(p)$ – некоторые зависящие от давления p функции. Значение $A(p)$ определяется из дополнительного калибровочного условия, что разность температур между двумя реперными точками должна равняться определенной величине (100 К для замерзания и кипения воды при атмосферном давлении), отсюда получится, что $A(1 \text{ атм}) = 1$. То есть температура $T_{\text{термометр}}$ совпадает с температурой, определенной для идеального газа как $T_{\text{ид.газ}}$.

Таким образом, с помощью формулы (21.8) можно провести калибровку показаний термометра из теплового расширения рабочего тела при постоянном давлении. Для этого потребуется только измерение давления p манометром и теплоты Q калориметром. Неизменность температуры легко контролировать любым некалиброванным термометром.

Глава 22. Законы и термодинамика излучения.

Электромагнитное излучение. Фотонный газ, черное излучение. Плотность и поток энергии излучения, излучательная способность поверхности. Термодинамика излучения, закон Кирхгофа. Давление газа фотонов. Закон Стефана-Больцмана. Спектральная плотность энергии излучения, формула Планка. Постоянная Стефана-Больцмана

Глава 22. Законы и термодинамика излучения

22.1. Электромагнитное излучение

Помимо молекул, в окружающем нас мире присутствует также излучение, которое представляет собой электромагнитные волны. Излучение испускают молекулы и атомы вещества при переходах между своими электронными, колебательными и вращательными уровнями – см. рис. 22.1. Из-за дискретности уровней излучение имеет квантованный характер. Величина кванта света равна $h\nu$, где h – постоянная Планка, ν – частота колебаний в волне. Частота колебаний ν связана с длиной волны излучения λ как

$$\nu = c/\lambda,$$

где c – скорость света.

Излучение испускают абсолютно все вещества. Видимое излучение или просто свет – излучение в спектральном диапазоне длин волн примерно от 380 до 760 нм, его испускают тела при нагревании до температур порядка нескольких тысяч градусов. Оно обусловлено переходами между электронными уровнями в атомах и молекулах. Невидимое ультрафиолетовое (УФ) излучение имеет длину волны меньше 380 нм, оно соответствует еще большим температурам, его источником также служат электронные переходы. При обычных температурах тела испускают излучение в невидимом инфракрасном (ИК) диапазоне, с длиной волны более ~ 700 нм, это излучение обусловлено переходами между колебательными и вращательными уровнями молекул. Излучение с длиной волны более 1 мм вызвано коллективными колебаниями и вращениями молекул, изгибными колебаниями длинных молекул и т.п.

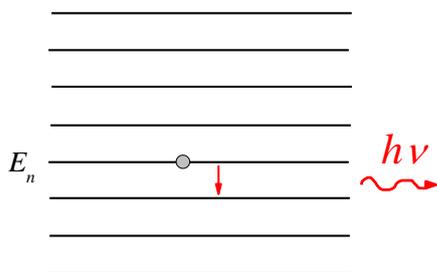


Рис. 22.1. Квантованные уровни энергии и испускание излучения при переходе между ними.

Восприятие видимого излучения с разной длиной волны человеческим глазом осуществляется как появление разных цветов – см. табл. 22.1.

Таблица 22.1. Соответствие между длинами волн видимого излучения и воспринимаемого глазом цвета.

Цвет	Диапазон <u>длин волн</u> , нм
<u>Красный</u>	620—760
<u>Оранжевый</u>	590—620
<u>Жёлтый</u>	560—590
<u>Зелёный</u>	500—560
<u>Голубой</u>	480—500
<u>Синий</u>	450—480
<u>Фиолетовый</u>	380—450

22.2. Газ фотонов, черное излучение

Излучение имеет двойственную природу: его можно трактовать также как поток частиц – фотонов. Для изучения свойств излучения на основе законов термодинамики его можно рассматривать, по аналогии с газом в замкнутом сосуде, в замкнутой полости с находящимися при постоянной температуре излучающими стенками – см. рис. 22.2. Для создания равновесных условий полость должна быть изготовлена из массивного материала, чтобы излучение наружу не проходило. Материал полости при этом служит термостатом. Отличием от газа молекул является однако то, что фотоны могут рождаться и исчезать, – соответственно излучаться стенками полости и поглощаться ими. Поэтому число фотонов зависит от температуры и объема. Однако при этом из-за линейности уравнений электродинамики взаимодействие между фотонами можно считать полностью отсутствующим, что соответствует модели идеального газа.

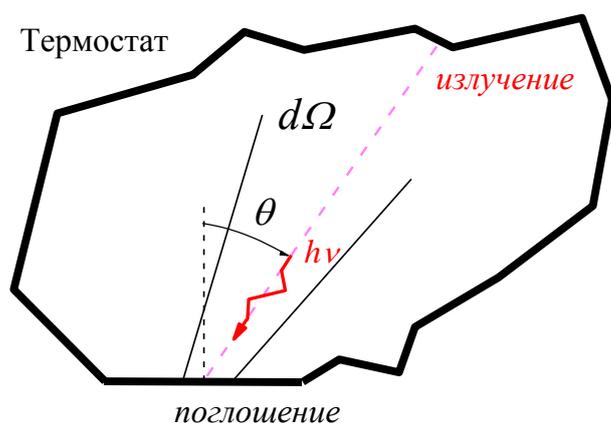


Рис. 22.2. Замкнутая полость с излучающими стенками, находящимися при температуре T .

Такое равновесное излучение в полости называется черным излучением. Экспериментально его можно наблюдать через малое отверстие в полости, как это показано на рис. 22.3. Здесь внешний датчик измеряет интенсивность только выходящего из полости излучения. Любой падающий извне луч света после многократного отражения от стенок практически полностью поглощается, а внутри полости доля энергии этого внешнего излучения в связи с малостью отверстия намного меньше, чем доля излучения самих стенок – то есть в таком опыте действительно наблюдается только излучение в самой полости. Причем при комнатной температуре цвет отверстия действительно оказывается черным.

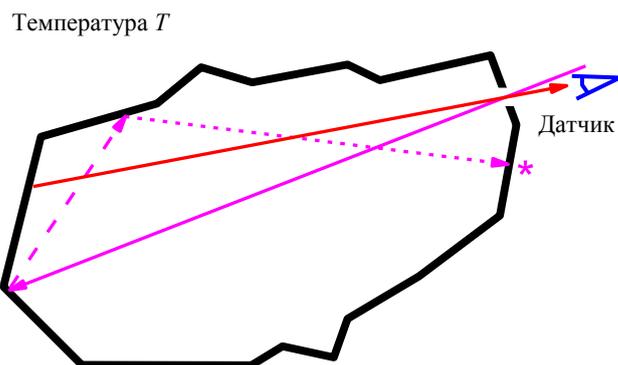


Рис. 22.3. Наблюдение излучения стенок полости через малое отверстие в ней.

22.3. Плотность и поток энергии излучения, излучательная способность поверхности

Основным измеряемым параметром излучения является поток лучистой энергии. В замкнутой полости во всех ее точках в равновесных условиях устанавливается стационарная плотность энергии черного излучения $u(T)$, которая, как будет видно из нижеследующего, одинакова во всех точках. Ранее при рассмотрении молекулярных потоков была получена формула (3.2) для величины дифференциального потока молекул:

$$dJ(\mathbf{v}) = v dW(\mathbf{v}) n \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi}.$$

Для дифференциального потока энергии излучения имеет место аналогичная формула, в которой вместо плотности n надо подставить плотность энергии $u(t)$ и в которой надо избавиться от распределения по скоростям, заменив $v dW(\mathbf{v})$ скоростью света c и аргумент левой части формулы на телесный угол Ω . То есть под углом θ к нормали к поверхности – см. рис. 22.2 – в элементе телесного угла $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ (по углу φ сферической системы координат, так как от него ничего не зависит, здесь проведено интегрирование) на единицу площади в единицу времени падает энергия

$$dI(\Omega) = cu(T) \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} = cu(T) \cos \theta \frac{1}{2} \sin \theta d\theta,$$

где c – скорость света. Для полного потока энергии во всех направлениях на поверхность (эти направления ограничены углами $\theta \leq \pi/2$) тогда имеем:

$$I_0(T) = cu(T) \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{c}{4} u(T) \quad (22.1)$$

Отметим аналогию этой формулы с формулой (3.4) $J = \frac{1}{4} n\bar{v}$ для потока молекул идеального газа на поверхность сосуда (или некоторую плоскость внутри нее).

Из (22.1) следует одинаковое значение плотности энергии $u(T)$ для разных точек полости – так как эта формула справедлива и для любой воображаемой плоскости внутри сосуда.

Удобно рассматривать случай отсутствия отражения света от стенок, когда есть только два процесса – поглощение и излучение. Это так называемый случай излучения абсолютно черного тела. Введем излучательную способность поверхности стенок $E_0(T)$ при температуре T как величину полной энергии, излучаемой во все стороны в полость в единицу времени с единицы площади. Другими словами, $E_0(T)$ является потоком излучаемой с поверхности энергии. В равновесии этот поток и падающий поток I_0 должны быть равны:

$$E_0(T) = I_0(T) = \frac{c}{4} u(T),$$

что связывает излучательную способность стенок E_0 и плотность энергии излучения $u(T)$ внутри полости.

Заметим, что полная энергия фотонного газа в полости объемом V есть

$$U(T, V) = u(T)V \quad (22.2)$$

Световое излучение характеризуется не только плотностью энергии, но также и своим спектральным составом. Плотность распределения энергии в зависимости от частоты излучения ν описывается некоторой функцией $\rho(\nu, T)$, имеющей смысл «парциальной» плотности энергии излучения в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$. Плотность энергии излучения $u(T)$ является тогда полной (интегральной) плотностью:

$$u(T) = \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) d\nu \quad (22.3)$$

Тогда и для потока энергии тоже необходимо выделять парциальную его составляющую:

$$i_0(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T) \quad (22.4)$$

Если ввести также парциальную излучательную способность поверхности стенок $e_0(\nu, T)$ как энергию, излучаемую во все стороны в единицу времени с единицы площади при температуре поверхности T и в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$, то для нее можно написать аналогичное (22.1) соотношение:

$$e_0(\nu, T) = i_0(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T).$$

22.4. Термодинамика излучения, закон Кирхгофа

Если материал стенок полости не только поглощает излучение, но и отражает его, то есть материал не является абсолютно черным, то тогда условие баланса падающей и излучаемой энергии выглядит как

$$e'_0(\nu, T) = \alpha(\nu, T) i'_0(\nu, T), \quad (22.5)$$

где $\alpha(\nu, T) \leq 1$ есть безразмерный коэффициент поглощения, а $e'_0(\nu, T)$ есть излучательная способность стенок в этом случае, $i'_0(\nu, T)$ есть падающий поток. Для абсолютно черного тела $\alpha(\nu, T) = 1$. Однако поток падающей энергии в условиях равновесия должен определяться также соотношением (22.4), то есть должно быть $i'_0(\nu, T) = i_0(\nu, T)$. Тогда получаем:

$$\frac{e'_0(\nu, T)}{\alpha(\nu, T)} = i_0(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T) \quad (22.6)$$

То есть отношение излучательной способности $e'_0(\nu, T)$ тела к его поглощательной способности $\alpha(\nu, T)$ для всех тел из любого материала одинаково при данной температуре. Это утверждение называется законом излучения Кирхгофа.

Этот закон означает также, что для любого абсолютно черного тела (для него $\alpha(\nu, T) = 1$) спектральная плотность энергии излучения $\rho(\nu, T)$ должна иметь универсальный вид, независимо от конкретного материала стенок.

Зависимость от частоты ν как $e'_0(\nu, T)$ так и $\alpha(\nu, T)$ для реальных тел имеет пилообразный вид, как это показано на рис. 22.4. Причина этого в том, что структура энергетических уровней (см. рис. 22.1) у всех тел разная. Зависимость $e'_0(\nu, T)$ от частоты ν называется спектром излучения данного тела, зависимость $\alpha(\nu, T)$ от частоты ν называется спектром его поглощения. Но отношение $e'_0(\nu, T)$ к $\alpha(\nu, T)$, как это следует из формулы (22.6), является плавной функцией, которая описывает универсальную спектральную плотность $\rho(\nu, T)$.

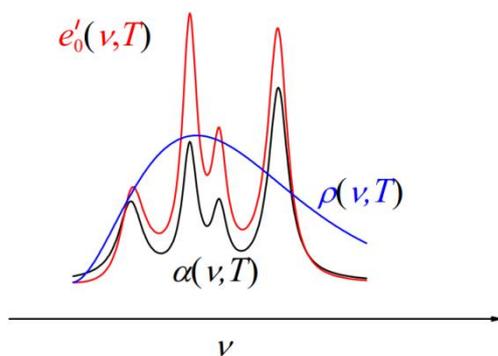


Рис. 22.4. Пример реального спектра поглощения $\alpha(\nu, T)$ и его излучательной способности $e'_0(\nu, T)$. Обе зависимости имеют «пилообразный» вид, однако их отношение $\rho(\nu, T)$ является гладкой функцией, которая соответствует излучению абсолютно черного тела.

Воспринимаемый глазом цвет любого объекта (тела) обусловлен спектральным составом отраженного света. Отражение при разных частотах ν определяется функцией $1 - \alpha(\nu, T)$. Если эта функция ν имеет один четко выраженный максимум, цвет будет таким, как показано на таблице 22.1. Если таких максимумов несколько, произойдет смешение разных цветов, и цвет может стать самым разным, вплоть до белого.

22.5. Давление фотонного газа

Падающее на стенки полости излучение оказывает на них давление, так как фотоны обладают импульсом, который исчезает при поглощении (или меняет свой знак при отражении). Так как процессы поглощения и излучения фотонов можно объединить в один эффективный процесс, аналогичный удару и отражению молекулы в газе, для газа фотонов будут иметь место аналогичные полученные в п. 3.3 для газа молекул соотношения. Выражение (3.13) для давления идеального газа $p = mn\overline{v_z^2}$ можно представить в виде

$$p = mn\overline{v_z^2} = n\overline{P_z v_z} = n\overline{Pv \cos^2 \theta},$$

где P_z – проекция импульса фотона P на ось, перпендикулярную стенке. С учетом того, что импульс фотона

$$P = \varepsilon/c, \tag{22.7}$$

где ε – энергия, c – скорость света, а скорость фотона равна c , получаем аналогичное (3.14) выражение для светового давления:

$$p = n\overline{\varepsilon \cos^2 \theta} = \frac{1}{3} n\overline{\varepsilon} = \frac{1}{3} u(T). \tag{22.8}$$

Таким образом, равновесное излучение в полости действительно можно рассматривать как термодинамическую систему, обладающую температурой, объемом и давлением.

22.6. Закон Стефана-Больцмана

Функцию $u(T)$ можно найти из законов термодинамики. Для этого используется соотношение (21.5):

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

Подстановка в него внутренней энергии (22.2) и давления (22.8) приводит к обыкновенному дифференциальному уравнению первого порядка относительно $u(T)$:

$$u(T) = T \frac{1}{3} \frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3} u(T).$$

Отсюда

$$\frac{du(T)}{u(T)} = 4 \frac{dT}{T}.$$

После интегрирования имеем

$$u(T) = aT^4, \quad (22.9)$$

где a – так называемая радиационная постоянная. Тогда

$$p = \frac{a}{3} T^4$$

(уравнение состояния фотонного газа).

С учетом (22.1) для потока энергии излучения $I_0(T)$ (и соответственно излучательной способности поверхности $E_0(T)$) имеем

$$I_0(T) = E_0(T) = \frac{ca}{4} T^4 = \sigma T^4, \quad (22.10)$$

где величина σ называется постоянной Стефана–Больцмана, а само уравнение называется законом Стефана–Больцмана.

Из закона Кирхгофа следует, что σ не зависит от природы материала, то есть является универсальной константой (как и радиационная постоянная a). Постоянная Стефана–Больцмана σ может быть определена экспериментально, либо рассчитана из принципов квантовой статистики – как это показано ниже.

Упражнение для самостоятельной работы

Показать, что для фотонного газа

$$S = \frac{4a}{3} VT^3, \quad U(S, V) = \frac{1}{(aV)^{1/3}} \left(\frac{3S}{4}\right)^{4/3}, \quad H(S, p) = \left(\frac{3p}{a}\right)^{1/4} S, \quad F(T, V) = -\frac{1}{3} aVT^4, \quad G(T, p) = 0.$$

$$c_V = 4aVT^3, \quad c_p = \infty.$$

Для адиабатического процесса показать, что $VT^3 = const$, $pV^{4/3} = const$.

22.7. Спектральная плотность энергии излучения, формула Планка

Как показано выше, из закона Кирхгофа следует, что для любого абсолютно черного тела спектральная плотность энергии излучения $\rho(\nu, T)$ должна иметь универсальный вид, независящий от конкретного материала стенок. Этот вид

определяется законами квантовой механики и может быть получен с использованием представлений о квантовом характере излучения, подробно этот вопрос рассматривается в курсе статистической физики. Здесь мы ограничимся несколько упрощенной моделью, которая тем не менее правильно описывает суть явления и приводит к точному результату более строгой теории.

Как говорилось выше, свет излучается при переходе между дискретными уровнями, как это показано на рис. 22.1. Энергии уровней, с которых происходит излучение, меняются квантовым образом. В случае гармонического осциллятора энергии определяются формулой типа (6.9) :

$$E_n = h\nu(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

Переходы могут происходить только между соседними уровнями, энергия излучаемого кванта света равна $h\nu$. При вычислении энергии излучения существенными становятся только разницы $E_n - E_0 = h\nu n$, то есть энергии можно отсчитывать от нулевого уровня. Вероятность W_n излучения с уровня n определяется тогда законом Больцмана (19.18):

$$W_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{h\nu n}{kT}\right).$$

Статистическая сумма Z здесь есть сумма бесконечной убывающей геометрической прогрессии:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu n}{kT}\right) = \frac{1}{\left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right)}.$$

Для средней энергии кванта света с данной частотой ν по формуле (5.8) получается выражение

$$\bar{\varepsilon}_{h\nu}(\nu, T) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{h\nu} = \frac{h\nu}{\left(\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1\right)}.$$

Световая волна распространяется во всех направлениях и имеет 2 независимые перпендикулярные поляризации. Направление распространения волны характеризуется волновым вектором \mathbf{k} , абсолютная величина которого равна $1/\lambda$, где λ - длина волны; $\lambda = c/\nu$. Абсолютно черное тело излучает свет в непрерывном спектре частот ν . Из уравнений электродинамики следует, что в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ число колебаний в единице объема есть

$$d\Gamma = 2 \cdot 4\pi k^2 dk = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3}.$$

(Здесь есть аналогия с элементом объема в пространстве скоростей вида $4\pi v^2 dv$, множитель 2 учитывает две поляризации.) Тогда в итоге получаем:

$$\rho(\nu, T)d\nu = \bar{\varepsilon}_{h\nu}(\nu, T)d\Gamma = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu. \quad (22.11)$$

Эта формула называется формулой Планка.

Отметим, что без учета квантовых эффектов (когда формально в (22.11) $h \rightarrow 0$) интеграл (22.3) для полной плотности излучения $u(T)$ расходится; эта расходимость в ранних теориях получила название «ультрафиолетовой катастрофы».

Функция (22.11) имеет максимум при частоте ν_m , определяемой из условия $h\nu_m = 2.822 kT$ (закон смещения Вина). При повышении температуры максимум плотности $\rho(\nu, T)$ согласно этому условию смещается в область больших частот. Если формулу Планка записать как функцию длины волны света, то тогда максимум спектральной плотности будет определяться из соотношения $\lambda_m T \approx 3000$ мкм·К. При комнатной температуре ($T = 300$ К) получим, что $\lambda_m \approx 10$ мкм, что соответствует инфракрасному диапазону излучения.

22.8. Постоянная Стефана-Больцмана

Из (22.3) и (22.11) получаем:

$$u(T) = \int_0^\infty \rho(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{8\pi(kT)^4}{c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} T^4 \quad (22.12).$$

Здесь использовано численное значение так называемого интеграла Бозе-Эйнштейна

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Коэффициент пропорциональности в (22.12) перед T^4 есть не что иное как радиационная постоянная a (см. 22.9)). Тогда для постоянной Стефана-Больцмана σ имеем:

$$\sigma = \frac{ca}{4} = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5,67 \cdot 10^{-5} \text{ г/с}^3 \text{К}^4 \quad (= 5,67 \cdot 10^{-12} \text{ Вт/см}^2 \text{К}^4). \quad (22.13)$$

Закон Стефана–Больцмана может быть применен не только для равновесного излучения в полости (полость понадобилась здесь только для применения законов термодинамики), но и к находящимся при постоянной температуре любым излучающим поверхностям. Из формул (22.10) и (22.13), например, следует, что 1 квадратный метр поверхности любого тела при 0°С излучает около 300 ватт энергии.

Формулы (22.10) и (22.13) являются основой определения так называемой цветовой температуры нагретого абсолютно черного тела. Эти формулы можно применить также к излучению поверхности солнца. Это звучит парадоксально, но солнце является абсолютно черным телом – оно поглощает все падающие на него лучи. И спектральный состав

солнечного излучения близок к спектру черного тела – см. (22.11) – с температурой около 5800 К.

Отметим в этой связи, что микроволновое космическое излучение имеет температуру $T = 2.7$ К.