

## Введение

Объектом изучения в этом учебном пособии являются системы, состоящие из большого числа частиц (молекул, атомов и т.д.). Такие системы принято называть макросистемами. Именно колоссальное число частиц в системе привело к разработке двух радикально отличающихся друг от друга методов изучения макросистем – термодинамики и молекулярной физики. Термодинамический метод характеризуется своей общностью и позволяет изучать явления без знания их внутренних механизмов (и моделей). Статистический же метод позволяет понять суть явлений, установить связь поведения системы в целом с поведением и свойствами отдельных частиц. Их комбинированное применение способствует наиболее эффективному решению той или иной научной проблемы.

Итак, данное учебное пособие по курсу «Молекулярная физика» состоит из пяти глав: термодинамика, статистическая физика, явления переноса, основы физики твердых тел, аморфное и жидкое состояние вещества и явления переноса в конденсированных средах. Рассмотрены как основные классические результаты молекулярной физики, так и новые достижения в данном разделе физики. В пособии подробно обсуждаются такие основные понятия молекулярной физики, как статистический и термодинамический методы исследования макросистем, структура твердых тел и жидкостей, потоки тепла, числа частиц и импульса в газах.

# 1. Термодинамика

## 1.1. Молекулярно-кинетическая теория и термодинамика

Молекулярная физика представляет собой раздел физики, изучающий строение и свойства веществ на основе из так называемых молекулярно-кинетических представлений. Согласно этим представлениям любое тело – твердое, жидкое или газообразное – состоит из большого количества весьма малых обособленных частиц – молекул<sup>1</sup>. Молекулы всякого вещества находятся в беспорядочном, хаотическом, не имеющем какого-либо преимущественного направления движении. Его интенсивность зависит от температуры вещества.

Непосредственным доказательством существования хаотического движения молекул служит броуновское движение. Это явление заключается в том, что весьма малые (видимые только в микроскоп) взвешенные в жидкости частицы всегда находятся в состоянии непрерывного беспорядочного движения, которое не зависит от внешних причин, и оказываются проявлением внутреннего движения вещества. Броуновские частицы совершают движение под влиянием беспорядочных ударов молекул.

Молекулярно-кинетическая теория имеет цель дать трактовку свойствам тел, которые непосредственно наблюдаются на опыте (давление, температура и т. п.), как суммарный результат действия молекул. При этом она пользуется статистическим методом, интересуясь не движением отдельных молекул, а лишь такими средними величинами, которые характеризуют движение огромной совокупности частиц. Отсюда другое ее название – статистическая физика.

Изучением различных свойств тел и изменений состояния вещества занимается также термодинамика. Однако в отличие от молекулярно-кинетической теории термодинамика изучает макроскопические свойства тел и явлений природы, не интересуясь их микроскопической картиной. Не вводя в рассмотрение молекулы и атомы, не входя в микроскопическое рассмотрение процессов, термодинамика позволяет делать целый ряд выводов относительно их протекания.

---

<sup>1</sup> Молекулы могут состоять из одного и более атомов.

В основе термодинамики лежит несколько фундаментальных законов (называемых *началами термодинамики*), установленных на основании обобщения большой совокупности опытных фактов. В силу этого выводы термодинамики имеют весьма общий характер.

Подходя к рассмотрению изменений состояния вещества с различных точек зрения, термодинамика и молекулярно-кинетическая теория взаимно дополняют друг друга, образуя по существу одно целое.

Обращаясь к истории развития молекулярно-кинетических представлений, следует, прежде всего, отметить, что представления об атомистическом строении вещества были высказаны еще древними греками. Однако у древних греков эти идеи были не более чем гениальной догадкой. В XVII в. атомистика возрождается вновь, но уже не как догадка, а как научная гипотеза. Особенное развитие эта гипотеза получила в трудах выдающегося русского ученого и мыслителя М. В. Ломоносова (1711–1765), который предпринял попытку дать единую картину всех известных в его время физических и химических явлений. При этом он исходил из корпускулярного (по современной терминологии – молекулярного) представления о строении материи. Восставая против господствующей в его время теории теплорода (гипотетической тепловой жидкости, содержание которой в теле определяет степень его нагретости), Ломоносов «причину тепла» видит во вращательном движении частиц тела. Таким образом, Ломоносовым были по существу сформулированы молекулярно-кинетические представления.

Во второй половине XIX в. и в начале XX в. благодаря трудам ряда ученых атомистика превратилась в научную теорию.

## **1.2. Масса и размеры молекул**

Для характеристики масс атомов и молекул применяются величины, получившие название *относительной атомной массы* элемента (сокращенно -

атомной массы) и *относительной молекулярной массы* вещества (сокращенно - молекулярной массы)<sup>1</sup>.

Атомной массой ( $A_r$ ) химического элемента называется отношение массы атома этого элемента к  $1/12$  массы атома  $^{12}\text{C}$  (так обозначается изотоп углерода с массовым числом 12). Молекулярной массой ( $M_r$ ) вещества называется отношение массы молекулы этого вещества к  $1/12$  массы атома  $^{12}\text{C}$ . Как следует из их определения, атомная и молекулярная массы являются безразмерными величинами.

Единица массы, равная  $1/12$  массы атома  $^{12}\text{C}$ , называется *атомной единицей массы* (а. е. м.). Обозначим эту единицу, выраженную в килограммах, через  $m_{\text{ед}}$ . Тогда масса атома, выраженная в килограммах, будет равна  $A_r m_{\text{ед}}$ , а масса молекулы  $M_r m_{\text{ед}}$ .

Количество вещества, в котором содержится число частиц (атомов, молекул, ионов, электронов и т. д.), равное числу атомов в  $0,012$  кг изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ , называется *молем*. Употребляются также кратные и дольные единицы: киломоль (кмоль), миллимоль (ммоль), микромоль (мкмоль) и т. д.

Число частиц, содержащееся в моле вещества, называется *числом Авогадро*. Опытным путем найдено, что число Авогадро равно

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \quad (1.1)$$

Таким образом, например, в моле меди содержится  $N_A$  атомов меди, в моле воды  $N_A$  молекул воды, в моле электронов содержится  $N_A$  электронов и т. д.

Массу моля называют *молярной массой*  $M$ . Очевидно, что  $M$  равна произведению  $N_A$  на массу молекулы  $M_r m_{\text{ед}}$ :

$$M = N_A M_r m_{\text{ед}}. \quad (1.2)$$

В случае углерода  $^{12}\text{C}$   $M = 0,012$  кг/моль, а масса атома равна  $12 m_{\text{ед}}$ . Подстановка этих значений в соотношение (1.2) дает

$$0,012 \text{ (кг/моль)} = N_A \text{ (моль}^{-1}\text{)} \cdot 12 m_{\text{ед}} \text{ (кг)}.$$

Отсюда

---

<sup>1</sup> Ранее эти величины назывались атомным и молекулярным весом.

$$m_{\text{ед}}(\text{кг}) = \frac{0,001(\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1})}{N_A(\text{моль}^{-1})} = \frac{0,001\text{кг}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}. \quad (1.3)$$

Следовательно, масса любого атома равна  $1,66 \cdot 10^{-27} \cdot A_r$  кг, масса любой молекулы равна  $1,66 \cdot 10^{-27} \cdot M_r$  кг.

Из (1.3) вытекает, что произведение  $N_A m_{\text{ед}}$  равно 0,001 кг/моль. Подстановка этого значения в формулу (1.2) дает, что

$$M = 0,001 \cdot M_r \text{ кг / моль} \quad (1.4)$$

или

$$M = M_r \text{ г / моль}. \quad (1.5)$$

Таким образом, масса моля, выраженная в граммах, численно равна относительной молекулярной массе. Однако следует иметь в виду, что, в то время как  $M_r$  – величина безразмерная,  $M$  имеет размерность кг/моль (или г/моль).

Теперь произведем оценку размеров молекул. Естественно предположить, что в жидкостях молекулы располагаются довольно близко друг к другу. Поэтому приближенную оценку объема одной молекулы можно получить, разделив объем моля какой-либо жидкости, например воды, на число молекул в моле  $N_A$ . Моль (т. е. 18 г) воды занимает объем  $18 \text{ см}^3 = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ . Следовательно, на долю одной молекулы приходится объем, равный

$$(18 \cdot 10^{-6}) / (6 \cdot 10^{23}) = 30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3.$$

Отсюда следует, что линейные размеры молекул воды приблизительно равны

$$\sqrt[3]{30 \cdot 10^{-30}} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 3 \text{ ангстрема}.$$

Молекулы других веществ также имеют размеры порядка нескольких ангстрем<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Ангстремом (обозначается Å) называется внесистемная единица длины, равная  $10^{-10}$  м. Эта единица очень удобна в атомной физике.

### 1.3. Состояние системы. Процесс

Системой тел или просто системой мы будем называть совокупность рассматриваемых тел. Примером системы может служить жидкость и находящийся в равновесии с ней пар. В частности, система может состоять из одного тела.

Всякая система может находиться в различных состояниях, отличающихся температурой, давлением, объемом и т. д. Подобные величины, характеризующие состояние системы, называются *параметрами состояния*.

Не всегда какой-либо параметр имеет определенное значение. Если, например, температура в разных точках тела неодинакова, то телу нельзя приписать определенное значение параметра  $T$ . В этом случае состояние называется *неравновесным*. Если такое тело изолировать от других тел и предоставить самому себе, то температура выровняется и примет одинаковое значение для всех точек значение  $T$  – тело перейдет в равновесное состояние. Это значение  $T$  не изменяется до тех пор, пока тело не будет выведено из равновесного состояния воздействием извне.

То же самое может иметь место и для других параметров, например для давления  $p$ . Если взять газ, заключенный в цилиндрическом сосуде, закрытом плотно пригнанным поршнем, и начать быстро вдвигать поршень, то под ним образуется газовая подушка, давление в которой будет больше, чем в остальном объеме газа. Следовательно, газ в этом случае не может быть охарактеризован определенным значением давления  $p$ , и состояние его будет неравновесным. Однако если прекратить перемещение поршня, то давление в разных точках объема выровняется, и газ перейдет в равновесное состояние.

Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется *процессом релаксации* или просто *релаксацией*. Время, затрачиваемое на такой переход, называют *временем релаксации*. В качестве времени релаксации принимают время, за которое первоначальное отклонение какой-либо величины от равновесного значения уменьшается в  $e$  раз. Для каждого параметра системы

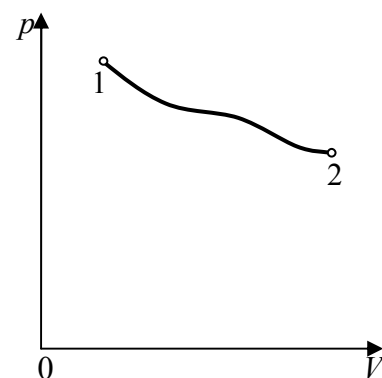


Рис. 1.1

имеется свое время релаксации. Наибольшее из этих времен играет роль времени релаксации системы.

Итак, *равновесным состоянием* системы называется такое состояние, при котором все параметры системы имеют определенные значения, остающиеся при неизменных внешних условиях постоянными сколь угодно долго.

Если по координатным осям откладывать значения каких-либо двух параметров, то любое равновесное состояние системы может быть изображено точкой на координатной плоскости (см., например, точку 1 на рис.1.1). Неравновесное состояние не может быть изображено таким способом, потому что хотя бы один из параметров не будет иметь в неравновесном состоянии определенного значения.

Всякий процесс, т. е. переход системы из одного состояния в другое, связан с нарушением равновесия системы. Следовательно, при протекании в системе какого-либо процесса она проходит через последовательность неравновесных состояний. Обращаясь к уже рассмотренному процессу сжатия газа в сосуде, закрытом поршнем, можно заключить, что нарушение равновесия при вдвигании поршня тем значительнее, чем быстрее производится сжатие газа. Если вдвигать поршень очень медленно, то равновесие нарушается незначительно и давление в разных точках мало отличается от некоторого среднего значения  $p$ . В пределе, если сжатие газа происходит бесконечно медленно, газ в каждый момент времени будет характеризоваться определенным значением давления. Следовательно, в этом случае состояние газа в каждый момент времени является равновесным, и бесконечно медленный процесс будет состоять из последовательности равновесных состояний.

Процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний, называется *равновесным* или *квазистатическим*. Из сказанного следует, что равновесным может быть только бесконечно медленный процесс. При достаточно медленном протекании реальные процессы могут приближаться к равновесному состоянию сколь угодно близко.

Равновесный процесс может быть проведен в обратном направлении, причем система будет проходить через те же состояния, что и при прямом ходе,

но в обратной последовательности. Поэтому равновесные процессы называют также *обратимыми*.

Обратимый (т. е. равновесный) процесс может быть изображен на координатной плоскости соответствующей кривой (см. рис.1.1). Необратимые (т. е. неравновесные) процессы мы будем условно изображать пунктирными кривыми.

Процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние, называется *круговым процессом* или *циклом*. Графически цикл изображается замкнутой кривой.

Понятие равновесного состояния и обратимого процесса играют большую роль в термодинамике. Все количественные выводы термодинамики строго применимы только к равновесным состояниям и обратимым процессам<sup>1</sup>.

#### **1.4. Внутренняя энергия системы**

Внутренней энергией какого-либо тела называется энергия этого тела за вычетом кинетической энергии тела как целого и потенциальной энергии тела во внешнем поле сил. Так, например, при определении внутренней энергии некоторой массы газа не должна учитываться энергия движения газа вместе с сосудом и энергия, обусловленная нахождением газа в поле сил земного тяготения.

Следовательно, в понятие внутренней энергии включаются кинетическая энергия хаотического движения молекул, потенциальная энергия взаимодействия между молекулами и внутримолекулярная энергия<sup>2</sup>.

Внутренняя энергия системы тел равна сумме внутренних энергий каждого из тел в отдельности и энергии взаимодействия между телами, представляющей собой энергию межмолекулярного взаимодействия в тонком слое на границе между телами. Последняя энергия столь мала по сравнению с энергией

---

<sup>1</sup> Существует также термодинамика неравновесных процессов, однако мы ее касаться не будем.

<sup>2</sup> Это определение следует рассматривать как предварительное. В статистической физике понятие внутренней энергии подвергается уточнению. Обсуждение этого уточнения выходит за рамки общего курса физики.



макроскопических тел, что ею можно пренебречь и считать внутреннюю энергию системы макроскопических тел равной сумме внутренних энергий образующих систему тел. Таким образом, внутренняя энергия является аддитивной величиной.

Внутренняя энергия является функцией состояния системы. Это означает, что всякий раз, когда система оказывается в данном состоянии, ее внутренняя энергия принимает присущее этому состоянию значение, независимо от предыстории системы. Следовательно, изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое будет всегда равно разности значений внутренней энергии в этих состояниях, независимо от пути, по которому совершался переход, т. е. независимо от процесса или совокупности процессов, приведших к переходу системы из одного состояния в другое.

### 1.5. Первое начало термодинамики

Внутренняя энергия может изменяться за счет в основном двух различных процессов: совершения над телом работы  $A'$  и сообщения ему тепла  $Q$ . Совершение работы сопровождается перемещением внешних сил, действующих на систему. Так, например, при вдвигании поршня, закрывающего сосуд с газом, поршень, перемещаясь, совершает над газом работу  $A'$ . По третьему закону Ньютона газ при этом совершает над поршнем работу  $A = -A'$ .

Сообщение газу тепла не связано с перемещением внешних сил и, следовательно, не связано с совершением над газом макроскопической (т. е. относящейся ко всей совокупности молекул, из которых состоит тело) работы. В этом случае изменение внутренней энергии обусловлено тем, что отдельные молекулы более нагретого тела совершают работу над отдельными молекулами тела нагретого меньше. Передача энергии происходит при этом также через излучение. Совокупность микроскопических (т. е. захватывающих не все тело, а отдельные его молекулы) процессов, приводящих к передаче энергии от тела к телу, носит название *теплопередачи*.

Подобно тому, как количество энергии, переданное одним телом другому, определяется работой  $A$ , совершаемой друг над другом телами, количество

энергии, переданное от тела к телу путем теплопередачи, определяется *количеством теплоты*  $Q$ , *отданной* одним телом другому. Таким образом, приращение внутренней энергии системы должно быть равно сумме совершенной над системой работы  $A'$  и количества сообщенного системе тепла  $Q$

$$U_2 - U_1 = Q + A'. \quad (1.6)$$

Здесь  $U_1$  и  $U_2$  – начальное и конечное значение внутренней энергии системы. Обычно вместо работы  $A'$ , совершаемой внешними телами над системой, рассматривают работу  $A$  (равную  $-A'$ ), совершаемую системой над внешними телами. Подставив  $-A$  вместо  $A'$  и разрешив уравнение (1.6) относительно  $Q$ , получим

$$Q = U_2 - U_1 + A. \quad (1.7)$$

Уравнение (1.7) выражает закон сохранения энергии и представляет собой содержание *первого закона (начала) термодинамики*. Словами его можно выразить следующим образом: *количество теплоты, сообщенное системе, идет на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами*.

Сказанное отнюдь не означает, что всегда при сообщении тепла внутренняя энергия системы возрастает. Может случиться, что, несмотря на сообщение системе тепла, ее энергия не возрастает, а убывает ( $U_2 < U_1$ ). В этом случае, согласно (1.7),  $A > Q$ , т. е. система совершает работу как за счет получаемой теплоты  $Q$ , так и за счет запаса внутренней энергии, убыль которой равна  $U_1 - U_2$ . Нужно также иметь в виду, что величины  $A$  и  $Q$  в (1.7) являются алгебраическими ( $Q < 0$  означает, что система в действительности не получает тепло, а отдает).

Из (1.7) следует, что количество теплоты  $Q$  можно измерять в тех же единицах, что и работу или энергию. В СИ единицей количества теплоты служит джоуль.

Для измерения количества теплоты применяется также особая единица, называемая *калорией*. Одна калория равна количеству теплоты, необходимой

для нагревания 1 г воды от 19,5 до 20,5°C. Тысяча калорий называется большой калорией или килокалорией.

Опытным путем установлено, что одна калория эквивалентна 4,18 Дж. Следовательно, один джоуль эквивалентен 0,24 кал. Величина  $I = 4,18 \text{ Дж/кал}$  называется *механическим эквивалентом теплоты*.

Если величины, входящие в (1.7), выражены в разных единицах, то некоторые из этих величин нужно умножить на соответствующий эквивалент. Так, например, выражая  $Q$  в калориях, а  $U$  и  $A$  в джоулях, соотношение (1.7) нужно записать в виде

$$IQ = U_2 - U_1 + A.$$

В дальнейшем мы будем всегда предполагать, что  $Q$ ,  $A$  и  $U$  выражены в одинаковых единицах, и писать уравнение первого начала термодинамики в виде (1.7)

При вычислении совершенной системой работы или полученной системой теплоты обычно приходится разбивать рассматриваемый процесс на ряд элементарных процессов, каждый из которых соответствует весьма малому (в пределе – бесконечно малому) изменению параметров системы. Уравнение (1.7) для элементарного процесса имеет вид:

$$\Delta'Q = \Delta U + \Delta'A, \quad (1.8)$$

где  $\Delta'Q$  – элементарное количество теплоты,  $\Delta'A$  – элементарная работа и  $\Delta U$  – приращение внутренней энергии системы в ходе данного элементарного процесса.

Весьма важно иметь в виду, что  $\Delta'Q$  и  $\Delta'A$  нельзя рассматривать как приращение величин  $Q$  и  $A$ . Соответствующее элементарному процессу изменение какой-либо величины  $f$  можно рассматривать как приращение этой величины только в том случае, если  $\Sigma \Delta f$ , соответствующая переходу из одного состояния в другое, не зависит от пути, по которому совершается переход, т. е. если величина  $f$  является функцией состояния. В отношении функции состояния можно говорить об ее «запасе» в каждом из состояний. Например, можно

говорить о запасе внутренней энергии, которым обладает система в различных состояниях.

Как мы увидим в дальнейшем, величина совершенной системой работы и количество полученной системой теплоты зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое. Следовательно, ни  $Q$ , ни  $A$  не являются функциями состояния, в силу чего нельзя говорить о запасе тепла или работы, которым обладает система в различных состояниях.

Таким образом, в символ  $\Delta$ , стоящий при  $A$  и  $Q$ , вкладывается иной смысл, чем в символ  $\Delta$ , стоящий при  $U$ . Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, в первом случае  $\Delta$  снабжено штрихом. Символ  $\Delta U$  означает приращение внутренней энергии, символы  $\Delta'Q$  и  $\Delta'A$  означают не приращение, а элементарное количество теплоты и работы.

Чтобы произвести вычисления, в (1.8) переходят к дифференциалам. Тогда уравнение первого начала принимает следующий вид<sup>1</sup>:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (1.9)$$

Интегрирование (1.9) по всему процессу приводит к выражению

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

тождественному уравнению (1.7).

Еще раз подчеркнем, что, например, результат интегрирования  $d'A$  нельзя записать в виде

$$\int_1^2 d'A = A_2 - A_1.$$

Такая запись означала бы, что совершенная системой работа равна разности значений (т. е. запасов) работы во втором и первом состояниях.

---

<sup>1</sup> В уравнении (1.9)  $dU$  представляет собой полный дифференциал,  $\delta Q$  и  $\delta A$  не являются полными дифференциалами.

## 1.6. Работа, совершаемая телом при изменении объема

Взаимодействие данного тела с соприкасающимися с ним телами можно охарактеризовать давлением, которое оно на них оказывает. С помощью давления можно описать взаимодействие газа со стенками сосуда, а также твердого или жидкого тела со средой (например, газом), которая его окружает. Перемещение точек приложения сил взаимодействия сопровождается изменением объема тела. Следовательно, работа, совершаемая данным телом над внешними телами, может быть выражена через давление и изменение объема тела. Чтобы найти это выражение, рассмотрим следующий пример.

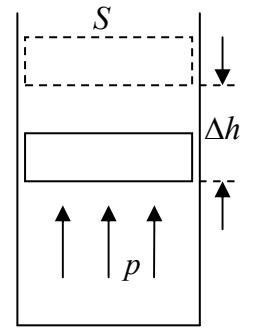


Рис. 1.2

Пусть газ заключен в цилиндрический сосуд, закрытый плотно пригнанным легко скользящим поршнем (рис.1.2). Если по каким-либо причинам газ станет расширяться, он будет перемещать поршень и совершать над ним работу. Элементарная работа, совершаемая газом при перемещении поршня на отрезок  $dh$ , равна

$$\delta A = F dh,$$

где  $F$  – сила, с которой газ действует на поршень. Заменяя эту силу произведением давления газа  $p$  на площадь поршня  $S$ , получим:

$$\delta A = p S dh.$$

Но  $S dh$  представляет собой приращение объема газа  $dV$ . Поэтому выражение для элементарной работы можно записать следующим образом:

$$\delta A = p dV. \quad (1.10)$$

Величина  $\delta A$  в (1.10), очевидно, является алгебраической. Действительно, при сжатии газа направления перемещения  $dh$  и силы  $F$ , с которой газ действует на поршень, противоположны, вследствие чего элементарная работа  $\delta A$  будет отрицательна. Приращение объема  $dV$  в этом случае также будет отрицательным. Таким образом, формула (1.10) дает правильное выражение для работы при любых изменениях объема газа.

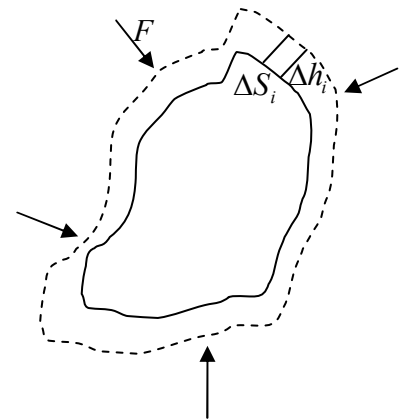


Рис. 1.3

Если давление газа остается постоянным (для этого должна одновременно изменяться соответствующим образом температура), работа, совершаемая при изменении объема от значения  $V_1$  до значения  $V_2$ , будет равна

$$A_{12} = p(V_2 - V_1). \quad (1.11)$$

Если же при изменении объема давление меняется, формула (1.10) справедлива только для достаточно малых  $\Delta V$ . В этом случае работа, совершаемая при конечных изменениях объема, должна вычисляться как сумма элементарных работ вида (1.10), т. е. путем интегрирования:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (1.12)$$

Найденные выражения для работы справедливы при любых изменениях объема твердых, жидких или газообразных тел. Чтобы в этом убедиться, рассмотрим еще один пример. Возьмем твердое тело произвольной формы, погруженное в жидкую или газообразную среду, которая оказывает на тело одинаковое во всех точках давление  $p$  (рис. 1.3). Предположим, что тело расширяется так, что отдельные элементарные участки его поверхности  $\Delta S_i$  получают различные перемещения  $dh_i$ . Тогда  $i$ -й участок совершит работу  $\delta A_i$ , равную  $p\Delta S_i dh_i$ . Работа, совершаемая телом, может быть найдена как сумма работ отдельных участков:

$$\delta A = \sum \delta A_i = \sum p\Delta S_i dh_i.$$

Вынося за знак суммы одинаковое для всех участков  $p$  и замечая, что  $\sum \Delta S_i dh_i$  дает приращение объема тела  $dV$ , можно написать:  $\delta A = p dV$ , т. е. и в общем случае мы приходим к формуле (1.10).

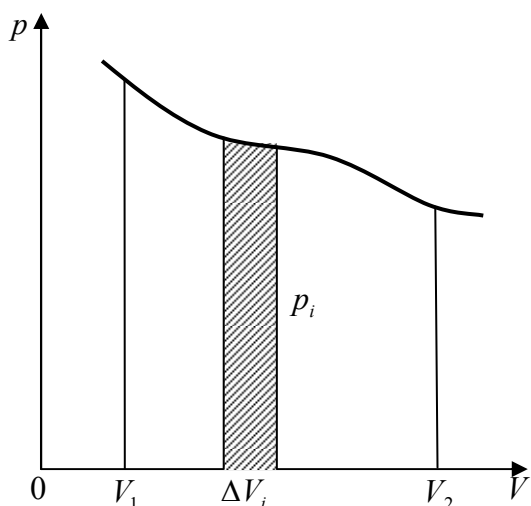


Рис.1.4

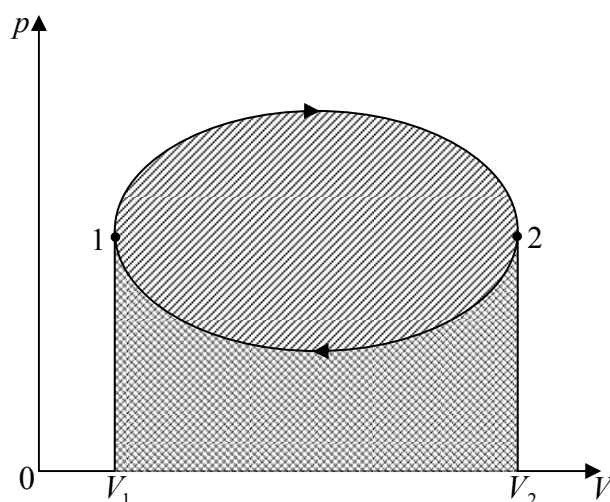


Рис.1.5

Изобразим процесс изменения объема тела на диаграмме  $(p, V)$  (рис. 1.4). Элементарной работе  $\delta A_i = p_i dV_i$  соответствует площадь узкой заштрихованной полоски на графике. Очевидно, что площадь, ограниченная осью  $V$ , кривой  $p = f(V)$  и прямыми  $V_1$  и  $V_2$ , численно равна работе, совершаемой при изменении объема от значения  $V_1$  до  $V_2$ . Работа, совершаемая при круговом процессе, численно равна площади, охватываемой кривой (рис.1.5). Действительно, работа на участке 1–2 положительна и численно равна площади, отмеченной наклоненной вправо штриховкой (рассматривается цикл, совершаемый по часовой стрелке). Работа на участке 2–1 отрицательна и численно равна площади, отмеченной наклоненной влево штриховкой. Следовательно, работа за цикл численно равна площади, охватываемой кривой, и будет положительна при прямом цикле (т. е. таком, который совершается в направлении по часовой стрелке) и отрицательна при обратном.

Из сказанного в п.1.3 ясно, что полученные нами формулы могут быть применимы только к обратимым процессам.

Заметим, что, используя выражение (1.10) (с переходом к дифференциалам), уравнение (1.9) первого начала термодинамики можно написать следующим образом:

$$\delta Q = dU + p dV . \quad (1.13)$$

## 1.7. Температура

К определению понятия температуры можно прийти на основании следующих соображений. Если соприкасающиеся тела находятся в состоянии теплового равновесия, т. е. не обмениваются энергией путем теплопередачи, то этим телам приписывается одинаковая температура. Если при установлении теплового контакта между телами одно из них передает энергию другому посредством теплопередачи, то первому телу приписывается большая температура, чем второму. Ряд свойств тел – объем, электрическое сопротивление и т. п. – зависит от температуры. Любое из этих свойств может быть использовано для количественного определения температуры.

Приведем тело, выбранное нами для измерения температуры (термометрическое тело), в тепловое равновесие с тающим льдом, припишем телу в этом случае температуру  $0^\circ$  и охарактеризуем количественно то свойство тела (температурный признак), которое мы намериваемся использовать для измерения температуры. Пусть в качестве этого признака выбран объем тела, и значение его при  $0^\circ$  равно  $V_0$ . Затем приведем то же тело в тепловое равновесие с кипящей под атмосферным давлением водой, припишем ему в этом состоянии значение температуры, равное  $100^\circ$ , и определим соответствующий объем  $V_{100}$ . Принимая, что выбранный нами температурный признак (в рассматриваемом примере – объем) изменяется с температурой линейно, состоянию, в котором термометрическое тело имеет объем  $V$ , следует приписать температуру

$$t = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} 100^\circ. \quad (1.14)$$

Установленная таким образом температурная шкала называется, как известно, шкалой Цельсия. Соотношение, аналогичное (1.14), можно написать и для случая, когда для измерения температуры приводят в тепловое равновесие с тем телом, температура которого нас интересует, и производят отсчет величины объема.

При сравнении термометров, использующих различные по природе термометрические тела (например, ртуть и спирт) или различные температурные



признаки (например, объем и электрическое сопротивление), обнаруживается, что показания этих термометров, совпадая из-за способа градуировки при  $0^\circ$  и  $100^\circ$ , не совпадают при других температурах. Отсюда следует, что для однозначного определения температурной шкалы необходимо условиться и о способе градуировки, и о выборе термометрического тела и температурного признака. О том, как делается этот выбор при установлении так называемой эмпирической шкалы температур, будет сказано в следующем параграфе. Забегая вперед, укажем, что на основе второго начала термодинамики может быть установлена температурная шкала, не зависящая от свойств термометрического тела. Эта шкала называется *термодинамической шкалой температур*.

В технике и в быту применяется *международная практическая температурная шкала 1968 г.* (МПТШ-1968), ранее именовавшаяся шкалой Цельсия. В физике более удобна *абсолютная шкала*. Температура  $T$ , отсчитанная по этой шкале, связана с температурой  $t$  по международной практической шкале соотношением

$$T = t + 273,15.$$

Единицу абсолютной температуры называют *кельвином* (обозначается К). Раньше ее именовали градусом Кельвина (и обозначали  $^\circ\text{К}$ ). Международную практическую температуру измеряют в градусах Цельсия ( $^\circ\text{С}$ ). Значения кельвина и градуса Цельсия одинаковы. Температура, равная 0 К, называется *абсолютным нулем*, ему соответствует  $t = -273,15^\circ\text{С}$ .

В дальнейшем мы покажем, что абсолютная температура пропорциональна средней кинетической энергии поступательного движения молекул вещества. В этом заключается физический смысл абсолютной температуры.

## 1.8. Уравнение состояния идеального газа

Состояние заданной массы газа определяется значениями трех параметров: давления  $p$ , объема  $V$  и температуры  $T$ . Эти параметры закономерно связаны друг с другом, так что изменение одного из них влечет за собой изменение других. Указанная связь может быть задана аналитически или в виде функции

$$F(p, V, T) = 0. \quad (1.15)$$

Соотношение, определяющее связь между параметрами какого-либо тела, называется уравнением состояния этого тела. Следовательно, (1.15) представляет собой уравнение состояния данной массы газа.

Простейшими свойствами обладает воображаемый газ, взаимодействие между молекулами которого пренебрежимо мало. Такой газ называется *идеальным*. Взаимодействие между молекулами всякого газа становится пренебрежимо слабым при большом разрежении, т. е. при малых плотностях газа. Всякий реальный газ при достаточном разрежении близок по своим свойствам к идеальному. Некоторые газы, такие как воздух, азот, кислород, даже при обычных условиях, т. е. при комнатной температуре и атмосферном давлении, мало отличаются от идеального газа. Особенно близки по своим свойствам к идеальному газу гелий и водород.

При небольших плотностях газы с хорошей точностью подчиняются уравнению

$$\frac{pV}{T} = \text{const}. \quad (1.16)$$

Следовательно, это уравнение есть *уравнение состояния идеального газа*.

В соответствии с законом, установленным Авогадро, моли всех газов занимают при одинаковых условиях (т. е. при одинаковых температуре и давлении) одинаковый объем. В частности, при так называемых *нормальных условиях*, т. е. при  $0^\circ\text{C}$  и при давлении в 1 атм ( $1,01 \cdot 10^5$  Па), объем моля любого газа равен  $22,4$  л/моль  $= 22,4$  м<sup>3</sup>/моль. Отсюда следует, что в случае, когда количество газа равно одному молю, величина константы в (1.16) будет одинакова для всех газов. Обозначив соответствующую молю величину константой  $R$ , напишем уравнение (1.16) следующим образом:

$$pV_1 = RT. \quad (1.17)$$

Мы поставили при  $V$  индекс «м», чтобы показать, что речь идет об объеме, занимаемом при данных  $p$  и  $T$  молем газа. Уравнение (1.17) есть уравнение состояния идеального газа, написанное для одного моля.

Величина  $R$  называется *газовой постоянной*. Согласно соотношению (1.17) и закону Авогадро

$$R = \frac{pV_M}{T} = \frac{1,01 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{м}^3 / \text{моль}}{273 \text{ К}} = 8,31 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$$

(произносится: джоуль на моль-кельвин)<sup>1</sup>.

От уравнения (1.17) для одного моля легко перейти к уравнению для любой массы  $m$ , приняв во внимание, что при одинаковых давлениях и температуре  $\nu$  молей газа будут занимать в  $\nu$  раз больший объем, чем один моль:  $V = \nu V_M$ . Умножив (1.17) на  $\nu = m/M$  ( $m$  – масса газа,  $M$  – молярная масса) и заменив  $\nu V_M$  на  $V$ , получим уравнение

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (1.18)$$

Это уравнение представляет собой уравнение состояния идеального газа, написанное для массы газа  $m$ .

Уравнению (1.18) можно придать другой вид. Для этого введем величину

$$k = \frac{R}{N_A}. \quad (1.19)$$

( $R$  – газовая постоянная,  $N_A$  – число Авогадро). Эта величина называется *постоянной Больцмана*. Она имеет более глубокий физический смысл, чем постоянная  $R$ . Далее будет показано, что  $k$  представляет собой коэффициент пропорциональности между средней энергией теплового движения молекулы и абсолютной температурой. Подстановка в (1.19) числовых значений  $R$  и  $N_A$  дает

$$k = \frac{8,31 \text{ Дж}(\text{моль} \cdot \text{К})}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} / \text{кг}.$$

Умножим и разделим правую часть уравнения (1.18) на  $N_A$ . Тогда уравнение можно написать в виде

$$pV = \nu N_A k T.$$

Произведение  $\nu N_A$  равно числу молекул  $N$ , содержащихся в массе газа  $m$ . С учетом этого получаем, что

$$pV = NkT. \quad (1.20)$$

<sup>1</sup>Для практических расчетов иногда бывает удобно пользоваться значением  $R$  в литр-атмосферах на моль-кельвин:

$$R = \frac{1 \text{ атм} \cdot 22,4 \text{ л} / \text{моль}}{273 \text{ К}} = 0,0820 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Теперь разделим обе части уравнения (1.20) на  $V$ . Приняв во внимание, что  $N/V$  есть число молекул в единице объема  $n$ , приходим к формуле

$$p = nkT. \quad (1.21)$$

Уравнения (1.18), (1.20) и (1.21) представляют собой различные формы записи уравнения состояния идеального газа.

Отношение массы газа к занимаемому им объему дает плотность газа:  $\rho = m/V$ . Согласно (1.18) плотность идеального газа

$$\rho = \frac{Mp}{RT}. \quad (1.22)$$

Таким образом, плотность идеального газа пропорциональна давлению и обратно пропорциональна температуре.

Простая связь между температурой и остальными параметрами идеального газа делает заманчивым использование его в качестве виртуального термометрического вещества. Обеспечив постоянство объема и используя в качестве температурного признака давление газа, можно получить воображаемый термометр с идеально линейной температурной шкалой. В дальнейшем эту шкалу мы будем называть *идеальной газовой шкалой температур*.

Практически, по международному соглашению, в качестве термометрического тела берется водород. Установленная по водороду с использованием уравнения (1.18) шкала называется *эмпирической шкалой температур*.

### **1.9. Опыт Джоуля. Внутренняя энергия и теплоемкость идеального газа**

Важную роль в определении теплоемкости идеального газа при постоянном объеме и постоянном давлении сыграло утверждение о независимости внутренней энергии идеального газа с данной температурой от объема газа и, соответственно, от его давления. Однако еще до того, как независимость энергии идеального газа от его объема была доказана статистической физикой, Джоуль установил этот факт опытным путем. Опыт Джоуля интересен не только как пример постановки тонкого, остроумного и чрезвычайно убедительного эксперимента.

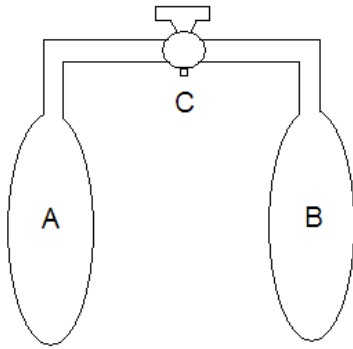


Рис. 1.6.

Согласие полученного в нем результата с выводом статистической физики можно рассматривать и как, пусть косвенное и небольшое, но подтверждение принципов, лежащих в основе статистической физики. Джоуль использовал стеклянный сосуд, имевший две камеры, соединенные трубкой, которая перекрывалась краном. Одна камера была наполнена газом, газ из другой камеры был откачен. Так подготовленная система помещалась в калориметр. После того, как в калориметре наступало равновесие (переставала меняться температура), кран открывался. Газ перераспределялся между камерами до выравнивания давления в них. При этом обнаруживалось лишь очень незначительное изменение температуры калориметра, которая измерялась с точностью до 0.01 градуса. Это означало, что практически не происходит обмена теплом между стеклянным сосудом с газом и калориметром. Если бы газ в сосуде был идеальным, то изменения температуры калориметра не наблюдалось бы вовсе. Очевидно, что в опыте температура газа не изменилась, хотя занимаемый им объем увеличился. Поскольку объем всего стеклянного сосуда постоянен, то газ не мог выполнить работу над внешней средой и, наоборот, внешняя среда не совершила работы над газом. Неизменность температуры калориметра после открытия крана говорит об отсутствии обмена теплотой между газом и калориметром. Согласно первому началу термодинамики внутренняя энергия газа не изменилась при увеличении занимаемого им объема. Поскольку неизменной осталась и температура газа, то Джоуль заключил, что при данной температуре внутренняя энергия газа (идеального газа) не зависит от его объема, а значит и давления. Таким образом, внутренняя энергия  $U$  идеального газа является функцией только температуры  $U = U(T)$ .

Итак, опыт показывает, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры

$$U = VT. \quad (1.23)$$

Здесь  $V$  – коэффициент пропорциональности, который остается постоянным в весьма широком интервале температур.

Отсутствие зависимости внутренней энергии от занимаемого газом объема указывает на то, что молекулы идеального газа подавляющую часть времени не взаимодействуют друг с другом. Действительно, если бы молекулы взаимодействовали между собой, во внутреннюю энергию входила бы потенциальная энергия взаимодействия, которая зависела бы от среднего расстояния между молекулами, т. е. от  $V^{1/3}$ .

Отметим, что взаимодействие должно иметь место при столкновениях, т. е. при сближении молекул на очень малое расстояние. Однако такие столкновения в разреженном газе происходят редко. Подавляющую часть времени каждая молекула проводит в свободном полете.

*Теплоемкостью какого-либо тела называется величина, равная количеству теплоты, которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на один Кельвин.* Если сообщение телу количества теплоты  $\delta Q$  повышает его температуру на  $dT$ , то теплоемкость по определению равна

$$C_{\text{тела}} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.24)$$

Эта величина измеряется в джоулях на кельвин (Дж/К).

Теплоемкость моля вещества, называемую *молярной теплоемкостью*, мы будем обозначать прописной буквой  $C$ . Измеряется она в джоулях на моль-кельвин ((Дж/(моль·К)).

Теплоемкость единицы массы вещества называется *удельной теплоемкостью*. Ее мы будем обозначать строчной буквой  $c$ . Измеряется  $c$  в джоулях на килограмм-кельвин (Дж/(кг·К)).

Между молярной и удельной теплоемкостями одного и того же вещества имеется соотношение

$$c=C/M. \quad (1.25)$$

( $M$  – молярная масса).

Величина теплоемкости зависит от условий, при которых происходит нагревание тела. Наибольший интерес представляет теплоемкость для случаев, когда нагревание происходит при постоянном объеме или при постоянном давлении. В первом случае теплоемкость называется теплоемкостью при постоянном объеме (обозначается  $C_V$ ), во втором – теплоемкостью при постоянном давлении ( $C_p$ ).

Если нагревание происходит при постоянном объеме, тело не совершает работы над внешними телами, и, следовательно, согласно первому началу термодинамики (см. (1.9)), вся теплота идет на приращение внутренней энергии тела:

$$\delta Q_V = dU. \quad (1.26)$$

Из (1.26) вытекает, что теплоемкость любого тела при постоянном объеме равна

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (1.27)$$

Такая запись подчеркивает то обстоятельство, что при дифференцировании выражения для  $U$  по  $T$  объем следует считать постоянным. В случае идеального газа  $U$  зависит только от  $T$ , так что выражение (1.27) можно представить в виде

$$C_V = \frac{dU_M}{dT}.$$

(чтобы получить молярную теплоемкость, нужно взять внутреннюю энергию моля газа).

Выражение (1.23) для одного моля газа имеет вид:  $U_M = B_M T$ . Продифференцировав его по  $T$ , получим, что  $C_V = B_M$ . Таким образом, выражение для внутренней энергии одного моля идеального газа можно представить в виде

$$U_M = C_V T, \quad (1.28)$$

где  $C_V$  – молярная теплоемкость газа при постоянном объеме.

Внутренняя энергия произвольной массы газа  $m$  будет равна внутренней энергии одного моля, умноженной на число молей газа, содержащихся в массе  $m$ :

$$U = \frac{m}{M} C_V T. \quad (1.29)$$

Если нагревание газа происходит при постоянном давлении, то газ будет расширяться, совершая над внешними телами положительную работу. Следовательно, для повышения температуры газа на один кельвин в этом случае понадобится больше количества теплоты, чем при нагревании при постоянном объеме, – часть тепла будет затрачиваться на совершение газом работы. Поэтому теплоемкость при постоянном давлении должна быть больше, чем теплоемкость при постоянном объеме.

Напишем уравнение (1.13) первого начала термодинамики для моля газа:

$$\delta Q_p = dU_M + p dV_M. \quad (1.30)$$

В этом выражении индекс  $p$  при  $\delta Q$  указывает на то, что тепло сообщается газу в условиях, когда  $p$  постоянно. Разделив (1.30) на  $dT$ , получив выражение для молярной теплоемкости газа при постоянном давлении:

$$C_p = \frac{dU_M}{dT} + p \left( \frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_p. \quad (1.31)$$

Слагаемое  $dU_M/dT$  равно, как мы видели, молярной теплоемкости при постоянном объеме. Поэтому формула (1.31) может быть написана следующим образом:

$$C_p = C_V + p \left( \frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_p. \quad (1.32)$$

Величина  $\left( \frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_p$  представляет собой приращение объема моля газа при повышении температуры на один кельвин, получающееся в случае, когда  $p$  постоянно. В соответствии с уравнением состояния (1.17)  $V_M = RT/p$ . Дифференцируя это выражение по  $T$ , полагая  $p = \text{const}$ , находим

$$\left( \frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}.$$



Наконец, подставив этот результат в (1.32), получаем

$$C_p = C_v + R. \quad (1.33)$$

Уравнение (1.33) называется уравнением Майера. Таким образом, работа, которую совершает один моль идеального газа при повышении его температуры на один кельвин при постоянном давлении, оказывается равной газовой постоянной  $R$ . Отметим, что соотношение (1.33) получено с использованием уравнения состояния идеального газа и, следовательно, справедливо только для идеального газа.

Величина

$$\gamma = C_p / C_v \quad (1.34)$$

представляет собой характерную для каждого газа величину. Для одноатомных газов это отношение близко к  $5/3$ , для двухатомных – к  $7/5$ , для трехатомных – к  $4/3$  и т. д.

Значение  $\gamma$  определяется числом и характером степеней свободы молекулы (то есть числом независимых переменных, с помощью которых можно описать ее движение), поскольку в молекуле помимо поступательного движения ее как целого возможны также колебания и вращение. Для величины  $\gamma$  можно записать

$$\gamma = \frac{i+2}{i},$$

где  $i$  – сумма числа поступательных, вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы (поскольку колебательные степени свободы имеют как кинетическую, так и потенциальную энергию).

В соответствии с (1.33)

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v},$$

откуда

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}. \quad (1.35)$$

Подставив это значение  $C_v$  в формулу (1.29), получим следующее выражение

$$U = \frac{m}{M} \frac{RT}{\gamma - 1} . \quad (1.36)$$

Сопоставление с (1.18) дает еще одно выражение для внутренней энергии идеального газа:

$$U = \frac{1}{\gamma - 1} pV . \quad (1.37)$$

### 1.10. Уравнение адиабаты идеального газа

В ходе какого-либо процесса газ, кроме уравнения состояния, подчиняется дополнительному условию, определяемому характером процесса. Так, например, в ходе процесса, называемого *изобарным*, выполняется условие  $p = const$ . При *изохорном* процессе выполняется условие  $V = const$ . Наконец, при *изотермическом* процессе выполняется условие  $T = const$ . Для идеального газа условие  $T = const$  равнозначно условию

$$pV = const . \quad (1.38)$$

Уравнение (1.38) называется уравнением изотермы идеального газа, а кривая, определяемая этим уравнением, именуется *изотермой*.

*Адиабатическим* называется процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой. Найдем уравнение, связывающие параметры идеального газа при адиабатическом процессе. Подставим в уравнение (1.13) первого начала термодинамики выражение  $dU$  для идеального газа:

$$\delta Q = \frac{m}{M} C_v dT + p dV .$$

Так как для адиабатического процесса  $\delta Q = 0$ , должно выполняться условие

$$\frac{m}{M} C_v dT + p dV = 0 . \quad (1.39)$$

Теперь выразим  $p$  через  $V$  и  $T$  в соответствии с уравнением состояния идеального газа

$$p = \frac{m}{M} \frac{RT}{V}$$

и подставим это выражение в (1.39). В результате, сокращая на отличный от нуля множитель  $m/M$ , получим

$$C_V dT + RT \frac{dV}{V} = 0.$$

Преобразуем полученное выражение следующим образом:

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0.$$

Последнее соотношение можно записать в виде

$$d\left(\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V\right) = 0.$$

Откуда следует, что при адиабатическом процессе

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = \text{const}. \quad (1.40)$$

В соответствии с (1.35) отношение  $R/C_V$  можно заменить через  $\gamma - 1$ , где  $\gamma = C_p/C_V$ . Произведя в (1.40) такую замену и пропотенцировав полученное выражение, придем к уравнению

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (1.41)$$

Полученное соотношение представляет собой уравнение адиабаты идеального газа в переменных  $T$  и  $V$ . От этого уравнения можно перейти к уравнению в переменных  $p$  и  $V$ , заменив в нем  $T$  через  $p$  и  $V$  в соответствии с уравнением состояния идеального газа,

$$T = \frac{M}{m} \frac{pV}{R}.$$

Подставив это выражение в (1.41) и учтя, что  $m$ ,  $M$  и  $R$  – постоянные, получим

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (1.42)$$

Соотношение (1.42) есть уравнение адиабаты идеального газа в переменных  $p$  и  $V$ . Его называют также *уравнением Пуассона*.

Из сопоставления уравнения адиабаты (1.42) с уравнением (1.38) следует, что адиабата идет круче, чем изотерма. Вычислим  $dp/dV$  для изотермы и адиа-

баты в одной и той же точке  $(p, V)$  (рис.1.7). Дифференцирование уравнения (1.38) дает

$$pdV + Vdp = 0$$

откуда для изотермы получаем

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}. \quad (1.43)$$

Продифференцировав (1.42), получим  $p\gamma V^{\gamma-1}dV + V^\gamma dp = 0$ , откуда

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}.$$

Таким образом, тангенс угла наклона адиабаты в  $\gamma$  раз больше, чем у изотермы. Во всех рассуждениях мы предполагали, что состояние газа в каждый момент времени характеризуется определенными значениями параметров  $p$  и  $T$ , т. е., иными словами, что рассматриваемый адиабатический

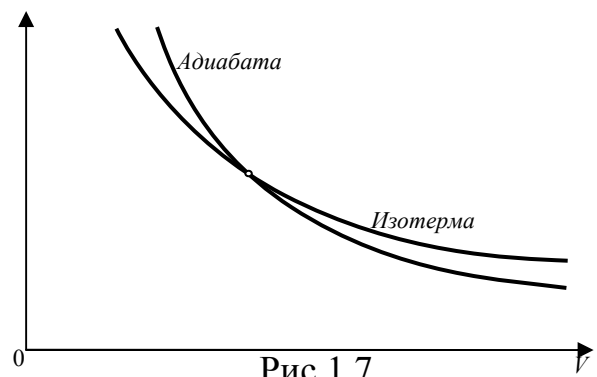


Рис.1.7

процесс является обратимым. Как мы знаем, обратимым может быть только процесс, протекающий очень медленно. Вместе с тем, поскольку совершенно непроводящих тепло веществ в природе не существует, количество теплоты, которым обмениваются система с ее окружением, будет тем меньше, чем меньше продолжительность процесса. Таким образом, близкими к адиабатическому могут быть только быстро протекающие процессы. Примером такого процесса может служить сжатие и расширение, происходящие в каждой точке газа, в котором распространяется звуковая волна. Несмотря на то, что в пределах большого объема состояние газа при этом отнюдь не является равновесным ( $p$  и  $T$  в разных точках различны), поведение газа в пределах каждого достаточно малого объема вполне удовлетворительно описывается уравнением адиабаты (1.42).

### 1.11. Политропические процессы

*Политропическими* называются процессы, при которых теплоемкость *тепла остается постоянной*. Таким образом, условие, которое выполняется в ходе политропического процесса, заключается в том, что

$$C = \text{const} . \quad (1.44)$$

Найдем *уравнение политропы* для идеального газа. Напишем уравнение первого начала (1.13) для одного моля газа, представив  $\delta Q$  в виде  $CdT$ , а  $dU$  – в виде  $C_V dT$

$$CdT = C_V dT + pdV . \quad (1.45)$$

В полученное уравнение входят все три параметра:  $p$ ,  $V$  и  $T$ . Один из них можно исключить с помощью уравнения состояния. Чтобы получить уравнение политропы сразу в переменных  $p$  и  $V$ , исключим  $T$ . Для этого продифференцируем соотношение  $pV = RT$

$$pdV + Vdp = RdT . \quad (1.46)$$

Исключив из уравнений (1.45) и (1.46)  $dT$  и произведя приведение подобных членов, получим

$$(C - C_V - R)pdV + (C - C_V)Vdp = 0 . \quad (1.47)$$

Заменив  $C_V + R$  через  $C_p$  (см. (1.33)) и разделив (1.47) на  $pV$ , придем к дифференциальному уравнению

$$(C - C_p)\frac{dV}{V} + (C - C_V)\frac{dp}{p} = 0 . \quad (1.48)$$

Величины  $C$ ,  $C_p$  и  $C_V$  являются константами. Поэтому интегрирование уравнения (1.48) приводит к соотношению

$$(C - C_p)\ln V + (C - C_V)\ln p = \text{const} . \quad (1.49)$$

Разделив это соотношение на  $C - C_V$  (что возможно, если  $C \neq C_V$ ) и, произведя потенцирование, получим

$$pV^n = \text{const} , \quad (1.50)$$

где

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}. \quad (1.51)$$

Уравнение (1.50) и есть искомое уравнение политропы идеального газа для случая, когда  $C \neq C_V$ . Величина  $n$  в (1.51) называется

Таблица 1.1

Процесс	$n$	
Изобарический	0	<p>ется <i>показателем поли-тропы</i>.            Чтобы установить характер политропического процесса при <math>C = C_V</math>, обратимся к уравнению (1.49).            При <math>C = C_V</math> это уравнение принимает вид <math>(C - C_p) \ln V = const</math>, откуда следует, что <math>V</math> в ходе процесса остается постоянным.</p>
Изотермический	1	
Адиабатический	$\gamma$	
Изохорический	$\infty$	

Таким образом, политропический процесс с  $C = C_V$  является изохорическим процессом. Это можно было предвидеть заранее, поскольку  $C_V = const$  и представляет собой теплоемкость при постоянном объеме, т. е. при изохорическом процессе. Согласно (1.51) показатель политропы при изохорическом процессе стремится к бесконечности.

Остальные рассмотренные в предыдущем параграфе процессы также относятся к категории политропных процессов. Изобарическому процессу соответствует  $n = 0$  (см. (1.50)), изотермическому –  $n = 1$  и, наконец, адиабатическому –  $n = \gamma$ . Значения показателя политропы  $n$  для перечисленных процессов даны в табл. 1.1.

Решив уравнение (1.51) относительно  $C$ , получим формулу для теплоемкости идеального газа при политропическом процессе

$$C = \frac{nC_V - C_p}{n - 1}. \quad (1.52)$$

Подстановка  $n = \gamma$  обращает выражение (1.52) в нуль (при проверке этого утверждения нужно принять во внимание формулу (1.35)). Следовательно, теплоемкость идеального газа при адиабатическом процессе равна нулю. При адиабатическом процессе теплоемкость равна нулю для всех тел. Это вытекает

из того, что при адиабатическом процессе  $\delta Q=0$ , в то время как  $dT$  отличен от нуля.

Подстановка  $n = 1$  обращает выражение (1.52) в бесконечность. Таким образом, при изотермическом процессе теплоемкость бесконечно велика. Это объясняется тем, что при изотермическом процессе  $dT=0$ , в то время как  $\delta Q$  отличен от нуля.

## 1.12. Работа, совершаемая идеальным газом при различных процессах

Работа, которая совершается при переходе из состояния 1 в состояние 2 каким-либо телом над внешними телами, равна

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV . \quad (1.53)$$

(см. (1.17)). Чтобы произвести интегрирование, нужно выразить  $p$  через  $V$ . Для этого воспользуемся связью между  $p$  и  $V$  при различных процессах.

Уравнение политропы идеального газа (1.50) можно написать следующим образом

$$pV^n = p_1V_1^n = p_2V_2^n ,$$

где  $p_1$ ,  $V_1$  и  $p_2$ ,  $V_2$  – значение давления и объема газа соответственно в первом (начальном) и втором (конечном) состояниях;  $p$  и  $V$  – давление и объем в любом промежуточном состоянии. Выразим в соответствии с этим соотношение давления газа через его объем и значения параметров в начальном состоянии<sup>1</sup>

$$p = p_1 V_1^n / V^n .$$

Подстановка этого выражения в (1.53) дает

$$A_{12} = p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} . \quad (1.54)$$

Рассмотрим сначала случай  $n \neq 1$ ; тогда интеграл в (1.54) равен

---

<sup>1</sup> С таким же успехом можно выразить давление через параметры конечного состояния.

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right).$$

Подставив это значение интеграла в (1.54) и произведя несложные преобразования, получим:

$$A_{12} = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]. \quad (1.55)$$

Полученное выражение можно преобразовать, воспользовавшись тем, что, какой бы процесс ни происходил с идеальным газом, его параметры связаны уравнением состояния. В частности, это справедливо и для начального состояния:

$$p_1 V_1 = \frac{m}{M} R T_1. \quad (1.56)$$

Приняв во внимание (1.56), напишем выражение (1.55) в виде

$$A_{12} = \frac{m}{M} \frac{R T_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]. \quad (1.57)$$

Выражения (1.55) и (1.57) дают работу, совершаемую идеальным газом при любом политропическом процессе, кроме изотермического (соответствующего  $n=1$ )<sup>1</sup>. В частности, при адиабатическом процессе

$$A_{12} = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] \quad (1.58)$$

или

$$A_{12} = \frac{m}{M} \frac{R T_1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (1.59)$$

Чтобы вычислить работу идеального газа при изотермическом процессе, заменим давление в формуле (1.53) его выражением через другие величины в соответствии с уравнением состояния. В результате получим ( $T$  можно вынести за знак интеграла, поскольку она постоянна)

<sup>1</sup> При  $n=1$  выражения (1.55) и (1.57) становятся неопределенными.



$$\dot{A}_{12} = \frac{m}{M} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Итак, работа, совершаемая идеальным газом при изотермическом процессе, равна

$$A_{12} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.60)$$

При изобарическом процессе работа, совершаемая любым телом, в том числе и идеальным газом, равна, как следует из (1.53),

$$\dot{A}_{12} = p(V_2 - V_1). \quad (1.61)$$

Тот же результат получается, если положить в (1.55)  $n$  равным нулю.

В заключение отметим, что при изохорическом процессе работа равна нулю, что справедливо для любых тел.

### 1.13. Скорость звука в газах

В механике известна следующая формула для скорости распространения звука в газах:

$$c = \sqrt{\frac{dP}{d\rho}}, \quad (1.62)$$

где  $\rho$  – плотность газа. Но давление  $P$  зависит не только от  $\rho$ , а также и от температуры  $T$ . Поэтому надо указать, в каком смысле понимается производная  $dP/d\rho$ . Ньютон считал, что давление связано с плотностью законом Бойля-Мариотта:  $P/\rho = const$ . Это соответствует предположению, что разности температур между сгущениями и разрежениями воздуха в звуковой волне мгновенно выравниваются, так что распространение звука есть изотермический процесс. Если это верно, то под  $dP/d\rho$  следует понимать частную производную  $(dP/d\rho)_T$ . Тогда формула (1.62) перейдет в формулу Ньютона

$$c_N = \sqrt{\frac{P}{\rho}} = \sqrt{\frac{RT}{\mu}}, \quad (1.63)$$

где  $\mu$  – молярная масса газа, а индекс  $N$  указывает, что  $c_N$  – скорость звука, вычисленная по формуле Ньютона. Полагая для воздуха  $\mu = 28,8$  г/моль,  $T = 73$  К, получаем по формуле (1.63)  $c_N = 280$  м/с, тогда как опыт даёт  $c = 330$  м/с.

Расхождение было устранено Лапласом (1749-1827). Он указал, что колебания плотности и связанные с ними колебания температуры в звуковой волне происходят настолько быстро, а теплопроводность настолько мала, что для таких процессов теплообмен не играет никакой роли. Разности температур между сгущениями и разрежениями воздуха в звуковой волне не успевают выравняться, так что распространение звука можно считать адиабатическим процессом. В таком случае надо пользоваться не уравнением изотермы, а уравнением адиабаты (1.42). Если в это уравнение вместо объема ввести плотность  $\rho \sim 1/V$ , то оно перейдет в

$$\gamma P d\rho - \rho dP = 0, \quad (1.64)$$

откуда для адиабатического процесса

$$\frac{dP}{d\rho} = \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{ad} = \lambda \frac{P}{\rho} = \gamma \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T. \quad (1.65)$$

Поэтому вместо формулы Ньютона получаем формулу Лапласа

$$c_L = \sqrt{\gamma \frac{P}{\rho}} = c_N \sqrt{\gamma}. \quad (1.66)$$

Она даёт для скорости звука величину в  $\sqrt{\gamma}$  раз больше, чем формула Ньютона. Измерения  $\gamma$  для воздуха привели к результату  $\gamma = 1,4$ . Поэтому согласно формуле Лапласа при  $T = 273$  К скорость звука в воздухе должна быть  $c = 280\sqrt{1,4} = 330$  м/с, что согласуется с опытом.

На формулах Ньютона и Лапласа основан удобный метод экспериментального измерения отношений теплоёмкостей  $\gamma$ . Экспериментально измеряется скорость звука  $c$  в исследуемом газе. Значение  $\gamma$  вычисляется по формуле

$$\gamma = \left( \frac{c}{c_N} \right)^2,$$

где  $c_N$  – так называемая ньютонова скорость звука, т. е. величина, определяемая формулой (1.63). Величина же, определяемая формулой (1.66), называется лапласовой скоростью звука.

#### 1.14. Ван-дер-ваальсовский газ

В п.1.8 отмечалось, что поведение реальных газов хорошо описывается уравнением

$$pV_M = RT. \quad (1.67)$$

только при малых плотностях, т. е. при не слишком больших давлениях и достаточно высоких температурах (см. (1.22)). С повышением давления и уменьшением температуры наблюдаются значительные отступления от уравнения. Во втором столбце: табл.1.2 приведены значения произведения  $pV$  для массы азота, занимающей при нормальных условиях объем, равный одному литру. Указанные значения даны для различных давлений и одной и той же температуры  $0^\circ\text{C}$ .

Таблица 1.2

$P, \text{атм}$	$PV, \text{атм}\cdot\text{л}$	$\left(P + \frac{a'}{V^2}\right)(V - b'), \text{атм}\cdot\text{л}$
1	1,000	1.000
100	0.994	1.000
200	1,048	1,009
500	1.390	1,014
1000	2,069	0,893

В соответствии с уравнением (1.67) произведение  $pV$  при неизменной температуре должно оставаться постоянным. В действительности, как видно из таблицы, при давлениях порядка 200 атм наблюдаются заметные отклонения, которые, непрерывно возрастая с увеличением давления, достигают при 1000 атм более 100%.

Эти отклонения не представляются удивительными, поскольку при увеличении плотности начинают играть все большую роль объем молекул и взаимодействие между ними.

Для описания поведения газов в широком интервале плотностей было предложено много различных уравнений. Самым простым из них и вместе с тем дающим достаточно хорошие результаты оказалось уравнение Ван-дер-Ваальса. Это уравнение получено путем внесения поправок в уравнение (1.67) и имеет следующий вид:

$$\left( p + \frac{a}{V_M^2} \right) (V_M - b) = RT \quad , \quad (1.68)$$

где  $p$  — давление, оказываемое на газ извне (равное давлению газа на стенки сосуда),  $a$  и  $b$  — константы Ван-дер-Ваальса, имеющие для разных газов различные значения, определяемые опытным путем. Если давление выражено в паскалях, а объем — в кубических метрах на моль, то константа  $a$  измеряется в Па·м<sup>6</sup>/моль<sup>2</sup>, а константа  $b$  — в м<sup>3</sup>/моль. Иногда константу  $a$  выражают в атм·л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>, а константу  $b$  — в л/моль.

Из-за взаимного притяжения между молекулами газ как бы сжимается большим давлением, чем давление  $p$ , оказываемое на газ стенками сосуда, в котором он заключен. Поправка  $a/V_M^2$  характеризует ту добавку к внешнему давлению, которая обусловлена взаимным притяжением молекул друг к другу. Заметное воздействие молекул друг на друга осуществляется в пределах небольших расстояний, называемых *радиусом молекулярного действия*. Сила взаимного притяжения двух элементарных объемов, имеющих размеры порядка этого радиуса, пропорциональна как числу молекул заключенных в одном из объемов, так и числу молекул, заключенных в другом объеме. Каждое из этих чисел в свою очередь пропорционально числу молекул в единице объема, т.е. обратно пропорционально объему газа. Этими соображениями можно пояснить то обстоятельство, что поправка к давлению в (1.68) имеет вид  $a/V^2$ . Вследствие того, что молекулы обладают конечным объемом, пространство, доступное для движения молекул, оказывается меньшим, чем объем сосуда  $V_M$ . Поправка  $b$  в (1.68) характеризует ту часть объема, которая недоступна для движения молекул. Она равна нескольким суммарным объемам молекул, содержащихся в моле газа.

Уравнение (1.68) написано для одного моля газа. Чтобы перейти к уравнению для произвольной массы  $m$ , нужно учесть, что  $\nu$  молей газа при тех же условиях занимают в  $\nu$  раз больший объем:  $V = \nu V_M$ .

Заменяя в (1.68)  $V_M$  через  $V/\nu$ , получим

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

Умножив это уравнение на  $\nu$ , и, введя обозначения

$$a' = \nu^2 a, \quad b' = \nu b, \quad (1.69)$$

приходим к уравнению Ван-дер-Ваальса для  $\nu$  молей

$$\left(p + \frac{a'}{V^2}\right) (V - b') = \nu RT. \quad (1.70)$$

Буквами  $a'$  и  $b'$  обозначены константы Ван-дер-Ваальса для  $\nu$  молей. Их связь с  $a$  и  $b$  дается соотношениями (1.69). Константа  $a'$  измеряется в Па·м<sup>6</sup>, константа  $b'$  имеет размерность объема. Насколько уравнение Ван-дер-Ваальса лучше передает поведение газов, чем уравнение (1.67), можно судить по данным, приведенным в табл. 1.2. В третьем столбце таблицы даны значения величины  $\left(p + \frac{a'}{V^2}\right) (V - b')$ <sup>1</sup> для той же массы азота, для которой даны во втором столбце значения  $pV$ . Как видно из таблицы, уравнение Ван-дер-Ваальса гораздо лучше согласуется с экспериментом, чем уравнение (1.67).

В соответствии с тем фактом, что все реальные газы с уменьшением плотности приближаются по своим свойствам к идеальному газу, уравнение Ван-дер-Ваальса в пределе, при стремлении объема к бесконечности, переходит в уравнение (1.67). В этом можно убедиться, вынеся в уравнении (1.70)  $p$  и  $V$  за скобки

$$pV \left(1 + \frac{1}{pV} \frac{a'}{V}\right) \left(1 - \frac{b'}{V}\right) = \nu RT$$

и приняв во внимание, что произведение  $pV$  остается примерно постоянным.

<sup>1</sup> В соответствии с (1.70) эта величина должна быть безразмерной.

Реальные газы следуют уравнению Ван-дер-Ваальса лишь приближенно. Воображаемый газ, точно подчиняющийся уравнению (1.68), называется Ван-дер-ваальсовским.

Внутренняя энергия Ван-дер-ваальсовского газа должна включать в себя, кроме кинетической энергии молекул, энергию взаимодействия между молекулами. Для нахождения внутренней энергии Ван-дер-ваальсовского газа воспользуемся тем обстоятельством, что работа, совершаемая при расширении газа, против сил взаимного притяжения молекул друг к другу, равна приращению энергии взаимодействия:  $d'A = dE_p$ . Силы взаимного притяжения между молекулами учтены в уравнении (1.68) с помощью добавки к давлению, равной  $a/V_M^2$ . Соответственно работа против сил взаимодействия между молекулами может быть представлена в виде  $(a/V_M^2)dV_M$  (подобно этому работа, совершаемая газом против внешних сил, определяется выражением  $PdV$ ). Таким образом,

$$dE_p = \frac{a}{V_M^2} dV_M.$$

Интегрирование этого выражения дает, что

$$E_p = -\frac{a}{V_M} + const. \quad (1.71)$$

Внутренняя энергия ван-дер-ваальсовского газа зависит как от объема, так и от температуры. Следовательно, выражение для  $U_M$  имеет вид:

$$U_M = f(T) - \frac{a}{V_M}$$

(мы включили  $const$  выражения (1.69) в  $f(T)$ ). Это выражение в пределе при стремлении объема к бесконечности должно переходить в выражение (1.28) для внутренней энергии идеального газа. Следовательно,  $f(T) = C_V T$ .

Итак, внутренняя энергия моля ван-дер-ваальсовского газа определяется формулой

$$U_M = C_V T - \frac{a}{V_M}. \quad (1.72)$$

Внутренняя энергия  $\nu$  молей будет в  $\nu$  раз больше:

$$U = \nu C_V T - \frac{a'}{V} \quad (1.73)$$

(мы учли, что  $v^2 a = a'$  и  $vV_m = V$ ). По формулам (1.72) и (1.73) можно находить приближенные значения внутренней энергии реальных газов.

### 1.15. Эффект Джоуля-Томсона

Зависимость внутренней энергии идеального газа от температуры и объёма даёт возможность получения низких температур за счёт расширения газа.

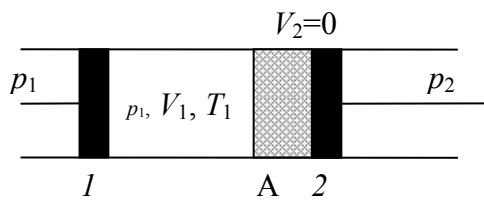


Рис. 1.8

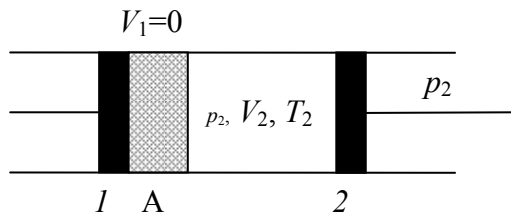


Рис. 1.9

Особый интерес представляет процесс, предложенный Джоулем и осуществлённый позднее Томсоном (Кельвином). В трубе с теплоизолированными стенками, разделённой на две части пористой перегородкой А, могут перемещаться два поршня. В начале эксперимента 1 моль некоторого реального газа занимает объём  $V_1$  между левым поршнем и перегородкой при температуре  $T_1$  и давлении  $p_1$ . Правый поршень занимает положение вплотную к перегородке и находится под давлением  $p_2$  (рис.1.8). В процессе эксперимента левый поршень под давлением  $p_1$  медленно продавливает газ через перегородку. При этом правый поршень перемещается под давлением  $p_2$ . В результате этих действий весь газ оказывается справа от перегородки, занимая объём  $V_2$  при температуре  $T_2$  и давлении  $p_2$  (рис.1.9). Определим соотношение между температурами  $T_1$  и  $T_2$ .

В соответствии с первым началом термодинамики при адиабатном процессе продавливания газа, или, как говорят, в процессе дросселирования газа, изменение внутренней энергии равно

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2. \quad (1.74)$$

Пусть объём  $V_2$  настолько велик, что газ после дросселирования можно считать идеальным. Тогда:

$$\frac{RT_2}{\gamma-1} - \frac{RT_1}{\gamma-1} + \frac{a}{V_1} = \frac{RT_1}{\gamma-1} - \frac{a}{V_1-b} - RT_2,$$

учитывая, что  $\frac{R}{\gamma-1} = C_V$ , получим

$$T_2(C_V + R) = T_1 \left( C_V + R \frac{V_1}{V_1 - b} \right) - \frac{2a}{V_1}. \quad (1.75)$$

Теперь рассмотрим несколько случаев:

1. Пусть в объёме  $V_1$  тоже находится идеальный газ, т.е.  $a = b = 0$ . Это значит, что  $T_1 = T_2$  и эффект Джоуля-Томпсона не наблюдается.
2. Пусть между молекулами в реальном газе преобладают силы отталкивания, т.е. силы притяжения стремятся к нулю ( $a = 0$ ). В этом случае  $T_2 > T_1$ , наблюдается эффект Джоуля-Томпсона – изменение температуры реального газа при очень малом адиабатическом изменении объёма и давления. В данном случае газ нагревается. Это можно объяснить тем, что при наличии одних только сил отталкивания между молекулами газ представляет собой как бы сжатую пружину. При расширении газа потенциальная энергия переходит в кинетическую энергию хаотического движения молекул.
3. Пусть между молекулами в реальном газе преобладают силы притяжения, т.е. силы отталкивания стремятся к нулю ( $b = 0$ ). Тогда  $T_2 < T_1$ , также наблюдается эффект Джоуля-Томпсона. В данном случае газ охлаждается. Объяснение такого эффекта аналогично: охлаждение является следствием того, что для расширения газу необходимо совершить работу против сил притяжения между молекулами. При этом их кинетическая энергия должна уменьшиться.

Третий случай выполняется для многих газов и применяется в технике (для получения низких температур).

### 1.16. Равновесие жидкости и насыщенного пара

Рассмотрим процесс сжатия вещества при постоянной температуре. Первоначально вещество предполагается газообразным. Вначале, по мере уменьшения объёма, давление газа будет расти (рис.1.10). По достижении объёма  $V_r$  давление перестаёт изменяться, а вещество перестаёт быть однородным – часть газа конденсируется в жидкость. Происходит расслоение вещества на две фазы: жид-



кую и газообразную. По мере дальнейшего уменьшения объема всё большая часть вещества переходит в жидкую фазу, причем переход осуществляется при постоянном объеме  $p_{н.п}$  (давление насыщенного пара). После того как процесс конденсации заканчивается (это происходит при достижении объема  $V_{ж}$ ), дальнейшее уменьшение объема начинает сопровождаться быстрым ростом давления.

На рис.1.10  $V_{г}$  есть объем, занимаемый веществом в газообразном состоянии при давлении  $p_{н.п}$ ,  $V_{ж}$  – объем вещества в жидком состоянии при том же давлении.

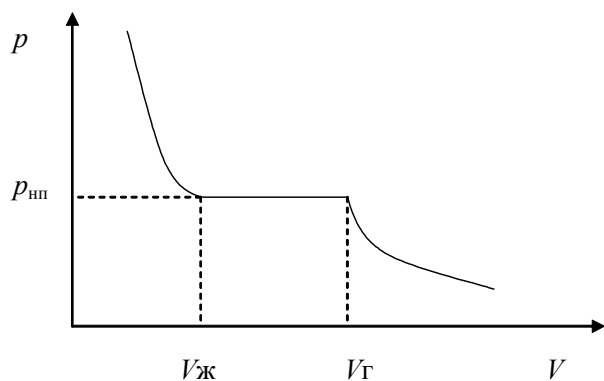


Рис.1.10

При любом промежуточном значении объема часть вещества с массой  $m_{ж}$  будет находиться в жидком, а  $m_{п}$  – в парообразном состоянии. Найдем отношение  $m_{ж}/m_{п}$ . Назовем удельным объемом  $V'$  объем единицы массы вещества. Тогда, если масса вещества равна  $m$ , удельные объемы насыщенного пара и жидкости при давлении насыщенного пара будут равны:

$$V'_n = \frac{V_{г}}{m}, \quad (1.76)$$

$$V'_{жс} = \frac{V_{жс}}{m}$$

В состоянии, при котором масса жидкой фазы равна  $m_{ж}$ , а масса пара  $m_{п}$ , на долю жидкости будет приходиться объем  $V'_{жс} m_{ж}$ , а на долю насыщенного пара – объем  $V'_n m_{п}$ . В сумме оба эти объема должны быть равны объему  $V$

$$V = V'_{жс} m_{ж} + V'_n m_{п}$$

Подставив сюда выражение (1.76) для удельных объемов и заменив массу  $m$  суммой  $m_{ж} + m_{п}$  получим:

$$V = V'_{жс} \frac{m_{жс}}{m_{жс} + m_{п}} + V'_n \frac{m_{п}}{m_{жс} + m_{п}},$$

отсюда

$$\frac{m_{жс}}{m_n} = \frac{V_r - V}{V - V_{жс}}. \quad (1.77)$$

Таким образом, отношение масс жидкости и насыщенного пара в двухфазном состоянии равно отношению отрезков, на которые делит горизонтальный участок изотермы точка, изображающая состояние.

Отметим, что при температурах, далеких от критической, различий между объемами жидкости и пара бывает намного больше. Например, удельный объем насыщенного водяного пара при  $100^\circ\text{C}$  в 1600 раз превышает удельный объем жидкой воды при той же температуре.

Итак, на диаграмме состояниям равновесия между жидкостью и насыщенным паром соответствует горизонтальный участок изотермы. Этот результат является общим для всех двухфазных состояний. Соотношение, аналогичное (1.77), имеет вид:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{V_2 - V}{V - V_1}$$

( $m_1$  и  $m_2$  – массы вещества в первой и второй фазах).

### 1.17. Критическое состояние

На рис. 1.11 приведены изотермы реального газа для некоторых значений температуры. Из рисунка видно, что с повышением температуры горизонтальный участок изотермы сокращается, стягиваясь в точку при  $T_{кр}$ , называемой *критической*. Соответственно,

уменьшается различие в удельных объемах, а, следовательно, и в плотностях жидкости и насыщенного пара. При критической температуре это различие полностью исчезает. Одновременно исчезает всякое различие между жидкостью и паром. Температурный ход плотности жидкости и насыщенного пара показан на рис.1.11.

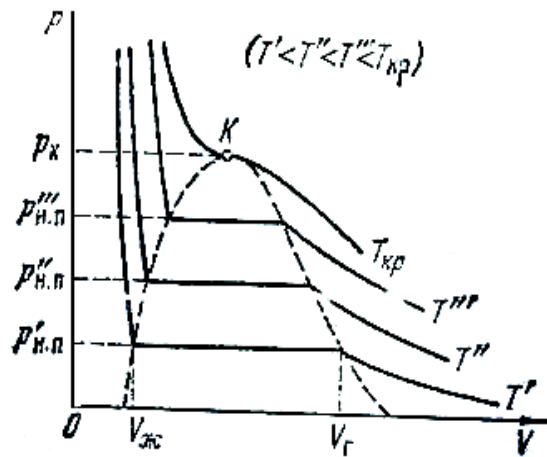


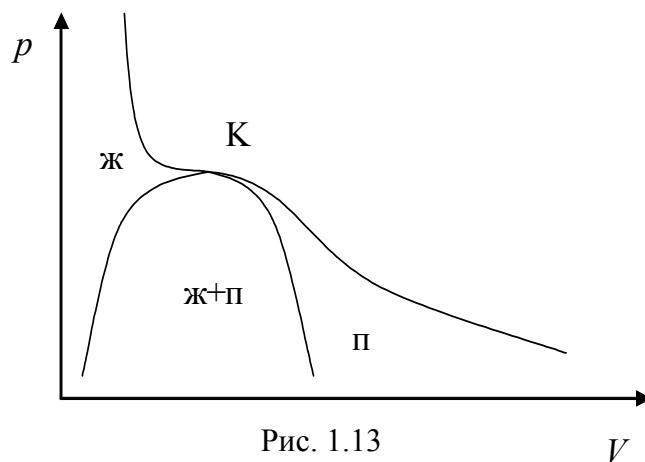
Рис.1.11

Точка  $K$ , являющаяся пределом, к которому приближаются горизонтальные отрезки изотерм при стремлении температуры к критическому значению, именуется *критической точкой*. Состояние, изображаемое точкой  $K$ , называется *критическим состоянием* вещества. Объем, давление и температура, отвечающие этому критическому состоянию, называются *критическими величинами*.



Для критической изотермы точка  $K$  служит точкой перегиба. Касательная к изотерме в точке  $K$  расположена параллельно оси  $V$ .

Из рис. 1.11 следует, что давление насыщенного пара растет с температурой, достигая при критической температуре значения  $p_{кр}$ . При температурах выше критической понятие насыщенного пара теряет смысл. Поэтому кривая зависимости давления насыщенного пара от температуры заканчивается в критической точке.



Если провести линию через крайние точки горизонтальных участков изотерм (рис.1.11), получится колоколообразная кривая, ограничивающая область двухфазных состояний вещества. Такая кривая называется *бинодаль*. При температурах выше критической вещество при любом давлении окажется однородным. При таких температурах никаким сжатием не может быть осуществлено ожижение вещества. Понятие критической температуры впервые было введено Д.И. Менделеевым в 1860 г. Менделеев назвал ее температурой абсолютного кипения жидкости и рассматривал как ту температуру, при которой исчезают силы сцепления между молекулами и жидкость превращается в пар, независимо от давления и занимаемого ею объема.

Колоколообразная кривая и участок критической изотермы, лежащей слева от точки  $K$ , делят диаграмму на три области (рис. 1.13). Наклонной штриховкой помечена область однородных состояний вещества. Под колоколообразной кривой располагается область двухфазных состояний и, наконец, область, лежащая справа от кривой и верхней ветки критической изотермы, представляет собой область однородных газообразных состояний вещества. В последней можно особо выделить часть, лежащую под правой ветвью критической изотермы, назвав её областью пара. Любое состояние в этой области отличается от остальных газообразных состояний в том отношении, что при изотермическом сжатии вещество, первоначально находившееся в таком состоянии, претерпевает процесс ожиджения. Вещество, находящееся в одном из состояний при температуре выше критической, не может быть ожиджено никаким сжатием. Подразделение газообразных состояний на газ и пар не является общепринятым.

Выбрав процесс перехода так, чтобы он не пересекал двухфазную область (рис. 1.14), можно осуществить переход из жидкого состояние в газообразное (и наоборот) без расслаивания вещества на две фазы. В этом случае в процессе перехода вещество будет все время оставаться однородным.

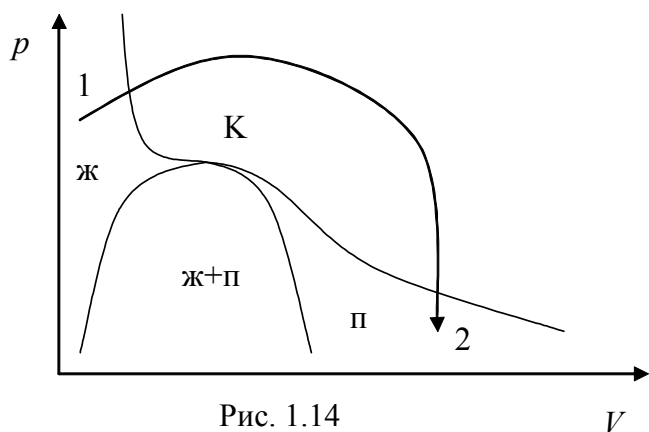


Рис. 1.14

Используя уравнение Ван-дер-Ваальса, из п.1.13, можно найти связь критических параметров системы с постоянными  $a$  и  $b$ :

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

### 1.18. Пересыщенный пар и перегретая жидкость

В п. 1.14 приведено уравнение (1.68), предложенное Ван-дер-Ваальсом для описания состояния газов при больших плотностях. На рис. 1.15 изображены изотермы Ван-дер-Ваальса, т.е. кривые, описываемые уравнением (1.68), для нескольких температур.

Характерным для изотерм является то, что для температур, не превышающих значение  $T_{кр}$ , у кривых имеется S-образный завиток, в области которого заданному значению давления соответствуют три различных значения объема. У реальных изотерм такого завитка нет, вместо него у них имеется прямолинейный горизонтальный участок. На рис. 1.16 наложены одна на другую реальная изотерма и изотерма Ван-дер-Ваальса.

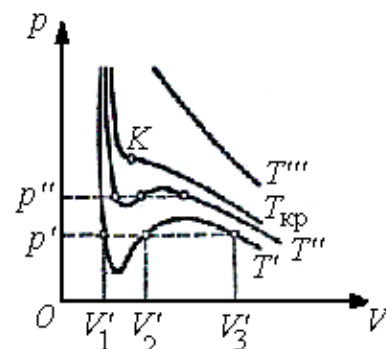


Рис.1.15

Оказывается, что уравнение Ван-дер-Ваальса довольно хорошо описывает ход изотермы при объемах, больших  $V_{Г}$ . При объемах, меньших  $V_{ж}$ , ход реальной изотермы также примерно следует уравнению Ван-дер-Ваальса. Таким образом,

это уравнение описывает не только газообразное, но и жидкое состояние вещества. Из сопоставления изотермы Ван-дер-Ваальса с реальной изотермой вытекает, что эти изотермы примерно совпадают на участках, отвечающих однофазным состоянием вещества, но ведут себя совершенно различным образом в области рас-

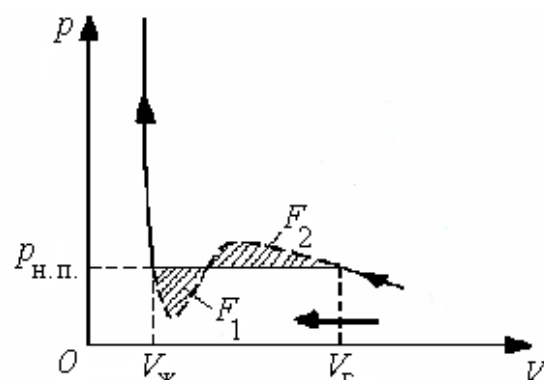


Рис.1.16

слоения на две фазы. Вместо S-образного завитка на изотерме Ван-дер-Ваальса реальная изотерма имеет в этой области прямолинейный горизонтальный участок, который располагается так, что охватываемые завитком площади (рис. 1.16) одинаковы.

Расслоение на 2 фазы объясняется неустойчивостью однородных состояний, отвечающих завитку 1-2-3-4 (рис.1.17). Неустойчивость состояний на участке 2-3 становится очевидной, если учесть, что на этом участке производная  $dp/dV$  положительна. Следовательно, вещество, способное пройти последовательность состояний 2-3, обладало бы совершенно противоестественными свойствами: увеличение объема газа сопровождалось бы не уменьшением, а ростом давления.

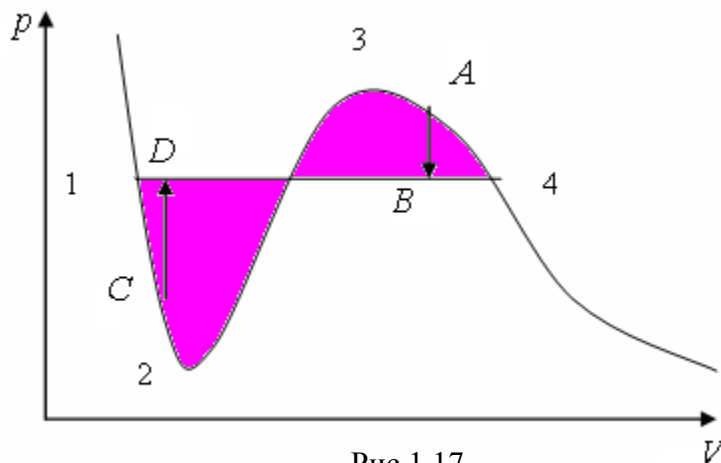


Рис.1.17

На участках 1-2, 3-4 производная  $dp/dV$  отрицательна, так что, казалось бы, эти участки могли бы реализоваться. Действительно, при известных условиях состояния, соответствующие этим участкам, могут осуществляться. Правда, они не вполне устойчивы; достаточно, например, в состоянии  $A$  попадания в пар пылинки, чтобы всё вещество распалось на две фазы и перешло в состояние  $B$ . Подобные не вполне устойчивые состояния называются *метастабильными*. Вещество в состояниях 1-2 называется *перегретой жидкостью*, вещество в состояниях 3-4 называется *пересыщенным паром*. При достаточно низких температурах нижняя часть завитка изотермы Ван-дер-Ваальса пересекает ось  $V$  и переходит в область отрицательных давлений. Вещество под отрицательным давлением, очевидно, находится в состоянии не сжатия, а растяжения. Такие состояния также могут быть при известных условиях реализованы. Таким образом, участок 5-6 на нижней изотерме соответствует перегретой, а участок 6-7 – *растянутой жидкости*.

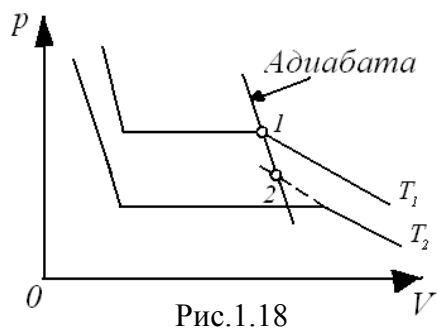


Рис.1.18

Рассмотрим условия, при которых могут быть осуществлены метастабильные состояния. Начнем с пересыщенного пара. Если пар совершенно не содержит посторонних включений, конденсация его в жидкость начаться не может. Для образования капельки необходимо, чтобы большое количество мо-

лекул одновременно сблизилась на расстояния того же порядка, что и расстоя-

ние между молекулами в жидкости, а это совершенно невероятно. Для возникновения конденсации необходимо наличие так называемых центров конденсации, которые улавливают подлетающие к ним молекулы и переводят их в конденсированную фазу. Центрами конденсации могут служить пылинки, капельки жидкости и, особенно, заряженные частицы (ионы).

Таким образом, если пар тщательно очистить от посторонних включений и ионов, то он может находиться при давлении, превышающем давление насыщенных паров при данной температуре. Такое состояние будет метастабильным: достаточно возникнуть хотя бы одному центру конденсации, как состояние пересыщенного пара будет нарушено и вещество перейдет в двухфазное состояние.

Практически пересыщенный пар можно получить, подвергнув пересыщенный пар резкому расширению. Быстрое расширение происходит без теплообмена с внешней средой и сопровождается охлаждением пара. Точка, изображающая состояние пара, перемещается при этом по адиабате. Адиабата, как было показано в п. 1.10, идет круче, чем изотерма, вследствие чего пар неустойчивого состояния 1, соответствующего температуре  $T_1$  (рис. 1.18), может перейти в метастабильное состояние 2, соответствующее более низкой температуре  $T_2$ . Такой процесс используется в *камере Вильсона* — приборе, предназначенном для наблюдения следов заряженных частиц (например,  $\alpha$ -частиц). Содержащийся в камере Вильсона воздух, насыщенный парами воды или спирта, подвергается резкому расширению. В результате воздух охлаждается, и пары оказываются в состоянии пересыщения. Влетевшая в камеру частица вызывает ионизацию молекул на своем пути. Пересыщенный пар конденсируется на возникших ионах в мелкие капельки, образуя хорошо видимый след.

Рассмотрим условия получения перегретой жидкости. Процесс бурного парообразования (т. е. кипения) может, как и процесс конденсации, происходить на инородных включениях, например на песчинках или пузырьках газа, растворенного в жидкости. Если жидкость тщательно очистить от твердых включений и растворенных в ней газов, то путем нагревания ее можно перевести в состояние с давлением, меньшим  $p_{н.п}$  при данной температуре, без того, чтобы жидкость вскипала. Это и будет состояние перегретой жидкости.

Состояние перегретой жидкости является метастабильным. Достаточно бросить в перегретую жидкость песчинку для того, чтобы жидкость вскипела, и вещество перешло в стабильное двухфазное состояние (см. переход  $C-D$  на рис. 1.17).

Растянутую жидкость, например ртуть, можно получить следующим образом. Если погрузить в ртуть запаянную с одного конца длинную стеклянную трубку и, повернув ее запаянным концом вверх, осторожно вытаскивать наружу, то в такой трубке можно получить столб ртути, значительно превышающий 760 мм. Следовательно, ртуть в трубке будет удерживаться не силой атмосферного давления, а имеющимся между молекулами сцеплением. Ртуть в трубке будет находиться в состоянии растяжения, т. е. под отрицательным давлением.

### 1.19. Энтропия как функция состояния. Энтропия идеального газа

Величина  $S$ , определяемая соотношением  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  (только для обратимых процессов), называется энтропией системы. Это понятие было введено в термодинамику Клаузиусом в середине XIX века.

Несмотря на то, что изменение количества теплоты зависит от процесса, энтропия является функцией состояния. Для необратимых процессов будет выполняться неравенство:  $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ . Интегрируя обе части полученного выражения

получим неравенство, которое называется неравенством Клаузиуса:  $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ ,

которое для квазистатических (процессов, состоящих из непрерывно следующих друг за другом равновесных состояний) процессов переходит в равенство

$$\oint_{\text{квст}} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Пусть система может переходить из начального состояния 1 (рис. 1.19) в конечное состояние 2 несколькими способами, каждый из которых является квазистатическим процессом. Возьмём два из

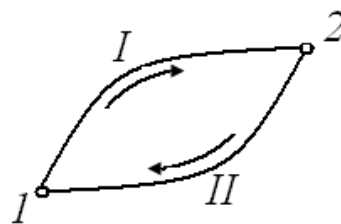


Рис. 1.19



них *I* и *II*. Эти процессы можно объединить в один квазистатический круговой процесс  $1 \rightarrow I \rightarrow 2 \rightarrow II \rightarrow 1$ . Применим равенство Клаузиуса:

$$\int_{1 \rightarrow I \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2 \rightarrow II \rightarrow 1} \frac{\delta Q}{T} = 0, \text{ или}$$

$$\int_{1 \rightarrow I \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} - \int_{2 \rightarrow II \rightarrow 1} \frac{\delta Q}{T} = 0, \text{ или, наконец,}$$

$$\int_{1 \rightarrow I \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{2 \rightarrow II \rightarrow 1} \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.78)$$

Количество теплоты, полученное системой, делённое на абсолютную температуру  $T$ , при которой оно было получено, иногда называют приведённым количеством теплоты. Величина  $\frac{\delta Q}{T}$  есть элементарное приведённое количество теплоты, полученное в бесконечно малом процессе, а интеграл  $\int \frac{\delta Q}{T}$  можно назвать приведённым количеством теплоты, полученным в конечном процессе. Тогда равенству Клаузиуса (1.78) можно дать следующую формулировку: приведённое количество теплоты, квазистатически полученное системой, не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным положениями системы. Этот результат позволяет ввести новую функции состояния – энтропию. То есть энтропия – функция состояния.

Рассчитаем энтропию идеального газа. Для этого используем первое начало термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta A = \frac{\nu R dT}{\gamma - 1} + p dV. \quad (1.79)$$

Подставим (1.79) в выражение, определяющее энтропию:

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{\nu R dT}{(\gamma - 1)T} + \int \frac{\nu R dV}{V} = \frac{\nu R}{(\gamma - 1)} \ln T + \nu R \ln V + const = \nu R \ln(T^{\frac{1}{\gamma - 1}} V) + const. \quad (1.80)$$

Это равенство также доказывает, что энтропия – функция состояния, поскольку при выводе не было сделано никаких предположений по поводу происходящего в системе процесса.

## 1.20. Макро- и микросостояния. Статистический вес

Состояние макроскопического тела (т.е. тела, образованного огромным количеством молекул) может быть задано с помощью объема, давления, температуры, внутренней энергии и других макроскопических (т.е. характеризующих все тело в целом) величин. Охарактеризованное таким способом состояние называется *макросостоянием*.

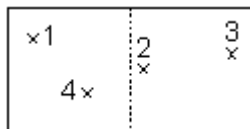


Рис.1.20

Состояние макроскопического тела, охарактеризованное настолько подробно, что оказываются заданными состояния всех образующих тело молекул, называется *микросостоянием*.

Всякое макросостояние может быть осуществлено различными способами, каждому из которых соответствует некоторое микросостояние тела. Число различных микросо-

стояний, соответствующих данному макросостоянию, называется *статистическим весом* или *термодинамической вероятностью макросостояния*. Таким образом, статистический вес представляет собой число микроскопических способов, которыми может быть осуществлено данное макросостояние.

Чтобы пояснить понятие статистического веса, рассмотрим способы, которыми молекулы газа могут распределяться между двумя половинами сосуда, в котором заключен газ. Пусть общее число молекул равно  $N$ . В качестве характеристики состояния газа примем число молекул, находящихся в левой половине сосуда, которое мы обозначим буквой  $n$  (соответственно число молекул в правой половине сосуда будет равно  $N-n$ ). Состояние отдельной молекулы будем характеризовать указанием на то, в какой из половин сосуда она находится. Такое описание состояния газа и состояния отдельных молекул является, конечно, далеко не полным. Однако оно достаточно для того, чтобы выяснить на этом примере характерные особенности статистического поведения любых макросистем.

Начнем со случая, когда полное число молекул равно четырем (рис.1.20). Каждая молекула с равной вероятностью может находиться как в левой, так и в правой половине сосуда. Поэтому вероятность того, что, скажем, молекула  $1$  окажется в левой половине сосуда, равна  $1/2$ . *Пребывание* в левой половине со-

суда молекулы 1 и пребывание в той же половине сосуда молекулы 2 являются статистически независимыми событиями. Поэтому вероятность одновременного нахождения в левой части сосуда молекул 1 и 2 равна произведению вероятностей, т.е.  $(1/2)^2$ . Продолжая эти рассуждения, получим, что вероятность одновременного нахождения в левой половине сосуда всех четырех молекул равна  $(1/2)^4$ .

Из аналогичных рассуждений вытекает, что вероятность любого размещения молекул в сосуде (скажем такого, при котором 1-я и 4-я молекулы будут находиться в левой половине сосуда, а 2-я и 3-я – в правой), также равна  $(1/2)^4$ . Каждое из размещений представляет собой некоторое микросостояние газа. Из сказанного выше следует, что вероятность всех микросостояний одинакова и равна  $(1/2)^4$ .

Таблица 1.3

Состояние		Способы реализации состояния		Число способов реализации данного состояния ( $\Omega$ )
Число молекул слева	Число молекул справа	№ молекул, находящихся слева	№ молекул, находящихся справа	
0	4	—	1, 2, 3, 4	1
1	3	1 2 3 4	2, 3, 4 1, 3, 4 1, 2, 4 1, 2, 3	4
2	2	1, 2 1, 3 1, 4 2, 3 2, 4 3, 4	3, 4 2, 4 2, 3 1, 4 1, 3 1, 2	6
3	1	1, 2, 3 1, 2, 4 1, 3, 4 2, 3, 4	4 3 2 1	4
4	0	1, 2, 3, 4	—	1
		Всего способов		$2^4=16$

В табл. 1.3 приведены все мыслимые способы распределения молекул между половинами сосуда (все микросостояния газа). Состояние, характери-

зубое тем, что, скажем, в левой части сосуда находится одна молекула (безразлично какая), а в правой части – три молекулы, представляет собой макросостояние. Из таблицы видно, что такому макросостоянию соответствует 4 микросостояния. Следовательно, статистический вес данного макросостояния равен 4, а вероятность (обычная, а не термодинамическая) равна  $4/16$ . макросостояние, при котором в обеих частях сосуда находится одинаковое число молекул, реализуется с помощью шести микросостояний. Соответственно его статистический вес равен 6, а вероятность (обычная) равна  $6/16$ .

Из рассмотренного примера вытекает, что все микросостояния данной системы равновероятны, вследствие чего статистический вес оказывается пропорциональным вероятности (обычной) макросостояния. Утверждение о равновероятности всех микросостояний лежит в основе статистической физики и носит название эргодической гипотезы.

Согласно табл. 1.3 в случае четырех молекул имеется большая вероятность (равная  $1/8$ ) того, что все молекулы соберутся в одной из половин сосуда (левой или правой). Однако с увеличением числа молекул положение существенно меняется.

Найдем число способов (число микросостояний), посредством которых может быть осуществлено макросостояние, характеризуемое тем, что в левой половине сосуда окажется  $n$  молекул из общего числа их  $N$ , а в правой половине –  $(N-n)$  молекул. Для этого пронумеруем молекулы, приписав им номера от 1 до  $N$ . Затем станем отбирать по одной молекуле и помещать их в левую половину сосуда. Первую молекулу можно выбрать  $N$  способами, вторую –  $(N-1)$  способом, третью –  $(N-2)$  способами, наконец,  $n$ -ю молекулу можно выбрать  $(N-n+1)$  способом. Оставшиеся  $(N-n)$  молекул поместим в правую половину сосуда.

Из сказанного выше следует, что число  $z$  способов, с помощью которых можно отобрать случайным образом из общего числа  $N$  молекул  $n$  молекул для левой половины сосуда, равно

$$z = N(N-1)(N-2)\dots(N-n+1).$$

Домножив и разделив это число на  $(N-n)!$ , получим выражение

$$z = \frac{N!}{(N-n)!}. \quad (1.81)$$

Однако не все  $z$  способов приводят к отличающимся друг от друга микросостояниям. Отдельные микросостояния отличаются только совокупностью номеров молекул, отобранных для каждой из половин сосуда, но не последовательностью, в которой эти молекулы отбирались. Например, при  $N = 3$  и  $n = 2$  получаются выборки:

$$\begin{array}{ccc} 1-2 & 2-1 & 3-1 \\ 1-3 & 2-3 & 3-2 \end{array}$$

Из них выборки 1–2 и 2–1 отвечают одному и тому же микросостоянию (в левой половине 1-я и 2-я молекулы, в правой – 3-я). То же самое относится к выборкам 1–3 и 3–1, а также 2–3 и 3–2. Таким образом, выборки, отличающиеся только перестановкой  $n$  номеров молекул, отобранных для левой половины сосуда (таких выборок  $n!$ ), соответствуют одному и тому же микросостоянию. Следовательно, чтобы получить число микросостояний, с помощью которых может быть осуществлено макросостояние  $(n, N-n)$ , нужно разделить число (1.81) на  $n!$ . В результате для статистического веса получается выражение

$$\Omega(n, N-n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (1.82)$$

Легко убедиться в том, что  $\Omega(2, 4-2) = 6$ , а  $\Omega(1, 4-1) = 4$  (см. табл. 1.3).

В табл. 1.4 приведены значения  $\Omega$ , вычисленные по формуле (1.82) для случая  $N = 24$ . Полное число способов распределения 24 молекул между двумя половинами сосуда равно  $2^{24} = 16777216$ , и только в двух случаях все молекулы оказываются

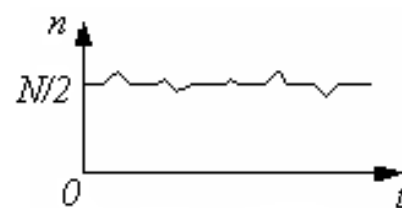


Рис. 1.21

сосредоточенными в одной из половин сосуда. Вероятность такого события равна примерно  $10^{-7}$ . В четырех кубических сантиметрах воздуха содержится около  $10^{20}$  молекул. Вероятность того, что все эти молекулы соберутся в одной из половин сосуда, равна двум, деленным на два в степени  $10^{20}$ , что составляет приблизительно  $10^{-3 \cdot 10^{19}}$ . Эта вероятность настолько мала, что практически ее можно считать равной нулю.

На рис. 1.21 изображен график, показывающий, как меняется число молекул  $n$  в одной из половин сосуда с течением времени. Это число колеблется около среднего значения, равного  $N/2$ .

Случайные отклонения значений какой-либо физической величины  $x$  от ее среднего значения  $\langle x \rangle$  называются *флуктуациями* этой величины. Обозначив флуктуацию через  $\Delta x$ , получим, что

$$\Delta x = x - \langle x \rangle. \quad (1.83)$$

Среднее арифметическое величины (1.83) равно нулю. Действительно,

$$\langle \Delta x \rangle = \langle (x - \langle x \rangle) \rangle = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0.$$

Таблица 1.4

Число молекул		$\Omega$	Вероятность	Число молекул		$\Omega$	Вероятность
слева	справа			слева	справа		
0	24	1	$6 \cdot 10^{-7}$	9	15	1307504	$7,8 \cdot 10^{-2}$
1	23	24	$1,4 \cdot 10^{-6}$	10	14	2161256	0,117
2	22	276	$1,6 \cdot 10^{-5}$	11	13	2496144	0,149
3	21	2024	$1,2 \cdot 10^{-4}$	12	12	2704156	0,161
4	20	10626	$6,3 \cdot 10^{-4}$	13	11	2496144	0.149
5	21	42504	$2,5 \cdot 10^{-3}$	***	***	***	***
6	18	134596	$8 \cdot 10^{-3}$	23	1	24	$1,4 \cdot 10^{-6}$
7	17	346104	$2 \cdot 10^{-2}$	24	0	1	$6 \cdot 10^{-7}$
8	16	735471	$4,4 \cdot 10^{-2}$				
Всего $2^{24} = 16777216$ способов							

Поэтому в качестве характеристики флуктуации берут среднюю квадратичную флуктуацию, равную

$$\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}. \quad (1.84)$$

Более показательна относительная флуктуация величины  $x$ , которая определяется отношением

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}}{\langle x \rangle}. \quad (1.85)$$

В статистической физике доказывается, что относительная флуктуация аддитивной величины (т.е. такой величины, значение которой для тела равно

сумме значений для отдельных его частей) обратно пропорциональна корню квадратному из числа  $N$  образующих тело молекул:

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle}}{\langle x\rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (1.86)$$

Вычислим на основании данных табл. 1.4 относительную флуктуацию числа молекул в левой половине сосуда. Вычисления будем производить по формуле  $\langle x\rangle = \frac{\sum N_i x_i}{N} = \sum P_i x_i$ . В табл. 1.5 приведены значения флуктуации и их вероятности  $P$ . В соответствии с этими данными

$$\begin{aligned} \langle(n - N/2)^2\rangle &= \\ &= (-2)^2 \cdot 1/16 + (-1)^2 \cdot 4/16 + (0)^2 \cdot 6/16 + (+1)^2 \cdot 4/16 + (+2)^2 \cdot 1/16 = 1. \end{aligned}$$

Следовательно, средняя квадратичная флуктуация равна  $\sqrt{1} = 1$ , а относительная флуктуация равна  $1/2$  (среднее значение  $n$  равно 2). Аналогичные вычисления, произведенные с помощью данных табл. 1.4, дают для средней квадратичной флуктуации значение 2,45, а для относительной флуктуации – значение 0,204. Легко убедиться в том, что

$$0,5 : 0,204 = \sqrt{24 : 4}. \quad (1.87)$$

Это соотношение согласуется с формулой (1.86).

Из табл. 1.4 следует, что отклонения от среднего числа молекул (равного 12) не более чем на 2 молекулы осуществляются с вероятностью, равной 0,7, а отклонения не более чем на 3 молекулы – с вероятностью, равной 0,85. Если бы число молекул могло быть дробным, мы могли бы сказать, что большую часть времени газ находится в таких состояниях, в которых отклонения числа молекул от среднего не превышают среднюю квадратичную флуктуацию, т.е. 2,45.

Составив пропорцию, аналогичную (1.87), для  $N = 4$  и  $N = 10^{20}$ , получим относительную флуктуацию (о.ф.) числа молекул в левой половине сосуда для случая, когда  $N = 10^{20}$ . Эта пропорция имеет вид:

$$0,5 : \text{о.ф.} = \sqrt{10^{20} : 4},$$

откуда о.ф. =  $10^{-10}$ . Полученный результат означает, что число молекул в одной из половин сосуда претерпевает изменения, в основном не превышающие единицу десятой значащей цифры.

Мы рассмотрели флуктуации числа молекул в одной из половин сосуда. Другие макроскопические характеристики, такие как давление, плотность газа в разных точках пространства и т.д., также испытывают флуктуации, т.е. отклонения от средних значений.

Равновесным является такое макросостояние системы, которое не имеет тенденции к изменению с течением времени. Ясно, что отсутствие такой тенденции будет сильнее всего выражено у наиболее вероятного из всех макросостояний, мыслимых для данной системы. Вероятность состояния пропорциональна его статистическому весу. Поэтому равновесное состояние изолированной системы можно определить как состояние, статистический вес которого максимален.

Таблица 1.5

$n-N/2$	$P$
-2	1/16
-1	4/16
0	6/16
+1	4/16
+2	1/16

Система, находящаяся в равновесном состоянии, время от времени самопроизвольно отклоняется от равновесия. Однако эти отклонения являются незначительными и кратковременными. Подавляющую часть времени система проводит в равновесном состоянии, характеризуемом максимальным статистическим весом.

Статистическая физика вскрывает природу необратимых процессов. Предположим, что вначале газ находился в левой половине сосуда, которая отделялась перегородкой от правой пустой половины. Если убрать перегородку, газ самопроизвольно распространится на весь сосуд. Этот процесс будет необратимым, так как вероятность того, что в результате теплового движения все молекулы соберутся в одной из половин сосуда, практически равна нулю. Следовательно, сам по себе, без воздействия извне, газ не сможет снова сосредоточиться в левой половине сосуда.

Таким образом, процесс распространения газа на весь сосуд оказывается необратимым вследствие того, что обратный ему процесс маловероятен. Этот



вывод может быть распространен и на другие процессы. Всякий необратимый процесс – это такой процесс, обратный которому крайне маловероятен.

### 1.21. Связь энтропии со статистическим весом. Свойства энтропии

В предыдущем параграфе мы установили, что вероятность макросостояния (в дальнейшем мы будем говорить просто – состояния) пропорциональна его статистическому весу  $\Omega$ , т.е. числу микроскопических способов, которым может быть осуществлено данное макросостояние. Поэтому в качестве характеристики вероятности состояния можно было бы взять само это число, т.е.  $\Omega$ . Однако такая характеристика не обладала бы свойством аддитивности. Чтобы убедиться в этом, разобьем данную систему на две практически не взаимодействующие подсистемы. Пусть эти подсистемы находятся в состояниях со статистическими весами  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ . Число способов, которым может осуществляться соответствующее состояние системы, равно произведению чисел способов, которыми могут быть осуществлены состояния каждой из подсистем в отдельности:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2. \quad (1.88)$$

Отсюда следует, что  $\Omega$  действительно не является аддитивной величиной.

Взяв логарифм от соотношения (21.1), получим

$$\ln \Omega = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2. \quad (1.89)$$

Из (1.89) видно, что  $\ln \Omega$  – аддитивная величина. Иметь дело с аддитивными величинами много проще и удобнее. Поэтому в качестве характеристики вероятности состояния принимается величина  $S$ , пропорциональная логарифму статистического веса. По причине, которая выяснится ниже, коэффициент пропорциональности выбирают равным постоянной Больцмана  $k$ . Определенную таким способом величину

$$S = k \ln \Omega. \quad (1.90)$$

называют *энтропией* системы.

В рамках статистической физики будет показано, что энтропия, определенная с точки зрения термодинамики (п. 1.19) и энтропия, связанная со статистическим весом (1.90), представляет собой одну и ту же величину.

Из сказанного в предыдущем параграфе вытекают следующие свойства энтропии:

1. Энтропия изолированной системы при протекании необратимого процесса возрастает. Действительно, изолированная (т.е. предоставленная самой себе) система переходит из менее вероятных в более вероятные состояния, что сопровождается ростом величины (1.90).

2. Энтропия системы, находящейся в равновесном состоянии, максимальна.

3. Энтропия - величина аддитивная (то есть энтропия системы равна сумме энтропий подсистем).

Подчеркнем еще раз не абсолютно строгий характер высказанных утверждений. Например, энтропия системы, находящейся в равновесном состоянии, претерпевает незначительные кратковременные отрицательные флуктуации. Однако эти флуктуации столь малы, что практически энтропию можно считать постоянной и равной максимальному значению.

Утверждение о том, что энтропия изолированной системы может только возрастать (либо по достижении максимального значения оставаться неизменной), носит название *закона возрастания энтропии* или *второго начала термодинамики*. Иначе можно сказать, что энтропия изолированной системы не может убывать.

Итак, при протекании в изолированной системе необратимого процесса энтропия возрастает, т.е. выполняется соотношение

$$dS > 0. \quad (1.91)$$

## 1.22. Основные законы термодинамики

Термодинамика первоначально возникла как наука о превращениях теплоты в работу. Однако законы, лежащие в основе термодинамики, имеют настолько общий характер, что в настоящее время термодинамические методы с большим успехом применяются для исследования многочисленных физических и химических процессов и для изучения свойств вещества и излучения. Как уже отмечалось, при изучении свойств и процессов превращения вещества термо-

динамика не вдается в рассмотрение микроскопической картины явлений. Она рассматривает явления, опираясь на извлеченные из опыта основные законы (начала). По этой причине выводы, к которым приходит термодинамика, имеют такую же степень достоверности, как и лежащие в ее основе законы. Последние же являются обобщением огромного количества опытных данных.

Основу термодинамики образуют два ее начала. Первое начало устанавливает количественные соотношения, имеющие место при превращениях энергии из одних видов в другие. Второе начало определяет условия, при которых возможны эти превращения, т. е. определяет возможные направления процессов.

Первое начало термодинамики утверждает, что *количество тепла, сообщаемое системе, затрачивается на приращение внутренней энергии системы и совершение системой работы над другими телами:*

$$Q = U_2 - U_1 + A \quad (1.92)$$

или в дифференциальной форме

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (1.93)$$

Первое начало иногда формулируется следующим образом: *невозможен перпетуум мобиле (вечный двигатель) первого рода, т. е. такой периодически работающий двигатель, который совершал бы работу в большем количестве, чем получаемая извне энергия.*

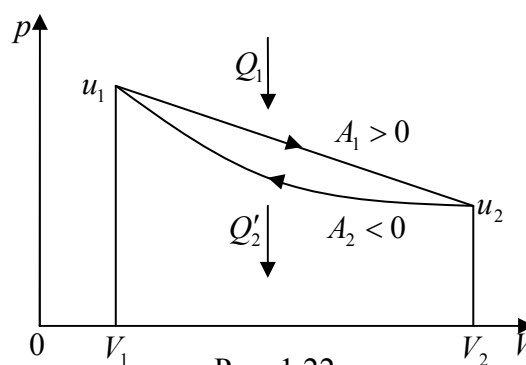


Рис. 1.22

Всякий двигатель представляет собой систему, совершающую многократно некий круговой процесс (цикл). Пусть в ходе цикла рабочее тело (например, газ) сначала расширяется до объема  $V_2$ , а затем снова сжимается до первоначального объема  $V_1$  (рис. 1.22). Чтобы работа за цикл была больше нуля, давление (а следовательно, и температура) в процессе расширения должно быть больше, чем при сжатии. Для этого рабочему телу нужно в ходе расширения сообщать теплоту, а в ходе сжатия отнимать от него теплоту.

Совершив цикл, рабочее вещество возвращается в исходное состояние. Поэтому изменение внутренней энергии за цикл равно нулю. Количество тепла, сообщаемое рабочему телу за цикл, равно  $Q_1 - Q'_2$ , где  $Q_1$  – теплота, получаемая рабочим телом при расширении, а  $Q'_2$  – теплота, отдаваемая при сжатии. Работа  $A$ , совершаемая за цикл, равна площади цикла. Таким образом, выражение (1.92), написанное для цикла, имеет вид:

$$A = Q_1 - Q'_2. \quad (1.94)$$

Периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет получаемой извне теплоты, называется *тепловой машиной*. Как следует из (1.94), не вся получаемая извне теплота  $Q_1$  используется для получения полезной работы. Для того чтобы двигатель работал циклами, часть теплоты, равная  $Q'_2$ , должна быть возвращена во внешнюю среду, т.е. не используется по назначению (для совершения полезной работы). Очевидно, что чем полнее превращает тепловая машина получаемую извне теплоту  $Q_1$  в полезную работу  $A$ , тем эта машина выгоднее. Поэтому тепловую машину принято характеризовать *коэффициентом полезного действия*  $\eta$  (сокращенно КПД), который определяется как отношение совершаемой за цикл работы  $A$  к получаемой за цикл теплоте  $Q_1$

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (1.95)$$

Приняв во внимание соотношение (20.3), выражение для к.п.д. можно записать в виде

$$\eta = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1}. \quad (1.96)$$

Из определения КПД следует, что он не может быть больше единицы.

Если обратить цикл, изображенный на рис. 1.22, получится цикл холодильной машины. Такая машина отбирает за цикл от тела с температурой  $T_2$  количество тепла  $Q_2$  и отдает телу с более высокой температурой  $T_1$  количество тепла  $Q'_1$ . Над машиной за цикл должна быть совершена работа  $A'$ . Эффективность холодильной машины характеризуют ее холодильным коэффициентом, который определяют как отношение отнятого от охлаждаемого тела количества

теплоты  $Q_2$  к работе  $A'$ , которая затрачивается на приведение машины в действие:

$$\text{холодильный коэффициент} = \frac{Q_2}{A'} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}.$$

Второе начало термодинамики, как и первое, может быть сформулировано несколькими способами. С одной из формулировок мы познакомились в п.1.21. Оно заключается в утверждении о том, что *энтропия изолированной системы не может убывать*.

$$dS \geq 0. \quad (1.97)$$

Клаузиус сформулировал второе начало следующим образом: *невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых был бы переход тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому*. Не следует представлять дело так, что второе начало вообще запрещает переход тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому. В холодильной машине как раз совершается такой переход. Однако этот переход не является единственным результатом процесса. Он сопровождается изменениями в окружающих телах, связанными с совершением над системой работы  $A'$ .

Покажем, что совершаемый в изолированной системе воображаемый процесс, противоречащий второму началу в формулировке Клаузиуса, сопровождается уменьшением энтропии. Тем самым мы докажем эквивалентность формулировки Клаузиуса и статистической формулировки второго начала, согласно которой энтропия изолированной системы не может убывать.

Предварительно сделаем следующее замечание. Допустим, что некоторое тело обменивается теплом с другим телом, которое мы будем называть *тепловым резервуаром*. Пусть теплоемкость резервуара бесконечно велика. Это означает, что получение или отдача резервуаром конечного количества тепла не изменяет его температуры. Протекающий в теле процесс, сопровождающийся обменом теплом с резервуаром, может быть обратим только в том случае, если в ходе этого процесса температура тела будет равна температуре соответствующего резервуара. В самом деле, если, например, тело получает тепло от резервуара с температурой  $T_1$ , имея температуру, меньшую чем  $T_1$ , то при протека-

нии того же процесса в обратном направлении тело сможет вернуть резервуару полученное от него тепло в том случае, если его температура во всяком случае не ниже чем  $T_1$ . Следовательно, при прямом и обратном ходе процесса температура тела будет различна, тело проходит в обоих случаях через различные последовательности состояний (характеризующиеся неодинаковыми температурами), и рассматриваемый процесс будет необратимым.

Таким образом, процесс, сопровождающийся теплообменом, может быть необратимым только в том случае, если, получая тепло и возвращая его при обратном ходе резервуару, тело имеет одну и ту же температуру, равную температуре резервуара. Строго говоря, при получении тепла температура тела должна быть на бесконечно малую величину меньше температуры резервуара (иначе тепло не потечет от резервуара к телу), а при отдаче тепла температура тела должна быть на бесконечно малую величину выше температуры резервуара.

Следовательно, единственным обратимым процессом, сопровождающимся теплообменом с резервуаром, температура которого остается неизменной, является изотермический процесс, протекающий при температуре резервуара.

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух тел с одинаковой теплоемкостью  $C$ . Пусть тело  $B$  передает телу  $A$  количество тепла  $Q$ , в результате чего температура тела  $A$  повышается от значения  $T_{A0}$  до  $T_A$ , а температура тела  $B$  уменьшается от значения  $T_{B0}$  до  $T_B$  ( $T_B < T_{B0} < T_{A0} < T_A$ ). Такой процесс противоречит второму началу в формулировке Клаузиуса. Найдем изменение энтропии в данном случае.

В ходе указанного процесса происходит теплообмен между телами с неодинаковыми температурами. Согласно сказанному выше такой процесс необратим. Для того чтобы найти изменение энтропии при необратимом процессе, поступают следующим образом. Рассматривают какой-либо обратимый процесс, приводящий систему в то же конечное состояние, что и данный необратимый процесс, и вычисляют для этого процесса приращение энтропии по формуле

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} . \quad (1.98)$$

В соответствии со сказанным выше рассмотрим обратимый процесс, в ходе которого тело  $B$  отдает теплоту  $Q$  порциями  $\delta Q$  последовательно ряду резервуаров с температурами, имеющими все значения от  $T_{B0}$  до  $T_B$ , а тело  $A$  получает тепло  $Q$  порциями  $\delta Q$  от ряда резервуаров с температурами от  $T_{A0}$  до  $T_A$ . В результате система перейдет обратимо из состояния, в котором тела имеют температуры  $T_{A0}$  и  $T_{B0}$ , в состояние, в котором температуры тел равны  $T_A$  и  $T_B$ . Приращение энтропии в ходе этого процесса равно

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \int_{T_{A0}}^{T_A} \frac{CdT}{T} + \int_{T_{B0}}^{T_B} \frac{CdT}{T} = C \ln \frac{T_A}{T_{A0}} + C \ln \frac{T_B}{T_{B0}} = C \ln \frac{T_A T_B}{T_{A0} T_{B0}} .$$

Приняв во внимание, что  $T_A = T_{A0} + \alpha$ ,  $T_B = T_{B0} - \alpha$  ( $\alpha = Q/C > 0$ ), представим  $\Delta S$  в виде

$$\Delta S = C \ln \frac{(T_{A0} + \alpha)(T_{B0} - \alpha)}{T_{A0} T_{B0}} = C \ln \left( 1 - \frac{\alpha(T_{A0} - T_{B0})}{T_{A0} T_{B0}} - \frac{\alpha^2}{T_{A0} T_{B0}} \right) .$$

Поскольку  $T_{A0} > T_{B0}$ , выражение в скобках меньше единицы и, следовательно,  $\Delta S < 0$ . Таким образом, мы показали, что в ходе воображаемого процесса, противоречащего второму началу в формулировке Клаузиуса, энтропия убывает, что противоречит закону неубывания энтропии.

Кельвину принадлежит еще одна формулировка второго начала термодинамики. Она звучит следующим образом: *невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых явилось бы отнятие от некоторого тела определенного количества тепла и превращение этого тепла полностью в работу.*

На первый взгляд может показаться, что такой формулировке противоречит, например, процесс изотермического расширения идеального газа. Действительно, все полученное идеальным газом от какого-то тела тепло превращается полностью в работу. Однако получение тепла и превращение его в работу – не единственный конечный результат процесса; кроме того, в результате процесса происходит изменение объема газа.

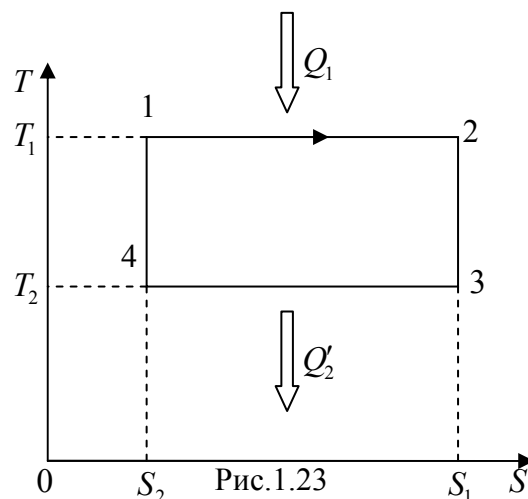
В тепловой машине превращение тепла в работу обязательно сопровождается дополнительным процессом – передачей некоторого количества тепла  $Q'_2$  более холодному телу, вследствие чего получаемое от более нагретого тела количество тепла  $Q_1$  не может быть превращено полностью в работу.

Легко убедиться в том, что утверждение, содержащееся в формулировке Кельвина, логически вытекает из утверждения, заключающегося в формулировке Клаузиуса. В самом деле, работа может быть полностью превращена в тепло, например, при посредстве трения. Поэтому, превратив с помощью процесса, запрещенного формулировкой Кельвина, тепло, отнятое от какого-нибудь тела, полностью в работу, а затем, превратив эту работу при посредстве трения в тепло, сообщаемое другому телу с более высокой температурой, мы осуществили бы процесс, невозможный согласно формулировке Клаузиуса.

Используя процессы, запрещаемые вторым началом термодинамики, можно было бы создать двигатель, совершающий работу за счет тепла, получаемого от такого, например, практически неисчерпаемого источника энергии, как океан. Практически такой двигатель был бы равнозначен вечному двигателю. Поэтому второе начало термодинамики иногда формулируется следующим образом: *невозможен перпетуум мобиле второго рода, т. е. такой периодически действующий двигатель, который получал бы тепло от одного резервуара и превращал это тепло полностью в работу.*

### 1.23. Цикл Карно

Из сказанного в предыдущем параграфе следует, что для работы теплового двигателя необходимо наличие двух тепловых резервуаров. От одного из них, имеющего более высокую температуру  $T_1$  и называемого *нагревателем*, двигатель получает в ходе цикла количество теплоты  $Q_1$ ; второму, имеющему более низкую температуру  $T_2$  и называемому *холодильником*, двигатель отдает количество теплоты  $Q'_2$ .





Допустим, что теплоемкость резервуаров бесконечно велика. Это означает, что получение или отдача резервуарами конечного количества теплоты не изменяет их температуры. Выясним, какой обратимый цикл может совершать рабочее вещество двигателя в этих условиях. Для краткости рабочее вещество двигателя мы будем называть просто телом.

Рассматриваемый цикл, очевидно, может состоять как из процессов, в ходе которых тело обменивается теплом с резервуарами, так и из процессов, не сопровождающихся теплообменом с внешней средой, т. е. адиабатических процессов. В предыдущем параграфе мы установили, что единственным обратимым процессом, сопровождающимся теплообменом с резервуаром, температура которого остается неизменной, является изотермический процесс, протекающий при температуре резервуара.

Таким образом, мы приходим к выводу, что обратимый цикл, совершаемый телом, вступающим в теплообмен с двумя тепловыми резервуарами бесконечно большой емкости, может состоять только из двух изотерм (при температурах резервуаров) и двух адиабат. Такой цикл был впервые введен в рассмотрение французским инженером Сади Карно и носит название *цикла Карно*. Отметим, что цикл Карно по определению обратимый.

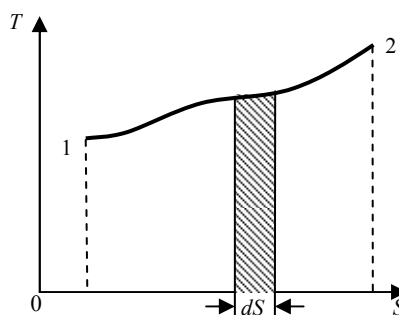


Рис. 1.24

При адиабатическом процессе  $\delta Q = 0$ , поэтому  $dS = 0$  и, следовательно, энтропия остается постоянной. На этом основании обратимый адиабатический процесс называется *изоэнтропическим*. Воспользовавшись этим термином, можно сказать, что цикл Карно состоит из двух изотерм и двух изоэнтроп. На диаграмме  $T, S$  этот цикл выглядит так, как показано на рис. 1.24. Заметим, что вид цикла Карно на диаграмме  $T, S$  не зависит от свойств тела (или системы тел), для которых он изображен.

На рис. 1.24 изображен некоторый процесс, переводящий систему из состояния 1 в состояние 2. Элементарное количество тепла  $\delta Q$ , полученное системой, может быть представлено в виде  $TdS$ . Следовательно, площадь заштрихованной полоски на рис. 1.23 равна  $\delta Q$ , а площадь фигуры, ограничен-

ной кривой 1–2, дает количество теплоты, получаемое системой в ходе процесса. Аналогично площадь фигуры, ограниченной кривой, изображающей процесс на диаграмме  $p, V$ , дает работу, совершаемую системой в ходе процесса (см. рис.1.4).

В соответствии со сказанным площадь цикла (рис. 1.23) дает количество теплоты, получаемой системой в ходе цикла (оно равно  $Q_1 - Q'_2$ ). Аналогично площадь цикла на диаграмме  $p, V$  дает работу, совершаемую системой за цикл (см. рис. 1.5).

Количество теплоты, получаемой системой в ходе произвольного обратимого процесса, можно вычислить по формуле

$$Q = \int_1^2 T dS. \quad (1.99)$$

Найдем КПД цикла Карно. Совершив цикл, система возвращается в исходное состояние. Следовательно, полное изменение энтропии за цикл равно нулю. На участке 1–2 (см. рис. 1.23) система получает от резервуара с температурой  $T_1$  количество теплоты  $Q_1$ . Приращение энтропии на этом участке равно

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{d'Q}{T_1} = \frac{1}{T_1} \int_1^2 d'Q = \frac{Q_1}{T_1}.$$

На участке 3–4 система отдает резервуару с температурой  $T_2$  количество тепла  $Q'_2$ . Отнятие у тела теплоты  $Q'_2$  эквивалентно сообщению тепла  $-Q'_2$ . Поэтому приращение энтропии на участке 3–4 равно

$$\Delta S_{34} = \int_3^4 \frac{d'Q}{T_2} = \frac{1}{T_2} \int_3^4 d'Q = \frac{-Q'_2}{T_2}.$$

На участках 1–2 и 4–1 энтропия постоянна. Таким образом, полное приращение энтропии за цикл равно

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{34} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q'_2}{T_2} = 0. \quad (1.100)$$

Из (1.100) следует, что

$$\frac{Q'_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.101)$$

Выражение (1.95) для КПД тепловой машины можно представить в виде

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1}. \quad (1.102)$$

Заменив в этом выражении отношение  $Q_2' / Q_1$  в соответствии с (1.101), получим, что

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.103)$$

При выводе формулы (1.103) мы не делали никаких предположений о свойствах рабочего тела и устройстве тепловой машины. Следовательно, мы приходим к утверждению, что *коэффициент полезного действия всех обратимых машин, работающих в идентичных условиях (т. е. при одной и той же температуре нагревателя и холодильника), одинаков и определяется только температурами нагревателя и холодильника*. Это утверждение носит название *теоремы Карно*.

Рассмотрим необратимую машину, работающую с теми же нагревателем и холодильником, что и обратимая машина, работающая по циклу Карно. Пусть по завершении цикла машина возвращается в исходное состояние, которое мы будем считать равновесным. Так как энтропия является функцией состояния, ее приращение за цикл должно равняться нулю

$$\oint dS = 0.$$

Поскольку процессы, из которых состоит цикл, необратимы, для каждого элементарного процесса имеет место неравенство  $dS > \frac{\delta Q}{T}$ . Следовательно, из условия равенства нулю полного приращения энтропии за цикл вытекает, что

$$0 = \oint dS > \oint \frac{\delta Q}{T},$$

откуда

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

Разобьем последний интеграл на четыре слагаемых:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1} \frac{\delta Q}{T} + \int_{A_{д1}} \frac{\delta Q}{T} + \int_{T_2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{A_{д1}} \frac{\delta Q}{T} < 0.$$

Первое слагаемое отвечает процессу получения от резервуара с температурой  $T_1$  количество теплоты  $Q_1$  (это количество теплоты не обязательно совпадает с количеством теплоты  $Q_1$ , которое получает за цикл обратимая машина). Второе слагаемое отвечает первому адиабатическому участку цикла. Третье слагаемое отвечает процессу передачи теплоты резервуару с температурой  $T_2$  (это количество теплоты не обязательно совпадает с количеством теплоты  $Q'_2$ , которое отдает за цикл обратимая машина). Наконец, четвертое слагаемое отвечает второму адиабатическому участку цикла. На адиабатических участках  $d'Q=0$ , поэтому соответствующие интегралы равны нулю. Интеграл, отвечающий участку  $T_1$ , равен  $Q_1/T_1$  (напомним, что в случае необратимого процесса в знаменателе отношения  $\delta Q/T$  стоит температура резервуара, от которого данное тело получает теплоту  $\delta Q$ ). Интеграл, отвечающий участку  $T_2$ , равен  $-Q'_2/T_2$ . Таким образом, мы приходим к неравенству

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q'_2}{T_2} < 0. \quad (1.104)$$

Из (1.104) получаем, что

$$\frac{Q'_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1}$$

и, следовательно,

$$\eta = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.105)$$

Полученный результат означает, что КПД необратимой машины всегда меньше, чем обратимой, работающей в тех же условиях.

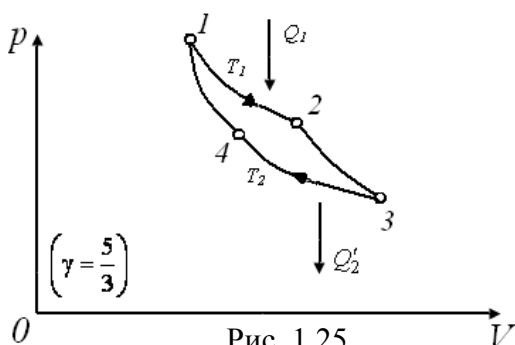


Рис. 1.25

Вид цикла Карно на диаграмме  $p, V$  зависит от свойств рабочего тела, совершающего цикл. Для идеального газа цикл выглядит так, как показано на рис. 1.25. Коэффициент полезного

действия цикла Карно для идеального газа можно вычислить, не прибегая к нахождению приращения энтропии.

При изотермическом процессе внутренняя энергия идеального газа остается постоянной. Поэтому количество полученной газом теплоты  $Q_1$  равно работе  $A_{12}$ , совершаемой газом при переходе из состояния 1 в состояние 2 (рис. 1.25). Эта работа согласно (1.60) равна

$$Q_1 = A_{12} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (1.106)$$

где  $m$  – масса идеального газа в машине. Количество отдаваемой холодильнику теплоты  $Q'_2$  равно работе  $A'_{34}$ , затрачиваемой на сжатие газа при переводе его из состояния 3 в состояние 4. Эта работа равна

$$Q'_2 = A'_{34} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (1.107)$$

Для того чтобы цикл был замкнутым, состояния 1 и 4 должны лежать на одной и той же адиабате. Отсюда вытекает условие

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}. \quad (1.108)$$

(см. уравнение адиабаты (1.41)). Аналогично, поскольку состояния 2 и 3 лежат на одной и той же адиабате, выполняется условие

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}. \quad (1.109)$$

Деля (1.109) на (1.108), приходим к условию замкнутости цикла

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (1.110)$$

Теперь подставим (1.106) и (1.107) в выражение (1.96) для КПД:

$$\eta = \frac{\frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}.$$

Наконец, учтя условие (1.110), получим выражение (1.96) для КПД:

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

которое совпадает с (1.103).

## 1.24. Фазы в термодинамике

В термодинамике фазой называется совокупность однородных, одинаковых по своим свойствам частей системы. Поясним понятие фазы на следующих примерах. В закрытом сосуде находится вода и над ней смесь воздуха и паров воды. В этом случае мы имеем дело с системой, состоящей из двух фаз: одну фазу образует вода, вторую смесь воздуха и паров воды. Если в воду добавить несколько кусочков льда, то все эти кусочки образуют третью фазу. Различные кристаллические модификации какого-либо вещества также представляют собой разные фазы. Так, например алмаз, графит являются различными твердыми фазами углерода.

При определенных условиях разные фазы одного и того же вещества могут находиться в равновесии друг с другом, соприкасаясь между собой. Равновесие двух фаз может иметь место лишь в определенном интервале температур, причем каждому значению температур  $T$  соответствует вполне определенное давление  $p$ , при котором возможно равновесие. Таким образом, состояния равновесия двух фаз изобразятся на диаграмме  $(p, T)$  линией

$$p=f(T) \quad (1.111)$$

Три фазы одного и того же вещества (твердая, жидкая и газообразная, или жидкая и две твердые) могут находиться в равновесии только при единственных значениях температуры и давления, которым на диаграмме  $(p, T)$  соответствует точка, называемая *тройной*. Эта точка лежит на пересечении кривых равновесия фаз, взятых попарно.

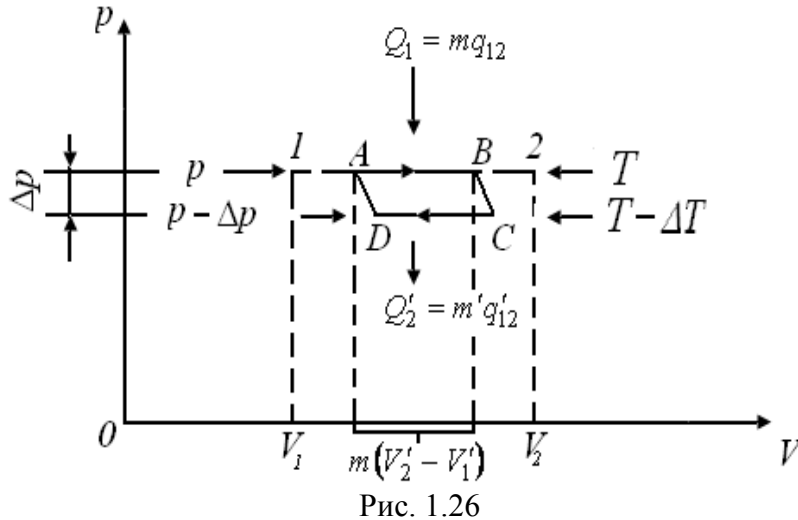
В термодинамике доказывается в согласии с опытом, что равновесие более чем трёх фаз одного и того же вещества невозможно.

Переход из одной фазы в другую обычно сопровождается поглощением или выделением некоторого количества теплоты, которое называется скрытой теплотой перехода, или просто теплотой перехода. Такие переходы называются фазовыми переходами первого рода.

Существуют переходы из одной кристаллической модификации в другую, которые не связаны с поглощением или выделением тепла. Такие переходы

называются фазовыми переходами второго рода. Мы ограничимся рассмотрением только переходов первого рода.

### 1.25. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса



В предыдущих параграфах мы выяснили, что две любые фазы вещества могут находиться в равновесии лишь при определенном давлении, величина которого зависит от температуры. Общий вид этой зависимости можно по-

лучить, воспользовавшись понятием энтропии. Для этого рассмотрим цикл Карно для системы, состоящей из находящегося в равновесии двух фаз данного вещества.

На диаграмме  $(p, V)$  цикл Карно для двухфазной системы имеет вид, показанный на рис. 1.26 (температуры нагревателя и холодильника предполагаются отличающимися на очень малую величину  $\Delta T$ ). Цифрами 1 и 2 помечены крайние точки горизонтального участка изотермы с температурой  $T$ . Состояния 1 и 2 являются однофазными состояниями. Все промежуточные точки отрезка 1 и 2 изображают двухфазные состояния, отличающиеся друг от друга распределением массы вещества между первой и второй фазами.

Изотермический процесс  $A \rightarrow B$  сопровождается фазовым превращением некоторой массы вещества  $m$ . При этом объем вещества получает приращение, равное  $m(V_2' - V_1')$ , где  $V_1'$  и  $V_2'$  — удельные объемы первой и второй фаз. Для того чтобы такое превращение могло произойти, веществу нужно сообщить количество тепла  $Q_1$ , равное  $m q_{12}$ , где  $q_{12}$  — удельная теплота, поглощаемая при переходе из состояния 1 в состояние 2 при температуре  $T$ . Тепло  $Q_1$  представляет собой то тепло, которое получает система в ходе цикла от нагревателя. Холодиль-

нику тепло отдается в ходе изотермического процесса  $C \rightarrow D$ . Количество отданного тепла равно  $Q'_2 = m'q'_{12}$ , где  $q'_{12}$  - теплота перехода 1-2 при температуре  $T - \Delta T$ , а  $m'$  - масса вещества, претерпевающая фазовое превращение в ходе процесса  $C \rightarrow D$ . Эта величина несколько отличается от  $m$ , так как некоторая масса вещества претерпевает фазовые превращения в ходе адиабатических процессов.

На изотермическом участке  $A-B$  энтропия системы получает приращение  $\Delta S_1$ , равное  $Q_1/T$ . На изотермическом участке  $C-D$  приращение энтропии равно  $\Delta S_2 = -Q_2/(T - \Delta T)$ . В ходе адиабатических процессов  $B-C$  и  $D-A$  энтропия не изменяется. Полное приращение энтропии за цикл равно нулю. Следовательно,

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_1}{T} - \frac{Q_2}{T - \Delta T} = 0.$$

Отсюда

$$(Q_1 - Q'_2)T = Q_1 \Delta T. \quad (1.112)$$

$Q_1 - Q'_2$  равно работе, совершаемой за цикл. Эту работу можно найти, вычислив площадь цикла. Приближенно площадь цикла можно считать равной  $m(V'_2 - V'_1)\Delta p$  (рис. 1.25). Таким образом мы приходим к соотношению

$$Q_1 - Q'_2 \approx m(V'_2 - V'_1)\Delta p. \quad (1.113)$$

В пределе при  $\Delta p$ , стремящемся к нулю (для чего необходимо, чтобы  $\Delta T$  также стремилось к нулю), соотношение (1.113) превращается в строгое равенство.

Подставим в (1.112) вместо  $Q_1 - Q'_2$  выражение (1.113). Кроме того, заменим  $Q_1$  на  $mq_{12}$ . В результате получим, что

$$m(V'_2 - V'_1)T\Delta p \approx mq_{12}\Delta T.$$

Отсюда

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{q_{12}}{T(V'_2 - V'_1)}.$$

Наконец, совершив определенный переход  $\Delta T \rightarrow 0$ , придем к строгому равенству



$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(V'_2 - V'_1)}. \quad (1.114)$$

Полученное соотношение называется *уравнением Клапейрона-Клаузиуса*. Оно связывает производную от равновесного давления по температуре с теплотой перехода, температурой и разностью удельных объемов фаз, находящихся в равновесии.

Согласно (1.114) знак производной  $dp/dT$  зависит от того, каким изменением объема - возрастанием или уменьшением - сопровождается фазовый переход, происходящий при поглощении тепла. При испарении жидкости или твердого тела объем всегда возрастает, поэтому производная  $dp/dT$  для кривой испарения, а также для кривой сублимации может быть только положительной: повышение температуры приводит к увеличению равновесного давления.

При плавлении объем, как правило, возрастает, так что  $dp/dT > 0$ : увеличение давления приводит к повышению температуры плавления. Однако у некоторых веществ, к числу которых принадлежит и вода, объем жидкой фазы меньше объема твердой фазы ( $V'_2 < V'_1$ )<sup>1</sup>. В этом случае  $dp/dT < 0$  - увеличение давления сопровождается понижением температуры плавления. Подвергнув лед сильному сжатию, можно, не повышая температуры выше 0°C, вызвать его плавление.

Температура перехода из одной кристаллической модификации в другую будет повышаться или понижаться с ростом давления в зависимости от того, какая из твердых фаз обладает большим удельным объемом.

## 1.26. Тройная точка. Диаграмма состояния

Возьмем вещество в виде жидкости и находящегося с ней в равновесии насыщенного пара и, не изменяя объема, станем отнимать от него тепло. Этот процесс будет сопровождаться понижением температуры вещества и соответствующим уменьшением давления. Поэтому точка, изображающая состояние вещества на диаграмме  $(p, T)$ , перемещается вниз по кривой испарения (рис.1.27).

<sup>1</sup> Известно, что вода при замерзании увеличивается в объеме. По этой причине лед имеет меньшую плотность, чем вода.

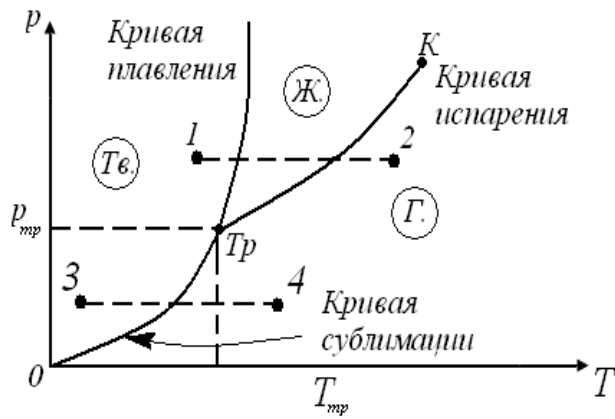


Рис. 1.27

Это продолжается до тех пор, пока не будет достигнута температура кристаллизации вещества, отвечающая равновесному значению давления. Обозначим эту температуру  $T_{тр}$ . Все время, пока идет процесс кристаллизации, температура и давление остаются неизменными. Отводимое при этом тепло представляет собой тепло, выделяющееся при кристаллизации.

Температура  $T_{тр}$  и соответствующее ей равновесное давление  $p_{тр}$  - единственные значения температуры и давления, при которых могут находиться в равновесии три фазы вещества: твердая, жидкая и газообразная. Соответствующая точка на диаграмме ( $p, T$ ) называется *тройной точкой*. Таким образом, тройная

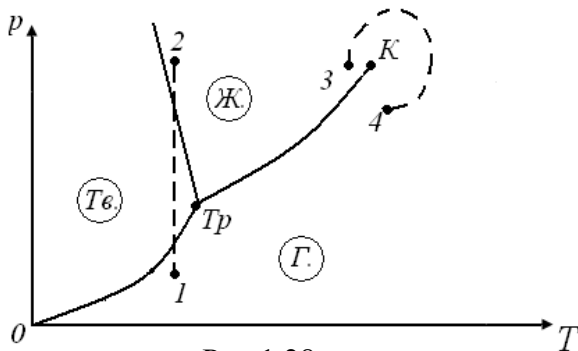


Рис. 1.28

точка определяет условия, при которых могут находиться в равновесии одновременно три фазы вещества.

По окончании процесса кристаллизации в равновесии будут находиться твердая и газообразная фазы.

Если продолжать отнимать от вещества тепло, то температура снова начнет понижаться. Соответственно уменьшается давление паров, находящихся в равновесии с кристаллической фазой. Точка, изображающая состояние вещества, перемещается вниз по кривой сублимации.

Температура тройной точки есть температура, при которой плавится вещество, находясь под давлением, равным  $p_{тр}$ . При других давлениях температура плавления будет иной. Связь между давлением и температурой плавления изобразится кривой плавления, начинающейся в тройной точке. Таким образом, тройная точка оказывается лежащей на пересечении трех кривых, определяющих условия равновесия двух фаз: твердой и жидкой, жидкой и газообразной и,

наконец, твердой и газообразной. В зависимости от соотношения между удельными объемами твердой и жидкой фаз кривая плавления идет либо так, как на рис. 1.27 ( $dp/dT > 0$ ), либо так, как на рис. 1.28 ( $dp/dT < 0$ ).

Кривые плавления, испарения и сублимации разбивают координатную плоскость на три области. Слева от кривых сублимации и плавления лежит область твердой фазы, между кривыми плавления и испарения заключена область жидких состояний, и, наконец, справа

от кривых испарения и сублимации простирается область газообразных состояний вещества. Любая точка в одной из этих областей изображает соответствующее однофазное состояние вещества (все время имеются в виду только равновесные состояния, т. е. такие состояния, в которых вещество при

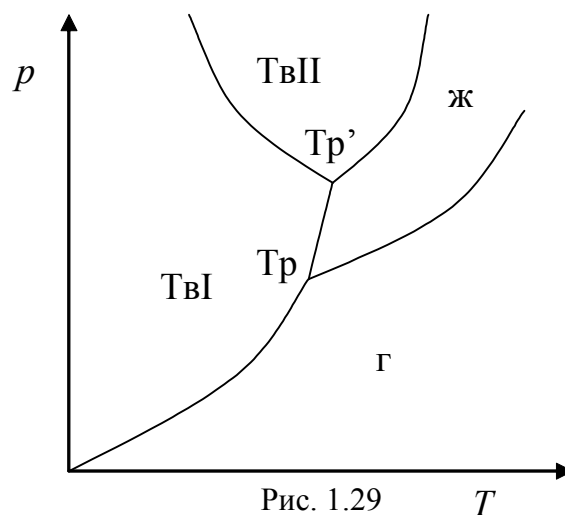


Рис. 1.29

неизменных внешних условиях пребывает сколь угодно долго). Всякая точка, лежащая на одной из разграничивающих области кривых, изображает состояние равновесия двух соответствующих фаз вещества. Тройная точка изображает состояние равновесия всех трех фаз. Таким образом, каждая точка на диаграмме изображает определенное равновесное состояние вещества. Поэтому ее называют *диаграммой состояния*.

Для вещества с несколькими кристаллическими модификациями диаграмма состояния имеет более сложный характер. На рис. 1.29 изображена диаграмма для случая, когда число различных кристаллических модификаций равно двум. В этом случае имеются две тройные точки. В точке  $Tr$  в равновесии находятся жидкость, газ и первая кристаллическая модификация, в точке  $Tr'$  находятся в равновесии жидкость и обе кристаллические модификации.

Диаграмма состояния для каждого вещества строится на основе экспериментальных данных. Зная диаграмму состояния, можно предсказать, в каком состоянии будет находиться вещество при различных условиях (при различных

значениях  $p$  и  $T$ ), а также какие превращения будет претерпевать вещество при различных процессах.

Поясним это следующими примерами. Если взять вещество в состоянии, соответствующем точке  $I$  на рис. 1.26, и подвергнуть его изобарическому нагреванию, то вещество будет проходить изображенную пунктирной прямой  $I—2$  последовательность состояний: кристаллы – жидкость – газ. Если то же вещество взять в состоянии, изображенном точкой  $3$ , и также подвергнуть изобарическому нагреванию, то последовательность состояний (пунктирная прямая  $3-4$ ) будет иной: кристаллы превращаются непосредственно в газ, минуя жидкую фазу.

Из диаграммы состояния следует, что жидкая фаза может существовать в равновесном состоянии только при давлениях, не меньших чем давление тройной точки (то же самое относится и к твердой фазе  $II$  на рис. 1.29). При давлениях, меньших  $p_{тр}$ , наблюдаются только переохлажденные жидкости.

У большинства обычных веществ тройная точка лежит значительно ниже атмосферного давления, вследствие чего переход этих веществ из твердого состояния в газообразное осуществляется через промежуточную жидкую фазу. Так, например, тройной точке воды соответствует давление 4,58 мм рт. ст. и температура  $0,0075^{\circ}\text{C}$ . Для углекислоты давление тройной точки равно 5,11 атм (температура тройной точки  $-56,6^{\circ}\text{C}$ ). Поэтому при атмосферном давлении углекислота может существовать только в твердом и газообразном состояниях. Твердая углекислота (сухой лед) превращается непосредственно в газ. Температура сублимации углекислоты при атмосферном давлении равна  $-78^{\circ}\text{C}$ .

Если удельный объем кристаллов превосходит удельный объем жидкой фазы, то поведение вещества при некоторых процессах может оказаться весьма своеобразным. Возьмем, например, подобное вещество в состоянии, изображенном точкой  $I$  на рис. 1.27, и подвергнем его изотермическому сжатию. При таком сжатии давление растет, и процесс изобразится на диаграмме вертикальной прямой (см. пунктирную прямую  $I—2$ ). В ходе процесса вещество проходит такую последовательность состояний: газ – кристаллы – жидкое состояние.

Подобная последовательность, очевидно, наблюдается только при температурах меньших, чем температура тройной точки.

В заключение отметим еще одну особенность диаграммы состояния. Кривая испарения заканчивается в критической точке  $K$ . Поэтому возможен переход из области жидких состояний в область газообразных состояний, совершаемый в обход критической точки, без пересечения кривой испарения (см. изображенный пунктиром переход 3—4 на рис. 1.29). На рис. 1.14 показано, как выглядит такой переход на диаграмме  $(p, V)$ . В этом случае переход из жидкого состояния в газообразное (и обратно) совершается непрерывно, через последовательность однофазных состояний. Отметим, что точке с координатой  $T$ , взятой на кривой испарения, отвечает на рис. 1.14 весь горизонтальный участок соответствующей изомеры.

Непрерывный переход между жидким и газообразным состояниями возможен потому, что различие между ними носит скорее количественный, чем качественный характер. В частности, для веществ в любом из этих состояний отсутствует анизотропия. Непрерывный переход из кристаллического состояния в жидкое или газообразное невозможен, ибо характерной чертой кристаллического состояния, как мы знаем, является анизотропия. Переход же от состояния, обладающего анизотропией, к состоянию, ею не обладающему, может совершаться только скачком — анизотропия не может иметься только частично, она либо есть, либо ее нет, третья возможность исключена. По этой причине кривая сублимации и кривая плавления не могут обрываться подобно тому, как обрывается кривая испарения в критической точке. Кривая сублимации идет в точку  $p = 0$  и  $T = 0$ , кривая плавления уходит в бесконечность.

Точно так же невозможен непрерывный переход из одной кристаллической модификации в другую. Различные кристаллические модификации вещества отличаются присущими им элементами симметрии. Поскольку какой-либо элемент симметрии может только либо быть в наличии, либо отсутствовать, переход из одной твердой фазы в другую возможен только скачком. По этой причине кривая равновесия двух твердых фаз, подобно кривой плавления, уходит в бесконечность.

## 1.27. Термодинамические потенциалы

Все расчеты в термодинамике основываются на использовании функций состояния, называемых термодинамическими потенциалами. Каждому набору независимых параметров соответствует свой термодинамический потенциал. Изменения потенциалов, происходящие в ходе каких-либо процессов, определяют либо совершаемую системой работу, либо получаемое системой тепло.

При рассмотрении термодинамических потенциалов мы будем пользоваться соотношением

$$TdS \geq \delta Q. \quad (1.115)$$

Знак равенства относится к обратимым, знак неравенства - к необратимым процессам.

Термодинамические потенциалы являются функциями состояния. Поэтому приращение любого из потенциалов равно полному дифференциалу функции, которой он выражается. Полный дифференциал функции  $f(x, y)$  переменных  $x$  и  $y$  определяется выражением

$$df = \left( \frac{df}{dx} \right)_y dx + \left( \frac{df}{dy} \right)_x dy.$$

Поэтому, если в ходе преобразований мы получим для приращения некоторой величины выражение вида

$$df = X(\xi, \eta) d\xi + Y(\xi, \eta) d\eta, \quad (1.116)$$

можно утверждать, что эта величина является функцией параметров  $\xi$  и  $\eta$ , причем функции  $X(\xi, \eta)$  и  $Y(\xi, \eta)$  представляют собой частные производные функции  $f(\xi, \eta)$ :

$$\begin{aligned} \left( \frac{df}{d\xi} \right)_\eta &= X(\xi, \eta), \\ \left( \frac{df}{d\eta} \right)_\xi &= Y(\xi, \eta). \end{aligned} \quad (1.117)$$

**Внутренняя энергия.** С одним из термодинамических потенциалов мы уже хорошо знакомы. Это — внутренняя энергия системы. Выражение первого начала для обратимого процесса можно представить в виде

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.118)$$

Сравнение с (1.116) показывает, что в качестве так называемых естественных переменных для потенциала  $U$  выступают переменные  $S$  и  $V$ . Из (1.117) следует, что

$$\begin{aligned} \left(\frac{dU}{dS}\right)_V &= T, \\ \left(\frac{dU}{dV}\right)_S &= -p. \end{aligned} \quad (1.119)$$

Из соотношений  $\delta Q = dU + \delta A$  следует, что в случае, когда тело не обменивается теплом с внешней средой, совершаемая им работа равна

$$dA = -dU,$$

или в интегральной форме:

$$A = U_1 - U_2 \quad (\text{нет теплообмена}). \quad (1.120)$$

Таким образом, при отсутствии теплообмена с внешней средой работа равна убыли внутренней энергии тела.

При постоянном объеме

$$dQ = dU. \quad (1.121)$$

Следовательно, теплоемкость при постоянном объеме равна

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V. \quad (1.122)$$

**Свободная энергия.** Согласно (1.118) работа, производимая телом при обратимом изотермическом процессе, может быть представлена в виде

$$d'A = -dU + TdS = -d(U - TS). \quad (1.123)$$

Функцию состояния

$$F = U - TS \quad (1.124)$$

называют *свободной энергией* тела.

В соответствии с формулами (1.123) и (1.124) при обратимом изотермическом процессе работа равна убыли свободной энергии тела:

$$d'A = -dF \quad (1.125)$$

или

$$A = F_1 - F_2 \quad (T = \text{const, обр.}). \quad (1.126)$$

Сравнение с формулой (1.120) показывает, что при изотермических процессах свободная энергия играет такую же роль, как внутренняя энергия при адиабатических процессах.

Заметим, что формула (1.120) справедлива как при обратимых, так и при необратимых процессах. Формула же (1.126) справедлива только для обратимых процессов. При необратимых процессах  $\delta Q < T dS$  (см. (1.115)). Подставив это неравенство в соотношение  $\delta A = \delta Q - dU$ , легко получить, что при необратимых изотермических процессах

$$A < F_1 - F_2 \quad (T = const, \text{ необр.}). \quad (1.127)$$

Следовательно, убыль свободной энергии определяет верхний предел количества работы, которую может совершить система при изотермическом процессе.

Возьмём дифференциал от функции (1.124). Приняв во внимание (1.118), получим

$$dF = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV. \quad (1.128)$$

Из сравнения с (1.116) заключаем, что естественными переменными для свободной энергии являются  $T$  и  $V$ . В соответствии с (1.117)

$$\begin{aligned} \left(\frac{dF}{dT}\right)_V &= -S, \\ \left(\frac{dF}{dV}\right)_T &= -p. \end{aligned} \quad (1.129)$$

Заменим в (1.115)  $\delta Q$  через  $dU + pdV$  и разделим получившееся соотношение на  $dt$  ( $t$  - время). В результате получим, что

$$T \frac{dS}{dt} \geq \frac{dU}{dt} + p \frac{dV}{dt}. \quad (1.130)$$

Если температура и объем остаются постоянными, то соотношение (1.130) может быть преобразовано к виду

$$\frac{d(U-TS)}{dt} = \frac{dF}{dt} \leq 0 \quad (T = const, V = const). \quad (1.131)$$

Из этой формулы следует, что необратимый процесс, протекающий при постоянных температуре и объеме, сопровождается уменьшением свободной энергии тела. По достижении равновесия  $F$  перестает меняться со временем. Таким об-



разом, при неизменных  $T$  и  $V$  равновесным является состояние, для которого свободная энергия минимальна.

**Энтальпия.** Если процесс происходит при постоянном давлении, то количество получаемого тепла можно представить следующим образом:

$$\delta Q = dU + pdV = d(U + pV). \quad (1.132)$$

Функцию состояния

$$H = U + pV. \quad (1.133)$$

называют *энтальпией* или *тепловой функцией*.

Из (1.132) и (1.133) вытекает, что количество тепла, получаемого телом в ходе изобарического процесса, равно

$$\delta Q = dH \quad (1.134)$$

или в интегральной форме

$$Q = H_2 - H_1. \quad (1.135)$$

Следовательно, в случае, когда давление остается постоянным, количество получаемого телом тепла равно приращению энтальпии. Дифференцирование выражения (1.133) с учетом (1.118) дает

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp. \quad (1.136)$$

Отсюда заключаем, что энтальпия есть термодинамический потенциал в переменных  $S$  и  $p$ . Его частные производные равны:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dH}{dS}\right)_p &= T, \\ \left(\frac{dH}{dP}\right)_S &= V. \end{aligned} \quad (1.137)$$

В соответствии с (1.134) теплоемкость при постоянном давлении равна

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p. \quad (1.138)$$

Сравнив формулы (1.134) и (1.138) с формулами (1.121) и (1.122), приходим к выводу, что при постоянном давлении энтальпия обладает свойствами, аналогичными тем, какие имеет внутренняя энергия при постоянном объеме.

**Термодинамический потенциал Гиббса.** Так называется функция состояния, определяемая следующим образом:

$$G = H - TS = U + pV - TS. \quad (1.139)$$

Ее полный дифференциал равен (см.(1.136))

$$dG = TdS + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT. \quad (1.140)$$

Следовательно, естественными переменными для функции  $G$  являются  $p$  и  $T$ .

Частные производные этой функции равны:

$$\left(\frac{dG}{dp}\right)_T = V, \quad (1.141)$$

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S.$$

Если температура и давление остаются постоянными, соотношение (1.130) можно записать в виде

$$\frac{d(U+pV-TS)}{dt} = \frac{dG}{dt} \leq 0 \quad (T = const, p = const). \quad (1.142)$$

Таблица 1.6

Название и обозначение термодинамического потенциала	Свойства
Внутренняя энергия $U = U(S, V)$	$U_1 - U_2 = A$ при адиабатическом процессе, $U_2 - U_1 = Q$ при $V = const$
Свободная энергия $F = F(T, V)$	$F_1 - F_2 = A$ при обратимом изотермическом процессе $F = min$ для равновесного состояния при $T = const$ и $p = const$
Энтальпия $H = H(S, p)$	$H_2 - H_1 = Q$ при $p = const$
Термодинамический потенциал Гиббса $G = G(T, p)$	$G = min$ для равновесного состояния при $T = const$ и $p = const$

Из этой формулы следует, что необратимый процесс, протекающий при постоянных температуре и давлении, сопровождается уменьшением термодинамического потенциала Гиббса. По достижении равновесия  $G$  перестает изменяться со временем. Таким образом, при неизменных  $T$  и  $p$  равновесным явля-

ется состояние, для которого термодинамический потенциал Гиббса минимален (ср. с (1.131)).

В табл. 1.6 приведены основные свойства термодинамических потенциалов.

### 1.28. Химический потенциал

Существуют многокомпонентные системы, состоящие из большого числа фаз, причём их состав меняется в зависимости от температуры, давления и т.д. Если в системе имеется несколько компонент, то её внутренняя энергия зависит от концентрации  $n_i$  каждой из компонент. В качестве других независимых переменных, от которых зависит внутренняя энергия, удобно взять объём  $V$  и энтропию  $S$ , т.е. записать

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_i). \quad (1.143)$$

Тогда

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} dn_i, \quad (1.144)$$

где суммирование производится по всем  $n_i$ , а при взятии частной производной по  $n_i$  остальные  $n_i \neq n_j$  считаются постоянными. Учитывая, что (см. 1.119)

$$\left( \frac{dU}{dS} \right)_V = T,$$

$$\left( \frac{dU}{dV} \right)_S = -p,$$

получим

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.145)$$

где

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j}, \quad n_i \neq n_j. \quad (1.146)$$

Аналогично, с учётом переменного числа частиц можно модифицировать и остальные термодинамические функции. Например, термодинамический потенциал Гиббса  $G$  будет выглядеть так:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.147)$$

$$\text{где } \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}, n_i \neq n_j. \quad (1.148)$$

Похоже будут выглядеть выражения для энтальпии и свободной энергии:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.149)$$

$$dF = SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (1.150)$$

Здесь

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j}, n_i \neq n_j, \quad (1.151)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}, n_i \neq n_j.$$

Величина  $\mu_i$  называется химическим потенциалом. Формулы (1.151), (1.148) и (1.146) дают его выражение при различных переменных, принятых за независимые.

Основываясь на выражении (1.145), можно записать первое и второе начала термодинамики для системы с переменным числом частиц:

$$TdS \geq dU + pdV - \sum_i \mu_i dn_i. \quad (1.152)$$

Химический потенциал является важной величиной, характеризующей равновесие фаз, состоящих из нескольких компонентов. Две фазы находятся в равновесии тогда, когда на их границе выполняются условия:

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_{1i} = \mu_{2i}.$$

## 1.29. Классификация фазовых переходов по Эренфесту

Различают фазовые переходы первого и второго рода. При фазовых переходах первого рода требуется затрата количества теплоты; физические характеристики системы (такие как удельный объем или энтропия) при этом изменяются скачком.

При фазовых переходах второго рода такие характеристики системы, как энтропия или удельный объем, испытывают излом (то есть меняются непрерывно). Характерной особенностью таких переходов является непрерывное изменение физических параметров и отсутствие теплоты перехода. Для таких переходов уравнение Клапейрона-Клаузиуса не является верным, поскольку в нем и числитель, и знаменатель будут стремиться к нулю, то есть возникает неопределенность.

К фазовым переходам первого рода относятся, например, явления парообразования и плавления, к фазовым переходам второго – переход гелия-1 в гелий-2, переход проводника в сверхпроводящее состояние, переход ферромагнетика в парамагнетик и другие.