ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОУ ВПО “ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ”

С. Э. КОРЕНБЛИТ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ

Учебное пособие
(2-е издание, исправленое и дополненое)

ИРКУТСК
2023

УДК 531.19+536.75

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Иркутского государственного университета

Рецензенты : канд. физ.-мат. наук, проф. Г. Л. Коткин (НГУ),
канд. физ.-мат. наук, снс. О. А. Подмурная (НИИФТРИ).

Коренблит С. Э.
Конспект лекций по термодинамике :
учеб. пособие (2-е издание) / С. Э. Коренблит. – Иркутск :
Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2023. – 70 с.
ISBN 978–5–9624–221–5

Последовательно излагаются основные понятия, идеи и методы термодинамики равновесных процессов. Излагаются и обсуждаются: смысл и формулировки II-го начала термодинамики, в том числе, как принципа адиабатической недостижимости Каратеодори для обратимых и необратимых процессов, вычисление теплоемкостей произвольных процессов, метод термодинамических потенциалов, условия устойчивости состояния термодинамического равновесия. Рассматривается применение этих методов к фазовам переходам в одно- и многокомпонентных системах и в сверхпроводниках, к магнетикам и диэлектрикам во внешних полях, к химическому равновесию и тепловой ионизации.

Предназначено студентам физических специальностей университетов по первой части курса “Термодинамика и статистическая физика”.

Ил. 24. Библиогр. 21 назв.

УДК 531.19+536.75
ISBN 978–5–9624–221–5

“Некоторые вещи нам непонятны,
не потому, что наши понятия слабы,
но лишь потому, что вещи сии
еще не входят в круг наших понятий.”

Козьма Прутков

Предисловие

Целью предлагаемого **Конспекта лекций по термодинамике** является последовательное изложение основных идей и методов классической равновесной термодинамики. Следуя подходам М. Борна и К. Каратеодори, обсуждаются наиболее трудно усваиваемые студентами физические мотивировки математического аппарата термодинамики обратимых процессов, введения понятий температуры и энтропии, как параметров (функций) состояния, формулировки первого и второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Излагается метод термодинамических потенциалов, с помощью которых затем обсуждаются условия устойчивости состояния термодинамического равновесия. Единство применения этих методов прослеживается на примерах различных термодинамических систем: магнетиков, диэлектриков, сверхпроводников, а также явлений фазового перехода в одно- и многокомпонентных системах и химического равновесия.

Данный текст призван отнюдь не заменить собой стандартные учебные руководства, но служить, прежде всего, путеводителем по предмету и соответствующей литературе (20 наименований). Поэтому, часть материала вынесена в задачи после каждой лекции, являющиеся неотъемлемой частью курса. Они составляют основу обязательных заданий и экзаменационных вопросов и снабжены подробными указаниями или литературными ссылками.

Замечания и предложения приветствуются. Я благодарен профессору С.И. Синеговскому за полезные обсуждения и рецензентам за ценные замечания, М. Горбачевой и В. Ивонину за внимательное чтение текста и устранение замеченных опечаток, а также Д. Цивилевой, И. Переваловой, А. Семенюк за творческое выполнение рисунков.

С.Э. Коренблит

Обозначения:

Символы $\Rightarrow$, $\Longrightarrow$, $\Longleftarrow$, $\Longleftrightarrow$, – всюду означают: “сводится к ..., преобразуется в ...”.

Символы $\longmapsto$, $\mapsto$, – всюду означают: “заменяется на ...”.

Символы $,\!\longmapsto$, $,\!\mapsto$, - всюду означают: “приводит к ...”.

Символ $\forall$, – означает “для любых..., для всех..., для каждого...”.

Символ $\exists$, – означает “существует..., для некоторого...”.

Символы $\hookrightarrow$, $\hookleftarrow$, – означают “принимается, приближенно полагается...”.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Лекция 1

Термодинамическое равновесие. I-е Начало термодинамики

Термодинамика, – это феноменологическая теория, описывающая поведение *мАкроскопической системы или тела*, рассматриваемых как совокупность огромного числа, $\geq 10^6$, более или менее одинаковых *мИкро* объектов: частиц, атомов, молекул, спинов, и т.д. Примерами таких систем будут служить газы, жидкости, твердые тела, магнетики, и т.д.

Предметом изучения *равновесной* термодинамики являются такие состояния этой *мАкросистемы*, которые вполне определяются лишь небольшим числом "внешних" и "внутренних" (по отношению к этой *мАкросистеме*) *мАкропараметров*, например: объемом V и давлением P, или внешним магнитным полем $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ и ее намагниченностью $\boldsymbol{M}$ и т.д.

В простейшем случае, когда система не обменивается с внешними телами *ни энергией, ни веществом, ни излучением*, она называется *замкнутой* или *изолированной*. На основе опыта в термодинамике постулируется, что всякая изолированная система по истечению некоторого времени t, превышающего характерное для нее *время релаксации* τ, приходит в такое состояние *термодинамического равновесия*, из которого в дальнейшем, при $t > \tau$, она уже **не может** выйти самопроизвольно.

Именно такие *равновесные* состояния вполне характеризуются тем самым небольшим числом своих *мАкропараметров как функций лишь состояния* системы, таких как объем V и давление P. Поэтому представляет интерес **то, каким образом** реализуются эти состояния, а также к каким физическим следствиям приводит как сам факт их существования, так и различные возможности их нарушения. Разделение параметров системы на внешние и внутренние весьма условно и зависит от способа выделения системы из ее окружения.

1 Термическое равновесие и температура

Поэтому при выделении термодинамических систем из окружающего пространства или отделении их друг от друга важную роль играют свойства различного рода стенок. Следуя М. Борну [9], идеализацию существующих в природе стенок можно свести к трем основным вариантам.

• **Адиабатическая стенка** такова, что состояние *термодинамического равновесия* находящейся в этой адиабатической оболочке системы (тела) можно нарушить только путем перемещения стенок оболочки, т.е. только путем совершения системой механической работы δA над своим окружением или работы окружения $\delta A' = -\delta A$ над системой. В такой оболочке заключена всякая изолированная система (Рис. 1.1).

• **Диатермическая стенка** такова, что две подсистемы (или тела) 1 и 2, разделенные такой *непроницаемой неподвижной перегородкой*, находясь в общей адиабатической оболочке, достигают состояния общего для 1+2 *термодинамического равновесия* только в случае выполнения определенных соотношений между их мАкропараметрами:

$$\mathcal{F}_{1+2}(P_1,\, V_1|P_2,\, V_2) = 0. \tag{1.1}$$

В этом случае говорят, что подсистемы 1 и 2 *термодинамически равновесной* системы 1+2 находятся в состоянии **термического равновесия** между собой (Рис. 1.2).

• **Проницаемые (воображаемые) стенки**, допускающие обмен и частицами (диффузию), аналогично позволят говорить о состоянии химического равновесия между подсистемами 1 и 2 (Рис. 1.3).

В основе введения понятия *эмпирической температуры* лежит следующий эмпирический факт **транзитивности** состояния *термического равновесия*: два тела 1 и 2, находящиеся каждое в состоянии *термического равновесия* с третьим телом 3, автоматически оказываются в *термическом равновесии* **и** между собой. Т.е. состояние системы 1+2+3 будет полностью термодинамически равновесным и не изменится, если очень плавно заменить адиабатическую стенку между 1 и 2 диатермической:

$$\left.\begin{array}{l}\mathcal{F}_{1+3}(P_1,\, V_1|P_3,\, V_3) = 0,\\ \mathcal{F}_{2+3}(P_2,\, V_2|P_3,\, V_3) = 0,\end{array}\right\} \Longrightarrow \mathcal{F}_{1+2}(P_1,\, V_1|P_2,\, V_2) = 0. \tag{1.2}$$

То же равновесное состояние установится, если тело 3 разделить *диатермическими стенками* еще на произвольное число частей. Эта ситуация возможна, только если функции $\mathcal{F}$ в **(1.1)**, (1.2) представи́мы в виде:

$$\begin{aligned}
&\mathcal{F}_{1+3}(P_1,\,V_1|P_3,\,V_3) \equiv f_1(P_1,\,V_1) - f_3(P_3,\,V_3),\\
&\mathcal{F}_{2+3}(P_2,\,V_2|P_3,\,V_3) \equiv f_2(P_2,\,V_2) - f_3(P_3,\,V_3),\\
&\mathcal{F}_{1+2}(P_1,\,V_1|P_2,\,V_2) \equiv f_1(P_1,\,V_1) - f_2(P_2,\,V_2),
\end{aligned} \tag{1.3}$$

т.е. $\mathcal{F}_{l+i}(P_l,\,V_l|P_i,\,V_i) = f_l(P_l,\,V_l) - f_i P_i,\,V_i),\, l \neq i$, и означает, что условия **термического равновесия** (1.2) равносильны соотношениям (Рис. 1.4):

$$f_1(P_1,\,V_1) = f_3(P_3,\,V_3) = f_2(P_2,\,V_2), \quad \text{где} \quad f_1(P_1,\,V_1) = f_2(P_2,\,V_2) \tag{1.4}$$

и есть условие *термического* равновесия двух тел. Выбрав, например, тело 3 в качестве термометра, полагаем $f_i(P_i,\,V_i) = \theta_i$. Тогда условия (1.4) термического равновесия с ним тела 1, $\theta_1 = \theta_3$, и тела 2, $\theta_2 = \theta_3$, означают определенную зависимость между их параметрами P_i и V_i и этой эмпирической *условной* температурой $\theta_i = \theta_3$. Таким образом, всякое *равновесное состояние* произвольной *термодинамической подсистемы*, помимо P и V, характеризуется еще одним "внутренним" параметром – функцией состояния θ, задаваемой *термическим уравнением состояния*:

$$\theta = f(P,\,V), \quad \text{или:} \quad T = \Psi(\theta) = \Psi(f(P,\,V)) \equiv T(P,V), \tag{1.5}$$

– для некоторой *абсолютной температуры* $T = \Psi(\theta)$, если зафиксировать неоднозначность первого эмпирического определения в (1.5) дополнительным условием нормировки, которое будет указано ниже, в (2.31).

Уже из самого факта существования термического уравнения состояния (1.5), связывающего эти *три различные функции состояния системы*, путем дифференцирования самого общего вида этого уравнения:

$$\Xi(P,V,T) = 0, \quad d\Xi \equiv \Xi'_P dP + \Xi'_V dV + \Xi'_T dT \Rightarrow 0, \quad \Xi'_V = \left(\frac{\partial \Xi}{\partial V}\right)_{T,P}, \tag{1.6}$$

прочтенного как: $$dT(P,V) = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV, \tag{1.7}$$

либо как: $$dP(V,T) = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT, \tag{1.8}$$

или как: $$dV(P,T) = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT, \quad \text{вытекает, что:} \tag{1.9}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{\Xi'_P}{\Xi'_T}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{\Xi'_V}{\Xi'_P}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Xi'_T}{\Xi'_V}, \ \text{откуда} \tag{1.10}$$

имеем $$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -1, \quad \text{что в силу:} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^{-1}, \tag{1.11}$$

видно и из любого из уравнений (1.7)–(1.9) [сравни с (1.7)/dV при $dT = 0$].

Соответствующие экспериментально наблюдаемые величины есть:

$$\beta_V = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \text{ термический коэффициент давления,} \tag{1.12}$$

$$\alpha_P = 3\alpha_P^L = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \text{ коэффициент объемного расширения,} \tag{1.13}$$

$$K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \text{ изотермическая сжимаемость;} \tag{1.14}$$

$$\text{и оказываются связаны тогда соотношением} \quad \alpha_P = P\beta_V K_T. \tag{1.15}$$

Именно потому, что *значения термодинамических параметров* P, V, T, характеризующих равновесное состояние, по определению являются значениями *функций состояния системы*, то есть зависят только от *самого* *равновесного состояния*, но не зависят от того, каким путем система *в него* попала, их приращения задаются полными дифференциалами этих функций, и имеют место и смысл все равенства (1.5)–(1.15). Введенные параметры, однако, не исчерпывают всех возможных функций состояния.

2 I-е Начало термодинамики

Возможность системе (или над системой) совершать работу, оставаясь в адибатической оболочке, означает, что система может запасать энергию, а именно: внутреннюю энергию U. Так как на опыте оказывается, что **для адиабатического перехода системы между заданными начальным и конечным равновесными состояниями требуется всегда одна и та же работа** $(\delta A)_{\overline{Q}}$ **независимо от способа и скорости процесса перехода** (Рис. 1.1), то, по аналогии с механикой, можно назвать эту величину “адиабатическим потенциалом”. Т.е. I-е начало постулирует, что у системы имеется еще один “внутренний” термодинамический параметр – ее адиабатический потенциал U – как функция ее состояния, зависящий в силу (1.5) от любых (двух) независимых параметров. Так что работа при любом адиабатическом процессе совершается системой только за счет убыли ее внутренней энергии U на:

$$(dU)_{\overline{Q}} = -(\delta A)_{\overline{Q}}, \quad \text{где:} \quad \underline{U = U(T,V)} \Big(\Rightarrow U(P,V) \Rightarrow U(T,P)\Big), \tag{1.16}$$

– есть *калорическое* уравнение состояния системы, а индекс $\overline{Q}$ символизирует адиабатический процесс. Если теперь, обращаясь к диатермическим стенкам, **определить** понятие количества тепла δQ *как тот еще* *один способ передачи энергии между подсистемами 1 и 2, который был запрещен адибатическими стенками, но стал возможен для диатермических стенок в процессе установления термического равновесия (1.1)*, то баланс закона сохранения энергии уже для **любого** такого процесса *выравнивания*, вместо (1.16), принимает вид:

$$\textbf{(I-е Начало)} \qquad dU = \delta Q - \delta A, \quad \text{или:} \quad \delta Q = dU + \delta A \equiv \delta W. \qquad (1.17)$$

Т.е. приращение количества тепла δQ есть просто **полная подведенная к системе энергия** δW, которая идет на приращение ее внутренней энергии δU и на совершение этой системой элементарной работы δA при произвольном, в том числе **не**адиабатическом процессе. Приращения δQ и δA зависят от пути, способа и скорости процесса, т.е. являются его *функционалами*, а потому не могут быть представлены полными дифференциалами. Тогда как для приращения внутренней энергии системы, как функции только ее состояния, имеем: $\delta U \Longrightarrow dU$.

Разные термодинамические параметры P, V, T и т.д. имеют разные времена релаксации τ_P, τ_V, τ_T даже для процессов в одной системе. Введенное выше время релаксации всей системы $\tau = \max(\tau_P, \tau_V, \tau_T)$. *Процесс* изменения термодинамического параметра Y на величину ΔY, протекающий за время $\Delta t \gg \tau$ со скоростью $\dot{Y} = \Delta Y/\Delta t \ll \Delta Y/\tau$, много меньшей скорости релаксации **всех** параметров системы, можно представить как *последовательную цепочку* бесконечно близких равновесных состояний *с определенными* значениями Y. Такие медленные процессы называют *равновесными, квазистатическими или обратимыми*, т.к. последовательность равновесных состояний всегда можно пройти в обратном порядке. А т.к. в каждом из таких промежуточных состояний все их параметры имеют определенные значения, то их можно изобразить в виде гладкой кривой на плоскости (P, V), или (T, V), или (T, P) и т.д.,

$$\text{как:} \quad \varphi(P, V) = \text{const}, \quad \varphi(T, V) = \text{const}, \quad \varphi(T, P) = \text{const}, \qquad (1.18)$$

где для простых систем уравнение процесса $\varphi(\cdot, \cdot) = \text{const}$ связывает не более двух параметров. **Не**равновесные состояния и **не**равновесные процессы **не** допускают однозначного графического изображения. Но если начальное и конечное состояния произвольного процесса являются равновесными, то по отдельности в каждом из них выполняются уже и термическое (1.5), и калорическое (1.16) уравнения состояния. Это позволяет для любого такого процесса найти изменение любой функции состояния, например, изменение функции внутренней энергии системы:

$$\Delta U = U(T_2, V_2) - U(T_1, V_1) \equiv \underline{U_2 - U_1} \Longrightarrow \Delta Q - \Delta A. \qquad (1.19)$$

Конечные приращения ΔA, ΔQ, как и δA, δQ, **не**представи́мы в виде разности соответствующих значений, т.к. для них, в отличие от U, не определено само понятие *значения* в данном состоянии. Поэтому интегрирование уравнения I-го начала (1.17) к виду (1.19) требует умения интегрировать эти приращения δA и δQ. Для *равновесных процессов* элементарная работа термодинамической системы над внешними телами *полностью интегрируется* знакомым из механики выражением для любой пары термодинамически сопряженных сил Y и координат y, например, P и V, или напряженности магнитного поля $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ и намагниченности $\boldsymbol{M}$ (6.10), как:

$$\delta A = \mathcal{F} d\ell = P\Sigma d\ell = PdV, \text{ или } \Delta A = \int \mathcal{F} d\ell = \int PdV \Longleftrightarrow \int Y dy. \qquad (1.20)$$

Попробуем проинтегрировать приращение количества тепла δQ с помощью полного дифференциала dT установленной выше функции состояния – температуры системы T, например, для заданных обратимых процессов типа (1.18). Для этого придется ввести такую характеристику конкретного равновесного процесса $\varphi = \text{const}$, как его теплоемкость C_φ:

$$\delta Q = dU + \delta A \underset{eq}{\Longrightarrow} dU + PdV, \text{ и при } U = U(T, V)\,, \qquad (1.21)$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \underset{\varphi}{\Longrightarrow} (\delta Q)_\varphi = C_\varphi dT, \text{ откуда,} \qquad (1.22)$$

$$\text{при } \varphi \Longrightarrow V, \text{ т.к. } dV \underset{\varphi = V}{\Longrightarrow} 0, \text{ имеем: } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \text{ то есть} \qquad (1.23)$$

$$\forall \varphi: \ (C_\varphi - C_V)\, dT \underset{\varphi}{=} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV, \text{ что при } \varphi \Longrightarrow P \qquad (1.24)$$

$$\text{дает, причем вновь } \forall \varphi: \ (C_\varphi - C_V)\, dT \underset{\varphi}{=} (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV. \qquad (1.25)$$

Исключая отсюда dT подстановкой (1.7), получим:

$$(C_\varphi - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP \underset{\varphi}{=} (C_P - C_\varphi) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV, \text{ а привлекая (1.11)}$$

$$\text{и полагая } \forall \varphi: \ n_\varphi \equiv \frac{C_\varphi - C_P}{C_\varphi - C_V}, \text{ находим: } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\varphi = n_\varphi \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \qquad (1.26)$$

$$\text{и для любых дифф-мых функций } g(P), f(V): \left(\frac{\partial g(P)}{\partial f(V)}\right)_\varphi = n_\varphi \left(\frac{\partial g(P)}{\partial f(V)}\right)_T. \qquad (1.27)$$

Соотношения (1.26), (1.27) позволяют вычислять производные для любого процесса $\varphi = \text{const}$ по стандартным теплоемкостям и производным (1.10) от термического уравнения состояния (1.5)–(1.9), если только эти производные имеют смысл для данных систем и процессов (излучение!).

Пример многочисленных следствий (1.26) дает *политропический процесс*, т.е. при постоянной теплоемкости $C_\varphi \Rightarrow C = \varphi = \text{const}$. Тогда $n_\varphi \Rightarrow n_C$ – показатель политропы. При $C_{V,P} \mapsto \text{const}$, т.е. $n_C \Rightarrow n = \text{const}$, для массы m идеального газа с молекулярным весом μ в объеме V:

$$PV \Longrightarrow \nu RT, \quad \text{где} \quad \nu = \frac{m}{\mu} \text{ – число молей этого газа, имеем} \tag{1.28}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Longrightarrow -\frac{P}{V}, \quad \frac{dP}{P} \underset{C}{\Longrightarrow} -n\frac{dV}{V}, \quad \text{откуда:} \quad PV^n = \text{const}. \tag{1.29}$$

Для равновесного адиабатического процесса $C_\varphi \Rightarrow C_{\overline{Q}} = 0$, и показатель политропы $n_{\overline{Q}}$ сводится к показателю адиабаты γ, откуда, с учетом определения (1.14) изотермической сжимаемости, из (1.26) находим:

$$K_T = n_\varphi K_\varphi \Rightarrow \gamma K_{\overline{Q}}, \quad \text{где} \quad n_{\overline{Q}} \Rightarrow \gamma \equiv \frac{C_P}{C_V}, \quad \text{и} \quad K_{\overline{Q}} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{\overline{Q}} \tag{1.30}$$

- адиабатическая сжимаемость для $PV^\gamma = \text{const}$ в том же идеальном газе (1.28). Формула (1.27) позволяет легко найти в нем и скорость звука c_s:

$$P = \rho\frac{RT}{\mu}, \quad \rho = \frac{m}{V} \quad \text{в виде} \quad c_s^2 \equiv \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{\overline{Q}} = \gamma\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T \Longrightarrow \gamma\frac{RT}{\mu}. \tag{1.31}$$

Замечание А. Здесь молекулярный (атомный) вес μ есть масса одной молекулы M_1 в единицах массы протона m_p, а точнее – в атомных единицах массы (аем) m_0:

$$m_p \approx m_n \simeq m_0 \equiv \frac{M_1(C_{12})}{12} \approx 1,66 \cdot 10^{-24}\,\text{г} \approx 931,45\,\frac{\text{Мэв}}{c^2}, \qquad \mu(X) = \frac{M_1(X)}{m_0}, \tag{1.32}$$

$$\text{например:} \quad \mu(H_1) = 1, \quad \mu(H_2) = 2, \quad \mu(H_2O) = 2 + 16 = 18, \quad \mu(O_2) = 32, \tag{1.33}$$

$$\text{где пренебрегается:} \quad |m_p - m_n| \le \frac{m_p}{725}, \quad \text{и:} \quad m_e \le \frac{m_p}{1800}. \tag{1.34}$$

Тогда в одном грамм-моле (кратко – моле) – количестве любого вещества X в граммах численно равном его молекулярному весу $\widetilde{M}(X) = \mu \cdot 1\,\text{г}$ – содержится одно и то же число молекул этого вещества, равное числу нуклонов с общей массой в один грамм:

$$\frac{\widetilde{M}(X)}{M_1(X)} = \frac{\mu \cdot 1\,\text{г}}{\mu\, m_0} = \frac{1\,\text{г}}{m_0} \equiv N_A = \frac{10^{24}}{1,66} = 6,02 \cdot 10^{23}\frac{1}{\text{моль}}, \quad \text{то есть числу Авогадро.} \tag{1.35}$$

$$\text{Но так как } M_1 = \mu m_0 = \frac{\mu \cdot 1\,\text{г}}{N_A} \Rightarrow \frac{m}{N}, \text{ то число молей } \nu(\text{моль}) \equiv \frac{N}{N_A} = \frac{m}{\mu \cdot 1\,\text{г}}. \tag{1.36}$$

$$\text{Так что } \nu = \frac{PV}{RT} \text{ при одинаковых } P, V, T \text{ есть одна и та же величина} \tag{1.37}$$

для разных идеальных газов, что и обнаружил Авогадро. Из (1.36) видно, что удобно приписать величине μ размерность г/моль, что и предполагалось в (1.28), (1.31), тогда:

$$R = 8,31441\,\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\,K} = 8,314\cdot 10^7\,\frac{\text{эрг}}{\text{моль}\,K} = 1,9872\,\frac{\text{кал}}{\text{моль}\,K} = 82,057\,\frac{\text{см}^3\cdot\text{атм}}{\text{моль}\,K}. \quad (1.38)$$

Пример I: Ниже показано, что внутренняя энергия идеального газа (1.28) не зависит от объема V: $U(T,V) \Rightarrow U(T)$. При $\varphi = P$ в (1.21) как в (1.24): $(C_\varphi - C_V)\,dT = PdV = d(PV) - VdP \underset{P}{\Rightarrow} d(PV) = d(RT)$, что для одного его моля дает соотношение Майера: $C_P = C_V + R$. Любой газ с $C_V = \text{const}$ называют **совершенным**. Пусть такой идеальный совершенный газ через малое отверстие врывается в сосуд с вакуумом из атмосферы с фиксированным давлением P_0 и температурой T_0. Найдем для этого *необратимого* процесса температуру T газа в сосуде к моменту выравнивания давлений, считая $\tau_{T_0} \gg \tau_{P_0}$, т.е. сосуд адибатически изолированным, а это неравновесное по температуре состояние $T \neq T_0$ – метастабильным. Пусть в сосуд при этом вошло ν молей газа, занимавших ранее в атмосфере объем V_0. Т.к. $\Delta Q = 0$, приращение внутренней энергии вошедшего газа ΔU равно работе над ним сил атмосферного давления *равновесной атмосферы* $\Delta A'$:

$$\Delta U \equiv \int_{T_0}^{T} \nu C_V dT_1 = \nu C_V (T - T_0), \qquad \Delta A' \equiv \int_0^{V_0} P_0 dV = P_0 V_0 = \nu R T_0,$$

$$\Delta U = \Delta A', \mapsto \ \nu C_V (T - T_0) = \nu R T_0, \quad C_V T = C_P T_0, \quad T = \gamma T_0 > T_0.$$

Поскольку работу совершает равновесная атмосфера, отсюда видно, что уже первая малая порция газа имеет температуру T. Следующие порции, врываясь под меньшим давлением $\Delta P = P_0 - P_{in}$, имеют температуру меньше T, но, сжимая газ в сосуде, нагревают его выше T. При $\tau_T^{in} \simeq \tau_{P_0}$ эти эффекты полностью взаимно компенсируются [2] в результате быстрого выравнивания температуры газа в сосуде. Легко найти давление газа в сосуде объемом V, закрытом в момент $P_{in} = P_0$, после выравнивания его температуры с атмосферной: $P_0 V = \nu R T$, $\mapsto$ $P_2 V = \nu R T_0$, откуда: $P_2 = P_0/\gamma < P_0$.

Как явствует из обсуждения (1.22)–(1.30), выражение $(\delta Q)_\varphi = C_\varphi dT$ в (1.22) **не** позволяет *полностью*, т.е. *независимо от вида* (1.18) квазистатического (обратимого) процесса, проинтегрировать элементарное приращение количества тепла, т.к. сама теплоемкость C_φ остается функционально зависимой от процесса φ. Необходимо найти **иное представление** для δQ. В отличие от $dU, dP, dV, dT \to 0$ предел $(\delta Q)_\varphi \to 0$ $\exists$ как состояние лишь для заданного процесса φ, но **независимый** от процесса φ предел $\delta Q \to 0$ **не** $\exists$.

Задачи

1.1. Учитывая (1.11)–(1.14), найти **явный** функциональный вид термического уравнения состояния жидкости, в которой сжимаемость и коэффициент объемного расширения равны: (a)$-K_T = b(P)$, $\alpha_P = a(T)$; (b) $-K_T = \kappa(T)$, $\alpha_P = \mathcal{A}(P)$; (c) $-VK_T = 1/\omega(T)$, когда термический коэффициент давления $P\beta_V = \mathcal{B}(V)$. Всегда ли произвольны эти функции?

1.2. Принимая, что $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, для идеального газа, вывести формулу Майера для молярных теплоемкостей: $C_P = C_V + R$, где $C_V = C_V(T)$.

1.3. Найти теплоемкость моля идеального газа под поршнем с пружиной жесткости κ, если $x_0 = 0$, $C_V \neq \text{const}$, и под поршнем в поле тяжести g.

1.4. Один моль идеального газа находится в объеме $V_1 = V$, под закрепленым поршнем на изначально свободной пружине жесткости κ. При освобождении поршня: $V_1 \to V_2 = 2V$. Найти T_2 и P_2.

1.5. Из зад. 1.3. найти теплоемкость и центр тяжести столба воздуха в атмосфере при $T = \text{const}$, и ср. с барометрической формулой ([11] N 42).

1.6. Для систем с $PV/U = \lambda = \text{const}$ найти уравнение адиабаты и $K_{\overline{Q}}(P)$.

1.7. Найти его для идеального газа в переменных (P, V), (T, V), (T, P).

1.8. Найти градиент температуры с высотой при адиабатическом расширении элемента объема воздуха и условие его устойчивости по отношению к конвекции в атмосфере ид. газа ([11] N 95,96, [5] зад. I.5,I.8).

1.9. Один моль идеального совершенного газа, $C_V = \text{const}$, сжимают поршнем в k раз так, что выделяемое им тепло все время равно изменению его внутренней энергии. Начальная температура T_0. Найти теплоемкость процесса, уравнение процесса, и работу на сжатие.

1.10. Из (1.26), (1.30) найти, что для любого процесса $\varphi = \text{const}$, при:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{K_T}{K_{\overline{Q}}}, \text{ следует } \frac{C_\varphi}{C_V} = \frac{1 - K_\varphi/K_{\overline{Q}}}{1 - K_\varphi/K_T} = \gamma\,\frac{K_{\overline{Q}} - K_\varphi}{K_T - K_\varphi}. \quad (K_{P,V} = ?\Downarrow) \qquad (1.39)$$

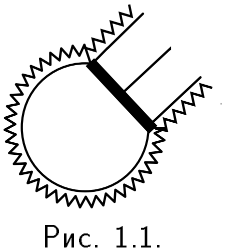

Рис. 1.1.

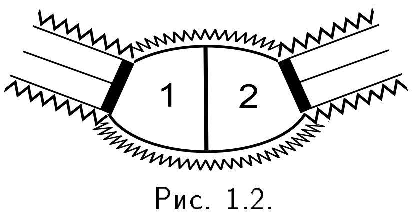

Рис. 1.2.

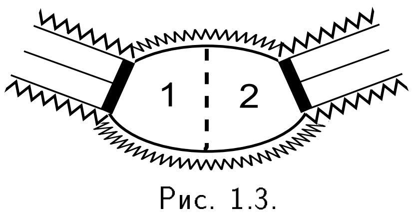

Рис. 1.3.

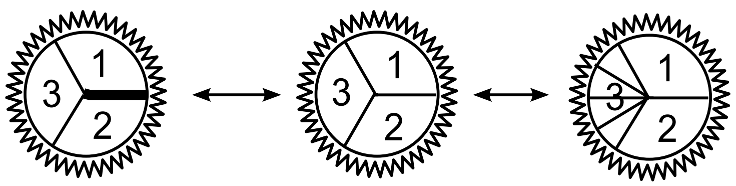

Рис. 1.4.

Лекция 2

II-е Начало термодинамики. 1-я часть. Обратимые процессы

Поведение термодинамической системы при произвольных процессах φ управляется законом сохранения энергии в виде I-го начала термодинамики, при условии, что ее внутренняя энергия является не зависящей от процесса функцией состояния. Тогда для циклических процессов $\varphi = \omega$:

$$\oint_\omega dU = 0, \quad \text{и т.к.} \quad dU = \delta Q - \delta A \quad \text{то} \quad \oint_\omega \delta Q = \oint_\omega \delta A \equiv \oint_\omega P dV = W_\omega. \quad (2.1)$$

Т.е. существуют действующие по этому циклу ω тепловые машины (Рис. 2.1), превращающие **часть переданного** их *рабочему телу* тепла в работу W_ω = площади этого **замкнутого** цикла, или же. обратно, работу – **в передачу** тепла (Откуда? Куда?).

1 Существование и свойства энтропии

Рассмотрим такую тепловую машину, у которой нагреватель (источник) имеет постоянную температуру T_1, холодильник – постоянную температуру $T_2 < T_1$, и чье *рабочее тело* совершает обратимый (квазистатический) цикл Карно C с переменными параметрами T, P, V, состоящий из двух очевидных тогда изотерм, замкнутых двумя же адиабатами (a) и (b) (Рис. 2.2). Уроки предыдущей лекции и линейность дифференциала dU (2.1) по любым приращениям подсказывают следующий вид приращения количества тепла у *рабочего тела* в таком обратимом процессе:

$$C_\varphi dT \Leftarrow \delta Q = T\delta S, \quad \text{т.е. для} \;\; T \neq 0: \;\; (\delta Q = 0) \Longleftrightarrow (\delta S = 0)\,, \qquad (2.2)$$

где величина S с размерностью теплоемкости, но совершенно иным физическим смыслом неизменна лишь при обратимых адиабатических процессах. Тогда ориентированное тепло, “получаемое” на *изотермах* этого *замкнутого* цикла $Q_1 > 0$ от нагревателя и $Q_2 < 0$ от холодильника, равно:

$$Q_T \equiv \int\limits_{(a)}^{(b)} \delta Q_T = \int\limits_{(a)}^{(b)} T\delta S = T\int\limits_{(a)}^{(b)} \delta S = T\Delta S_{ba} \left[\overset{???}{\Longrightarrow} T\int\limits_{S_a}^{S_b} \delta S = T(S_b - S_a)\right], \qquad (2.3)$$

$$\text{или } \; Q_1 = T_1 \Delta S_{ba} > 0, \quad Q_2 = T_2 \Delta S_{ab} = -T_2 \Delta S_{ba} < 0, \; \text{(Рис. 2.2)}, \qquad (2.4)$$

$$\text{откуда для этого цикла: } \oint\limits_C \delta S \equiv \oint\limits_C \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \Delta S_{ba} + \Delta S_{ab} \Rightarrow 0. \quad (2.5)$$

Поскольку **любой** обратимый замкнутый цикл ω можно приближенно "нарезать" адиабатами и изотермами на сколь угодно узкие циклы Карно, представив его как предел[1] такой их "сетки", то для интеграла по ω:

$$\oint\limits_\omega \delta S \equiv \oint\limits_\omega \frac{\delta Q}{T} = \lim_{N\to\infty} \sum_{n=1}^{N} \oint\limits_{C_n} \frac{\delta Q}{T} = \lim_{N\to\infty} \sum_{n=1}^{N} \left[\frac{Q_1^{(n)}}{T_1^{(n)}} + \frac{Q_2^{(n)}}{T_2^{(n)}}\right] \Longrightarrow 0. \qquad (2.6)$$

Стало быть, $\delta S \Rightarrow dS$ *действительно* есть полный дифференциал однозначной функции состояния – энтропи́и S, и при $T \neq 0$ изотермы и адиабаты *действительно* образуют однозначную координатную сетку как на плоскости (P, V), так и на плоскости (T, S). Т.е. на любой из них каждая изотерма обязана пересекаться с каждой адиабатой, но только в одной единственной точке, что отражает формулировка

• **II-го Начала термодинамики** в виде **принципа адиабатической недостижимости Каратеодори:** в окрестности любого равновесного состояния имеются сколь угодно близкие к нему соседние равновесные состояния, **недостижимые** из него (пока что) **обратимым** адиабатическим путем. (Чем устанавливается наличие обратимых изотерм.)

• **II-е Начало** в виде **принципа Клаузиуса** утверждает: **НЕвозможна** (самопроизвольная) передача тепла от холодного тела к горячему без каких либо иных изменений в участвующих в этом процессе третьих (рабочих) телах (без компенсации в виде затраты работы).

• **II-е Начало** в виде **принципа Томсона** гласит: **НЕвозможен** циклически действующий вечный двигатель второго рода, *целиком превращающий* в работу **все** извлеченное из источника положительное тепло $Q_1 > 0$ без каких либо изменений в участвующих в этом процессе третьих (рабочих) телах. Т.е. холодильник с $Q_2 < 0$ неизбежен и обязателен!

[1](Рис. 2.3). Например, для моля идеального газа уравнения этого замкнутого процесса таковы: 1) $PV = RT_1$, 2) $PV^\gamma = \mathrm{const}(S_b)$, 3) $PV = RT_2$, 4) $PV^\gamma = \mathrm{const}(S_a)$, (Рис. 2.2).

Т.к. (мАкро)работу, напротив, всегда можно *целиком превратить* в (мИкро)тепло, то нарушение принципа Томсона сразу приведет к нарушению принципа Клаузиуса. Убедимся в эквивалентности принципов Каратеодори и Томсона. Так как первый означает однозначную в каждой точке сетку адиабат и изотерм (Рис. 2.3), на которой нельзя найти двух различных состояний 1 и 2, связанных между собой как обратимой изотермой, так и обратимой адиабатой, то допустим противное (Рис. 2.4). Пусть при изотермическом переходе $1 \stackrel{T}{\to} 2$ система поглощает тепло $Q_{12} > 0$, по I-му Началу, равное: $Q_{12} = U_2 - U_1 + A_{12}$, а при обратном адиабатическом переходе $2 \stackrel{S}{\to} 1$, аналогично: $0 = U_1 - U_2 + \widetilde{A}_{21}$. Складывая, находим, что в *этом циклическом* процессе $1 \stackrel{T}{\to} 2 \stackrel{S}{\to} 1$ все поглощенное системой от нагревателя *положительное* тепло превращено в положительную же работу: $W_\omega = Q_{12} = A_{12} + \widetilde{A}_{21} > 0$ без каких либо иных изменений участвующих в этом процессе тел. Но это противоречит принципу Томсона. Так что уже сам факт существования **замкнутого цикла Карно** отражает существование энтропи́и, как однозначной функции состояния.

Итак аналогично $\delta A = PdV$ выражение для элементарного количества подведенного к системе тепла δQ при переходе из состояния 1 в состояние 2 полностью интегрируется по **II-му Началу термодинамики** для *квазистатических, т.е. обратимых процессов* путем введения *двух функций (параметров) состояния: температуры T и энтропии S*:

$$\delta Q = TdS, \quad \text{т.е.} \quad dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad \oint_\omega dS = 0, \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \equiv \int_1^2 dS = S_2 - S_1, \qquad (2.7)$$

где, в отличие от (2.3), путь интегрирования $1 \to 2$ теперь произволен!

С учетом I-го Начала термодинамики (2.1), имеем для **II-го Начала:**

$$dU = TdS - PdV \Longrightarrow dU(S,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV. \qquad (2.8)$$

В отличие от закона сохранения энергии (2.1), справедливого *только для реальных процессов*, присутствие лишь *полных дифференциалов* **<u>и</u>** *функций состояния* оставляет равенство (2.8) справедливым уже как для любых бесконечно малых равновесных (обратимых, квазистатических), реальных или виртуальных приращений, так и *в самой предельной точке произвольного равновесного состояния.* Поскольку существование в данной точке полного дифференциала dU (2.8) функции $U(S,V)$ эквивалентно равенству ее непрерывных в этой точке вторых смешанных частных производных [15], то, помимо и в силу равенств для первых производных:

$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V,\quad P=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S,\quad \text{имеем:}\quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \tag{2.9}$$

что дает для якобиана: $\dfrac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)}=1 \Longleftrightarrow \dfrac{dTdS}{dPdV}$, и, в согласии (2.10)

с (2.1), площадь W_ω любого обратимого замкнутого цикла ω на плоскости (P,V) совпадет с его площадью на плоскости (T,S) где произвольный цикл Карно C имеет форму прямоугольника. Тогда, *вписав* этот цикл ω *в* подходящий цикл Карно, видим, что его КПД η_ω не превосходит КПД η_C последнего с теми же $T_1>T_2$ из (2.4), т.к. $Q_{1\omega}\le Q_1$, $|Q_{2\omega}|\ge|Q_2|$, и:

$$\eta_\omega\equiv\frac{W_\omega}{Q_{1\omega}}=\frac{Q_{1\omega}-|Q_{2\omega}|}{Q_{1\omega}}=1-\frac{|Q_{2\omega}|}{Q_{1\omega}}\le 1-\frac{|Q_2|}{Q_1}=\eta_C=1-\frac{T_2}{T_1}, \tag{2.11}$$

(Рис. 2.5). Используя представление частных производных через якобианы и известные свойства последних можно легко вновь получить соотношение (1.11) первой лекции:

$$\text{т.к.:}\ [\pm]\frac{dAdB}{dYdZ}\Rightarrow\frac{\partial(A,B)}{\partial(Y,Z)}\equiv\left(\frac{\partial A}{\partial Y}\right)_Z\left(\frac{\partial B}{\partial Z}\right)_Y-\left(\frac{\partial B}{\partial Y}\right)_Z\left(\frac{\partial A}{\partial Z}\right)_Y=-\frac{\partial(A,B)}{\partial(Z,Y)}, \tag{2.12}$$

$$\text{то:}\ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)},\quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V=\frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)},\quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)},\quad \left(\otimes\mapsto(-1)^3\right). \tag{2.13}$$

Сравнив два выражения для дифференциала новой функции состояния энтропи́и S от *независимых* переменных T и V: с $dU(T,V)$ (1.22) в (2.8)

$$dS(T,V)=\frac{dU}{T}+\frac{P}{T}dV\equiv\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+P\right]dV,\quad \text{и} \tag{2.14}$$

$$dS(T,V)\equiv\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV=\frac{\widetilde{C}_V}{T}dT+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV=dS, \tag{2.15}$$

$$\text{где с учетом (2.10), (2.13) как}\quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,T)}=\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)}=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{2.16}$$

$$\text{имеем}\ \widetilde{C}_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\quad\text{и связь}\quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P, \tag{2.17}$$

между калорическим и термическим уравнениями состояния. Если U не зависит от объема, это выражение равно нулю, а (2.14) есть сумма *полных дифференциалов*, что фиксирует эти уравнения состояния в виде:

$$U(T,V)-U_0(V)=\int_0^T d\theta\,\widetilde{C}_V(\theta,V),\ \longmapsto\ U(T)-U_0=\int_{0\to T_0}^T d\theta\,\widetilde{C}_V(\theta), \tag{2.18}$$

$$\widetilde{C}_V\equiv\nu C_V,\quad \frac{dU(T)}{T}\equiv d\Xi(T),\ \longmapsto\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\Rightarrow\frac{P}{T}\overset{!!!}{\Longrightarrow}\psi(V)\Leftarrow\frac{\nu R}{V}, \tag{2.19}$$

который имеет место, в частности, для идеального газа (1.28), (1.37). C_V- молярная теплоемкость. Мы будем далее "забывать" про тильду, восстанавливая ее в конце вычислений, если $\nu \neq 1$. Согласно (2.15), для любого процесса $\varphi = \text{const}$ вида (1.18) вместо (1.24) теперь имеем:

$$\delta Q \underset{\varphi}{=} C_\varphi dT = TdS \equiv C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV, \text{ и, деля на } dT \text{ или } TdS, \quad (2.20)$$

$$\text{найдем: } C_\varphi = C_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\varphi \text{ или } 1 = \frac{C_V}{C_\varphi} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_\varphi. \quad (2.21)$$

$$\text{Т.е. для } \varphi = P\text{: } C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \text{ а для } \varphi = \varphi(T, V)\text{:} \quad (2.22)$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\varphi \equiv C_\varphi = C_V - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \frac{\varphi'_T}{\varphi'_V}, \text{ т.к. } 0 \underset{\varphi}{=} d\varphi \equiv \varphi'_T dT + \varphi'_V dV. \quad (2.23)$$

На языке дифференциальных форм [15] существование энтропии означает, что температура T является интегрирующим делителем (а $1/T$, соответственно – интегрирующим множителем) для формы Пфаффа приращения количества тепла $\delta Q(\mathbf{r})$ от *двух* переменных $\mathbf{r} \Rightarrow (V, U)$:

$$\delta Q(\mathbf{r}) = PdV + dU \equiv (\mathbf{R}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}), \quad \longmapsto \quad dS(\mathbf{r}) = \frac{\delta Q}{T} = \frac{P}{T}dV + \frac{dU}{T}. \quad (2.24)$$

Для гладкой функции $P(V, U)$ поле векторов $\mathbf{R} = (P, 1)$, как ортогональное интегральным кривым формы (2.24) $\delta Q(\mathbf{r}) = 0$, на *двумерной* плоскости (V, U) *однозначно* задает поле касательных к <u>кривым</u> векторов $\mathbf{L}$ с $(\mathbf{R} \cdot \mathbf{L}) = 0$, <u>как решениям</u> *обыкновенного* дифференциального уравнения

$$\frac{dU}{dV} = -P(V, U) \text{ для этого поля: } \mathbf{L} \equiv \frac{d\mathbf{r}}{dV} \Rightarrow \left(1, \frac{dU}{dV}\right) = (1, -P), \quad (2.25)$$

<u>**всегда** существующим в этом двумерном случае</u> в виде $U = U(V, c)$ или $S(\mathbf{r}) = S(V, U) = c = \text{const}$, где const c фиксирована начальным условием задачи Коши. Стало быть, существует и интегрирующий делитель T.

Однако *для бо́льшего* числа независимых переменных такой интегрирующий делитель существует **не** всегда. Его наличие отражает нетривиальный топологический факт существования $\perp$ $\mathbf{R}$ интегральной гиперповерхности $S = \text{const}$ в $\ell \geq 3$- мерном пространстве всех независимых параметров системы, содержащей все интегральные кривые формы $\delta Q(\mathbf{r})$, проходящие через заданную точку $\mathbf{r}_0$ (см. пункт 4). Этот факт и выражается принципом адиабатической недостижимости Каратеодори, позволяя к тому же определить и абсолютную температуру (1.5)!

2 Абсолютная температура

С этой целью снова рассмотрим состояние *термического (теплового) равновесия* (1.1) двух подсистем 1 и 2 составной системы 1+2 при условной температуре θ (Рис. 1.2). Тогда, согласно (1.22), (2.14), имеем для каждой из них формы Пфаффа в переменных (θ, V_1), (θ, V_2) соответственно:

$$\left.\begin{aligned} \delta Q_1 = \left(\frac{\partial U_1}{\partial \theta}\right)_{V_1} d\theta + \left[\left(\frac{\partial U_1}{\partial V_1}\right)_\theta + P_1\right] dV_1 \Longrightarrow \lambda_1(\theta, V_1) d\varphi_1(\theta, V_1), \\ \delta Q_2 = \left(\frac{\partial U_2}{\partial \theta}\right)_{V_2} d\theta + \left[\left(\frac{\partial U_2}{\partial V_2}\right)_\theta + P_2\right] dV_2 \Longrightarrow \lambda_2(\theta, V_2) d\varphi_2(\theta, V_2), \end{aligned}\right\} \tag{2.26}$$

интегрируемые в виде: $\varphi_1(\theta, V_1) = c_1, \quad \varphi_2(\theta, V_2) = c_2, \ (1,2 \mapsto j)$. (2.27)

Совокупная система зависит уже от трех переменных θ, V_1, V_2 и для нее по **II – му Началу** также должны выполняться равенства: $\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2$,

$$\begin{aligned} \delta Q = \lambda_1(\theta, V_1) d\varphi_1 + \lambda_2(\theta, V_2) d\varphi_2 \ \Longrightarrow \lambda(\theta, V_1, V_2) d\varphi(\theta, V_1, V_2), \\ \delta Q = \lambda_1(\theta, \varphi_1) d\varphi_1 + \lambda_2(\theta, \varphi_2) d\varphi_2 \Longrightarrow \lambda(\theta, \varphi_1, \varphi_2) d\varphi(\theta, \varphi_1, \varphi_2,), \end{aligned} \tag{2.28}$$

поскольку теперь вместо θ, V_1, V_2, в качестве независимых переменных можно выбрать θ и сами величины φ_1, φ_2 (2.27), в которых из (2.28), при $\lambda_j(\theta, V_j) \Rightarrow \lambda_j(\theta, \varphi_j)$, находим, что $\varphi \Longrightarrow \varphi(\varphi_1, \varphi_2)$, так как

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_1}\right)_{\varphi_2, \theta} = \frac{\lambda_1}{\lambda}, \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_2}\right)_{\varphi_1, \theta} = \frac{\lambda_2}{\lambda}, \ \text{ а } \ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \theta}\right)_{\varphi_1, \varphi_2} = 0, \tag{2.29}$$

а значит и $\dfrac{\lambda_1}{\lambda}, \dfrac{\lambda_2}{\lambda}$ также не зависят от θ, откуда эти λ_j при $j = 1, 2$:

$$\lambda_j(\theta, \varphi_j) = g(\theta)\Phi_j(\varphi_j), \ \text{ и } \ \lambda(\theta, \varphi_1, \varphi_2) = g(\theta)\Phi(\varphi_1, \varphi_2), \tag{2.30}$$

должны быть пропорциональны одной и той же универсальной функции $g(\theta)$ условной температуры θ, одинаковой как для подсистем, так и для составленной из них системы. Эта функция отлична от константы, ибо иначе сами выражения δQ_j (2.26), (2.28) уже были бы полными дифференциалами. То есть, для каждой из этих трех термодинамических систем интегрирующие делители λ_j, λ распадаются на два сомножителя (2.30), один из которых, $g(\theta)$ зависит только от температуры θ, а другой, Φ_j – только от остальных параметров состояния φ_j. Стало быть, по этой универсальной функции $g(\theta)$ можно установить абсолютную шкалу температур, задав их общую абсолютную температуру (1.5) формулой

$$T = \Psi(\theta) \Longrightarrow \mathcal{C} g(\theta), \tag{2.31}$$

где константа $\mathcal{C}$ градуирует эту общую температурную шкалу. Тогда

$$\text{для } \ j = 1,2: \quad \delta Q_j = \lambda_j d\varphi_j = \frac{T}{\mathcal{C}} \Phi_j(\varphi_j) d\varphi_j \Longrightarrow T dS_j \,, \tag{2.32}$$

$$\text{так что энтропи́и:} \quad S_j(\varphi_j) = \frac{1}{\mathcal{C}} \int \Phi_j(\varphi_j) d\varphi_j + S_{0(j)} \tag{2.33}$$

для подсистем оказываются уже определены с точностью до адитивных постоянных, и, сокращая в (2.28) на их общую температуру T, находим:

$$\Phi_1(\varphi_1) d\varphi_1 + \Phi_2(\varphi_2) d\varphi_2 = \Phi(\varphi_1, \varphi_2) d\varphi. \tag{2.34}$$

Поскольку φ_1 и φ_2 независимы по определению, сумма полных дифференциалов слева есть также полный дифференциал. Это возможно только если справа $\Phi(\varphi_1, \varphi_2)$ есть функция лишь от их комбинации $\varphi = \varphi(\varphi_1, \varphi_2)$ из (2.29): $\Phi(\varphi_1, \varphi_2) \Longrightarrow \widehat{\Phi}\left(\varphi(\varphi_1, \varphi_2)\right)$, и, стало быть, правая часть (2.34) аналогично (2.32), (2.33) также оказывается полным дифференциалом некоторой новой функции состояния уже для совокупной системы 1+2:

$$\Phi_1(\varphi_1) d\varphi_1 + \Phi_2(\varphi_2) d\varphi_2 = \Phi(\varphi_1, \varphi_2) d\varphi \Longrightarrow \widehat{\Phi}(\varphi) d\varphi = \mathcal{C} dS, \tag{2.35}$$

$$\text{так что } \ dS_1 + dS_2 = d(S_1 + S_2) \Longrightarrow dS \ \text{ или } \ S_1 + S_2 \Longrightarrow S. \tag{2.36}$$

Т.е. энтропия *термически равновесной* системы при подходящем выборе начала отсчета оказывается суммой энтропий составляющих ее подсистем или *адитивной* функцией состояния системы.

Формально из (2.34): $\Phi_1(\varphi_1) = \Phi \,\dfrac{\partial \varphi}{\partial \varphi_1}$, $\quad \Phi_2(\varphi_2) = \Phi \,\dfrac{\partial \varphi}{\partial \varphi_2}$. Дифференцируя первое из этих равенств по φ_2, а второе – по φ_1, а затем вычитая их друг из друга, имеем, т.к. в силу (2.29) $\varphi(\varphi_1, \varphi_2)$ уже есть *функция состояния совокупной* системы 1+2:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \varphi_2} \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_1} + \Phi \,\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varphi_2 \partial \varphi_1} = 0, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi_1} \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_2} + \Phi \,\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varphi_1 \partial \varphi_2} = 0, \quad \text{откуда, т.к.}$$
$$\frac{\partial \Phi}{\partial \varphi_1} \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_2} - \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi_2} \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_1} \equiv \frac{\partial(\Phi, \varphi)}{\partial(\varphi_1, \varphi_2)} \Rightarrow 0, \quad \text{то } \ \Phi = \widehat{\Phi}(\varphi), \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi_j} \Rightarrow \widehat{\Phi}'_{\varphi}(\varphi) \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_j}.$$

Пример II: Рассмотрим равновесное не обязательно чернотельное [4] излучение, для которого будем полагать известной "идеальную" связь термического и калорического уравнений состояния $PV = qU$ в виде:

$$U \underset{!!!}{\Longrightarrow} \overline{u}(\theta) V = 3PV, \quad \text{при } \ q = \frac{1}{3}, \quad \text{где } \ P \underset{!!!}{\Longrightarrow} P(\theta) = \frac{\overline{u}(\theta)}{3}, \tag{2.37}$$

– давление P и плотность энергии $\overline{u}$ зависят только от температуры θ!

Тогда форма Пфаффа для равновесного излучения принимает вид:

$$\delta Q = dU + PdV \Longrightarrow 3VdP + 4PdV \Rightarrow \lambda d\varphi \equiv PVd\left(\ln\left(P^3V^4\right)\right), \qquad (2.38)$$

т.е. $\varphi = \ln\left(P^3V^4\right)$, $\lambda = PV \equiv P^{1/4}\left(P^3V^4\right)^{1/4}$, откуда

$$\lambda(\theta,\varphi) \underset{!!!}{\Longrightarrow} P^{1/4}(\theta)\exp\left(\frac{\varphi}{4}\right), \quad g(\theta) \Longrightarrow P^{1/4}(\theta), \quad \Phi(\varphi) \Longrightarrow \exp\left(\frac{\varphi}{4}\right),$$

т.е. $T \Longrightarrow \mathcal{C}P^{1/4}(\theta)$, или $\overline{u}(T) = 3P(T) = \sigma T^4$, где $\sigma = \dfrac{3}{\mathcal{C}^4}$, $\qquad (2.39)$

и $S = \dfrac{1}{\mathcal{C}}\int \Phi(\varphi)d\varphi = \dfrac{4}{\mathcal{C}}\exp\left(\dfrac{\varphi}{4}\right) = \dfrac{4}{\mathcal{C}}VP^{3/4} = \dfrac{4}{\mathcal{C}^4}VT^3 = \dfrac{4}{3}\sigma VT^3$, $\qquad (2.40)$

если постоянную интегрирования выбрать равной нулю. В итоге давление, плотности внутренней энергии и энтропии равновесного излучения выражены лишь через абсолютную температуру T и постоянную Стефана-Больцмана σ, связанную с константой градуировки $\mathcal{C}$, а его теплоемкость $C_V = 4\sigma VT^3$.

3 III–е Начало. Принцип Нернста

Условие независимости при $T = 0$ *конечной* энтропийной константы $S(0,x) = S_0$ от других термодинамических параметров x, или более радикальное требование в (2.40) равенства ее нулю является **III–м Началом** термодинамики или принципом Нернста. Его строгое обоснование, как и уравнений состояния термодинамических систем, дается в статистической механике с учетом их существенно квантовомеханического поведения при $T \to 0$. Частное решение этого условия с любым x в виде:

$$\lim_{T\to 0}\left[S(T,x_2) - S(T,x_1)\right] = 0, \quad S(T,x) \underset{T\to 0}{\Longrightarrow} S_0 + B(x)T^\alpha, \quad B,\alpha > 0, \qquad (2.41)$$

определяет поведение при $T \to 0$ термодинамических величин: теплоемкости, внутренней энергии [но лишь для некоторых x – типа (2.18)]:

$$C_x(T) \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \overset{T\to 0}{\Longrightarrow} \alpha B(x)T^\alpha \to 0, \quad U(T,x) - U_0(x) \underset{T\to 0}{\Longrightarrow} \frac{\alpha B(x)}{\alpha+1}T^{\alpha+1}, \qquad (2.42)$$

коэффициента (1.12) $P\beta_V = \left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V \underset{(2.16)}{==} \left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T \sim T^\alpha \underset{T\to 0}{\longrightarrow} 0$, $\qquad (2.43)$

коэффициента (1.13) $V\alpha_P = \left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P \underset{(2.10)}{==} -\left(\dfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T \sim T^\alpha \underset{T\to 0}{\longrightarrow} 0$, $\qquad (2.44)$

сжимаемости (1.14) $VK_T = -\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T \underset{(1.11),(1.15)}{====} \dfrac{V\alpha_P}{P\beta_V} \sim \text{const} \neq 0$. $\qquad (2.45)$

Из (2.42) заключаем, что в этом пределе оказывается в принципе невозможен никакой политропический процесс, кроме адиабатического ($C_S \equiv 0$). Поскольку вытекающее из (2.15), (2.19) выражение для энтропии идеального (даже и несовершенного) газа **не** удовлетворяет условию (2.41):

$$dS(T,V) = \widetilde{C}_V(T)\frac{dT}{T} + \nu R\frac{dV}{V} \Rightarrow \widetilde{C}_V d\left(\ln\left(TV^{\gamma-1}\right)\right) = \widetilde{C}_V d\left(\ln\left(PV^{\gamma}\right)\right), \quad (2.46)$$

$$S(T,V) - S_0 \Rightarrow \widetilde{C}_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \nu R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right), \quad \text{при} \quad \widetilde{C}_V = \frac{\nu R}{\gamma - 1} \Rightarrow \text{const}, \quad (2.47)$$

$$\text{откуда} \quad \forall T \quad \Big(\text{и при} \quad T = 0\Big) \quad (\Delta S)_T = \nu R \ln\left(\frac{V + \Delta V}{V}\right) \neq 0, \quad (2.48)$$

то приходим к выводу, что уравнение состояния Менделеева-Клапейрона (1.28), (2.19) **не** может выполняться при $T \to 0$, т.е. имеет место *вырождение идеального* (и в том числе несовершенного) *газа*.

Однако формальное значение температуры абсолютного нуля реально *физически недостижимо*, т.к. в силу соотношений (2.2), (2.4), (2.7), (2.41) при $T_2 = 0$ *холодильник* в таком цикле Карно C_0 (2.5) **уже не работает**, и по принципу Томсона такой замкнутый цикл **невозможен**.

Действительно, при $T_2 = 0$ в (2.41) $S = S_0$, и эта "нулевая" изотерма оказывается в тоже время и адиабатой $\Delta S_2 = 0$. Тогда равное нулю полное изменение энтропии в этом замкнутом обратимом цикле Карно (2.5) определяется только положительным количеством тепла Q_1, полученным на изотерме $T_1 > 0$, тогда как:

$$Q_2 = T_2 \Delta S_2 = 0 \cdot 0 = 0, \quad \text{откуда:} \quad 0 = \oint\limits_{C_0} dS = \oint\limits_{C_0} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} > 0. \quad (2.49)$$

Это противоречие и означает как невозможность достичь температуры $T_2 = 0$, так и самого такого цикла Карно C_0. На плоскости (T,S) он стягивается в отрезок нулевой площади $[T_1, T_2 \to 0]$, проходимый дважды при $S \to S_0$ (Рис. 2.7).

4 "Топология – Сила"

Покажем, следуя М. Борну [9], что принцип (адиабатической) недостижимости эквивалентен существованию интегрирующего множителя у формы Пфаффа для трех (а по индукции, и более) переменных $\mathbf{r} = (x, y, z)$:

$$\delta Q(\mathbf{r}) = X dx + Y dy + Z dz \equiv (\mathbf{R}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}), \quad \mathbf{R}(\mathbf{r}) = (X, Y, Z). \quad (2.50)$$

Т.е., **если** в любой окрестности, сколь угодно близко к *произвольной точке* $\mathbf{r}_0$, имеются *точки*, **не***достижимые* по интегральным кривым формы

$\delta Q(\mathbf{r}) = 0$, (2.50), **то** для этой формы **существует** интегрирующий делитель $\lambda(\mathbf{r})$ (множитель $\mu(\mathbf{r}) = 1/\lambda(\mathbf{r})$), такой что (Рис. 2.8):

$$\delta Q(\mathbf{r}) = \lambda(\mathbf{r}) d\varphi(\mathbf{r}), \quad \mu(\mathbf{r})\delta Q(\mathbf{r}) = (\mu\mathbf{R}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}) = d\varphi(\mathbf{r}), \text{ где: } \varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}_0), \tag{2.51}$$

есть *интегральная поверхность* этой формы, содержащая *все* интегральные кривые $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$ формы $\delta Q(\mathbf{r}) = 0$, (2.50), *проходящие через точку* $\mathbf{r}_0$, $\varphi(\mathbf{r}_0) = \text{const}$, а $\mathbf{R}(\mathbf{r})$, – *есть нормаль к этой поверхности* в ее точке $\mathbf{r}$.

Действительно, пусть вектор $\boldsymbol{g}$ задает направление произвольной прямой $\hat{\mathbf{r}}_{\boldsymbol{g}}(t) = \mathbf{r}_0 + \boldsymbol{g}t$, $d\hat{\mathbf{r}}_{\boldsymbol{g}}(t) = \boldsymbol{g}dt$, проходящей через точку $\mathbf{r}_0$ и **не** удовлетворяющей уравнению Пфаффа (2.50): $(\mathbf{R}(\mathbf{r}_0) \cdot \boldsymbol{g}) \neq 0$. На любой параллельной ей прямой $\boldsymbol{g}' \parallel \boldsymbol{g}$ найдется точка $\mathcal{M}$, достижимая из точки $\mathbf{r}_0$ по единственной интегральной кривой k на некоторой цилиндрической поверхности C, содержащей обе прямые $\boldsymbol{g}, \boldsymbol{g}' \in C$. Единственность кривой $k \in C$ гарантирована интегрируемостью формы вида (2.24) от двух переменных, полученной ограничением формы (2.50) на поверхности C:

$$\mathbf{r} \overset{C}{\Longrightarrow} \mathbf{r}(u,v) \Rightarrow (x(u,v),\, y(u,v),\, z(u,v))\,, \quad d\mathbf{r} \overset{C}{\Longrightarrow} \mathbf{r}'_u du + \mathbf{r}'_v dv, \tag{2.52}$$

$$0 \Longleftrightarrow \delta Q(\mathbf{r}) \overset{C}{\Longrightarrow} \delta Q\left(\mathbf{r}(u,v)\right) = \delta Q_C(u,v) \equiv \mathcal{U}du + \mathcal{V}dv \Rightarrow 0, \tag{2.53}$$

$$\mathcal{U} = (\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}'_u(u,v)) \equiv Xx'_u + Yy'_u + Zz'_u, \quad \mathbf{r}'_u = \partial\mathbf{r}/\partial u = (x'_u, y'_u, z'_u),$$
$$\mathcal{V} = (\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}'_v(u,v)) \equiv Xx'_v + Yy'_v + Zz'_v, \quad \mathbf{r}'_v = \partial\mathbf{r}/\partial v = (x'_v, y'_v, z'_v).$$

Т.к. форма от двух переменных всегда имеет интегрирующий делитель, то через каждую точку *произвольной* поверхности C проходит в точности по одной интегральной кривой k формы $\delta Q_C(u,v) = 0$ с началом в разных $\mathbf{r}_0$.

“Замкнем” теперь цилиндр другой, растянутой между $\boldsymbol{g}$ и $\boldsymbol{g}'$, цилиндрической поверхностью $\widetilde{C} \neq C$, как продолжением поверхности C и продолжим на ней интегральную кривую k интегральной кривой $\tilde{k}$ до пересечения с прямой $\boldsymbol{g}$ уже в некоторой точке N. Существование интегрирующего делителя для формы $\delta Q(\mathbf{r})$ означает, что точка N совпадает с точкой $\mathbf{r}_0$. Иначе, непрерывно деформируя поверхность $\widetilde{C}$ в C можно было бы непрерывно деформировать интегральную кривую $\tilde{k}$ в k, и все точки $\widetilde{N}$ между N и $\mathbf{r}_0$ оказались бы достижимы. При дальнейшей деформации достижимые точки покроют на прямой $\boldsymbol{g}$ непрерывный интервал, содержащий внутри себя точку $\mathbf{r}_0$, а меняя направление этой прямой $\boldsymbol{g}$ можно достижимыми точками заполнить вокруг $\mathbf{r}_0$ некоторый объем (Рис. 2.8). Если же точка N совпадает с точкой $\mathbf{r}_0$, то ”верхняя” и “нижняя” вдоль $\boldsymbol{g}$ области пространства вокруг $\mathbf{r}_0$ заполнены **не**достижимыми точками, а разделяющей их границей является *двумерная интегральная поверхность* (2.51), $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}_0)$, заметаемая при деформации $\tilde{k}$ в k, т.е. состоящая лишь из достижимых точек и содержащая, таким образом, **все** интегральные кривые формы (2.50). Т.е. $\exists$ ее интегрирующий делитель.

Примером **не**интегрируемой формы Пфаффа от 3-х переменных является форма:

$$\delta Q(\mathbf{r}) = ydx - xdy + hdz, \quad \mathbf{R} = (y, -x, h), \quad \text{для которой} \;\; \delta Q(\mathbf{r}(\eta)) = 0 \tag{2.54}$$

$$\forall\, a \;\; \text{на кривой } \mathbf{r}(\eta)\text{:} \;\; x(\eta) = a\cos\eta, \;\; y(\eta) = a\sin\eta, \;\; z(\eta) = \frac{a^2}{h}\eta, \tag{2.55}$$

“заметающей” при различных значениях a и $0 < \eta < 2\pi$ *весь объем* вокруг точки $\mathbf{r}_0$. Т.е. такие “винтовые” интегральные кривые при разных a принадлежат *разным* двумерным цилиндрическим поверхностям, и интегрирующий делитель для формы (2.54) не существует. Найдем достаточные и необходимые условия существования интегрирующего множителя $\mu = 1/\lambda \neq 0$ для формы (2.50) в окрестности точки $\mathbf{r}$. Пусть:

$$\mu\delta Q(\mathbf{r}) \equiv \mu\left(\mathbf{R}\cdot d\mathbf{r}\right) \equiv \mu X dx + \mu Y dy + \mu Z dz \Longrightarrow d\varphi(\mathbf{r}), \quad \text{тогда:} \;\; \mu\mathbf{R} = \boldsymbol{\nabla}\varphi, \quad \text{т.е.}$$

$$(\boldsymbol{\nabla}\times\mu\mathbf{R}) = 0, \;\; \frac{\partial}{\partial y}(\mu X) = \frac{\partial}{\partial x}(\mu Y), \quad \frac{\partial}{\partial z}(\mu Y) = \frac{\partial}{\partial y}(\mu Z), \quad \frac{\partial}{\partial x}(\mu Z) = \frac{\partial}{\partial z}(\mu X), \tag{2.56}$$

$$\text{откуда:} \;\; \left\{\begin{array}{l} \mu\left(\dfrac{\partial Y}{\partial x} - \dfrac{\partial X}{\partial y}\right) = X\dfrac{\partial\mu}{\partial y} - Y\dfrac{\partial\mu}{\partial x} \\ \mu\left(\dfrac{\partial Z}{\partial y} - \dfrac{\partial Y}{\partial z}\right) = Y\dfrac{\partial\mu}{\partial z} - Z\dfrac{\partial\mu}{\partial y} \\ \mu\left(\dfrac{\partial X}{\partial z} - \dfrac{\partial Z}{\partial x}\right) = Z\dfrac{\partial\mu}{\partial x} - X\dfrac{\partial\mu}{\partial z} \end{array}\right\}, \quad \text{т.е.} \quad (\boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{R}) = (\mathbf{R}\times\boldsymbol{\nabla})\ln\mu(\mathbf{r}). \tag{2.57}$$

Умножая на $\mathbf{R}$, имеем лишь необходимое условие: $(\mathbf{R}\cdot(\boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{R})) = 0$. Если $\mu = \mathrm{const}$, то (2.57) сводятся снова к: $(\boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{R}) = 0$. В (2.54): $(\boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{R}) = -2\mathbf{e}_3$.

Задачи

2.1. Найти уравнение политропического процесса в переменных (T, S).

2.2. Найти дифференциальное и функциональное уравнения политропического процесса для излучения. Возможен ли такой процесс при $T \to 0$?

2.3. Используя аналоги (2.20)–(2.23), (1.39) найти теплоемкости процессов: $\mathrm{const} = \varphi(T,V)$, $\varphi(S,V)$, $\varphi(T,P)$, $\varphi(S,P)$, $\varphi(P,V)$, $\varphi(T,S)$ ([2]).

2.4. В процессах с равновесным излучением найти: $C_P, C_V, K_T, K_S = K_{\overline{Q}}$; отношение C_φ/C_V: $\forall\,\varphi$, для $\varphi(P,V)$, для $\varphi = PV^n$ при $n = \mathrm{const}$.

2.5. Найти энтропию и внутреннюю энергию газа Ван-дер-Ваальса:

$$P(T,V) = \frac{\nu RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad \text{считая } C_V = \mathrm{const}. \tag{2.58}$$

2.6. Как изменяется температура при изменении плотности жидкости в звуковой волне, если скорость ее распространения $c_s = \sqrt{(\partial P)/\partial\rho)_S}$?

2.7. Найти скорость звука $c_s = \sqrt{(\partial P)/\partial\rho)_S}$ в идеальном газе массивных частиц, нагретом до такой температуры, что давление его равновесного излучения стало сравнимо с давлением самого газа с $\rho_g = m\overline{n}$ ([17] §64).
2.8. Найти общий вид уравнений политропических и адиабатических процессов в переменных (T, S), (T, V), (T, P), (P, V).
2.9. Найти к.п.д. тепловой машины, работающей по обратимому циклу из изотермы, адиабаты и политропы, с максимальной и минимальной температурами $T_1 > T_2$ (два варианта). Сравнить с к.п.д. цикла Карно.
2.10. Найти $C_P - C_V$ при $T \to 0$, если:, (a) $C_V \to bT^\alpha$, (b) $S - S_0 \to BT^\alpha$.
2.11. Размерности объемной плотности внутренней энергии $\overline{u} = U/V$ и давления P совпадают: $PV = \lambda U$, где $\lambda = \lambda(T, V)$ – безразмерная функция. Используя связь (2.17) для "идеальной" системы – с $\lambda = \text{const}$. найти: общий вид калорического и термического уравнений состояния, теплоемкостей C_V, C_P, $\gamma = C_P/C_V$, энтропии, химпотенциала, $K_S(P)$ (ср. зад. 1.6.), возможные формы уравнений адиабатического процесса.
2.12. Как из (2.10) следует (2.1): $W_\omega = \oint\limits_\omega TdS = \oint\limits_\omega PdV = -\oint\limits_\omega SdT = -\oint\limits_\omega VdP$, [4]?
2.13. Для однородной функции m-го порядка $U(x, y, z) = \lambda^{-m} U(\lambda x, \lambda y, \lambda z)$ доказать уравнение Эйлера:

$$x\frac{\partial U}{\partial x} + y\frac{\partial U}{\partial y} + z\frac{\partial U}{\partial z} = mU(x, y, z). \tag{2.59}$$

2.14. Найти интегралы (2.24) формы (2.54) при $h = 0$. Все ли они однозначные функции?
2.15. Какова скорость звука в фотонном газе (2.39) с $\rho_r = \overline{u}(T)/c^2$, и почему? Сравнить с зад. 2.7. при $\rho = \rho_g + \rho_r$, с учетом (3.47).

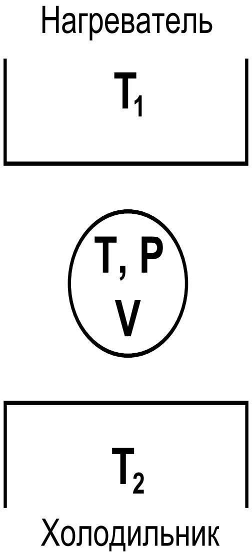

Рис. 2.1. Тепловая машина

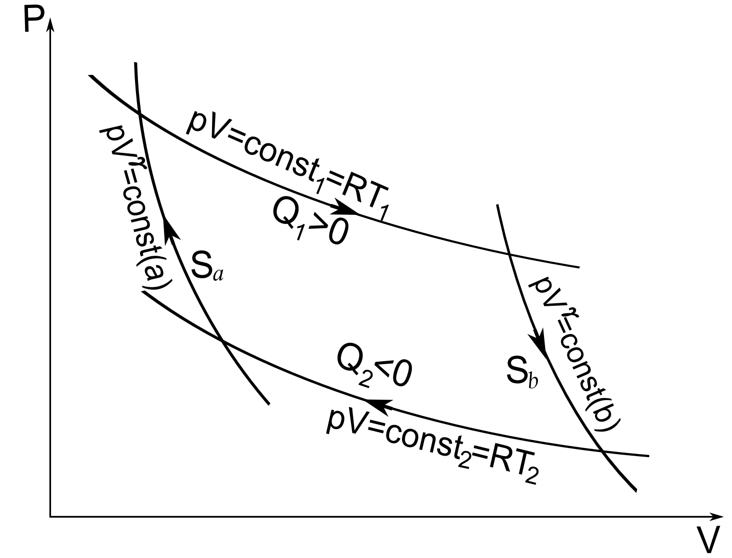

Рис. 2.2. Цикл Карно C для идеального газа, $\gamma > 1$.

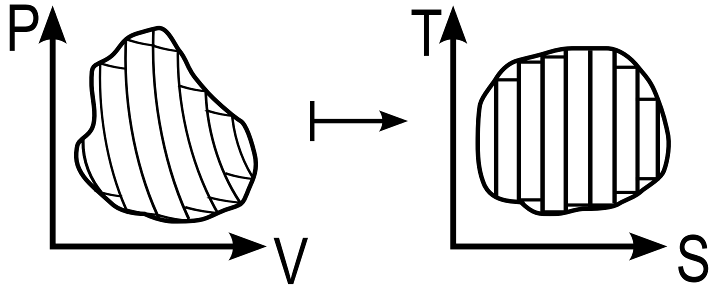

Рис. 2.3. Циклы Карно, вписанные в призвольный цикл на плоскости (P, V) и (T, S)

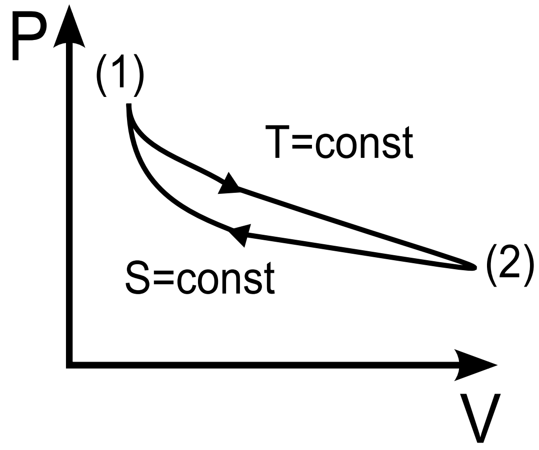

Рис. 2.4. К эквивалентности принципов Томсона и Каратеодори

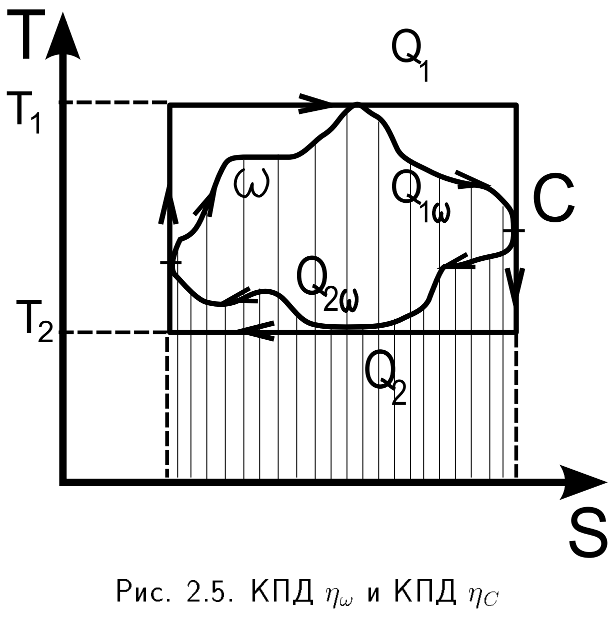

Рис. 2.5. КПД η_ω и КПД η_C

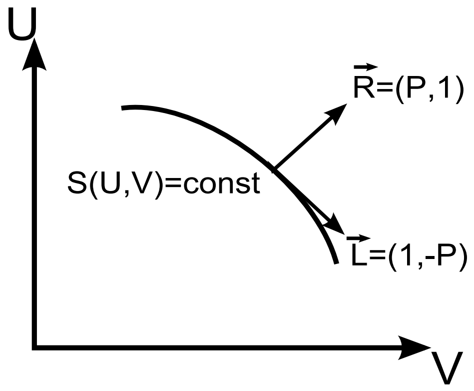

Рис. 2.6. К существованию интегрирующего делителя в двух измерениях

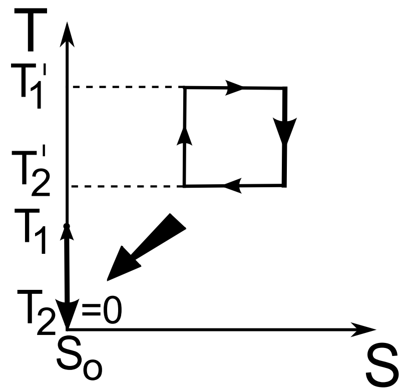

Рис. 2.7. К недостижимости абсолютного нуля $T_2 = 0$

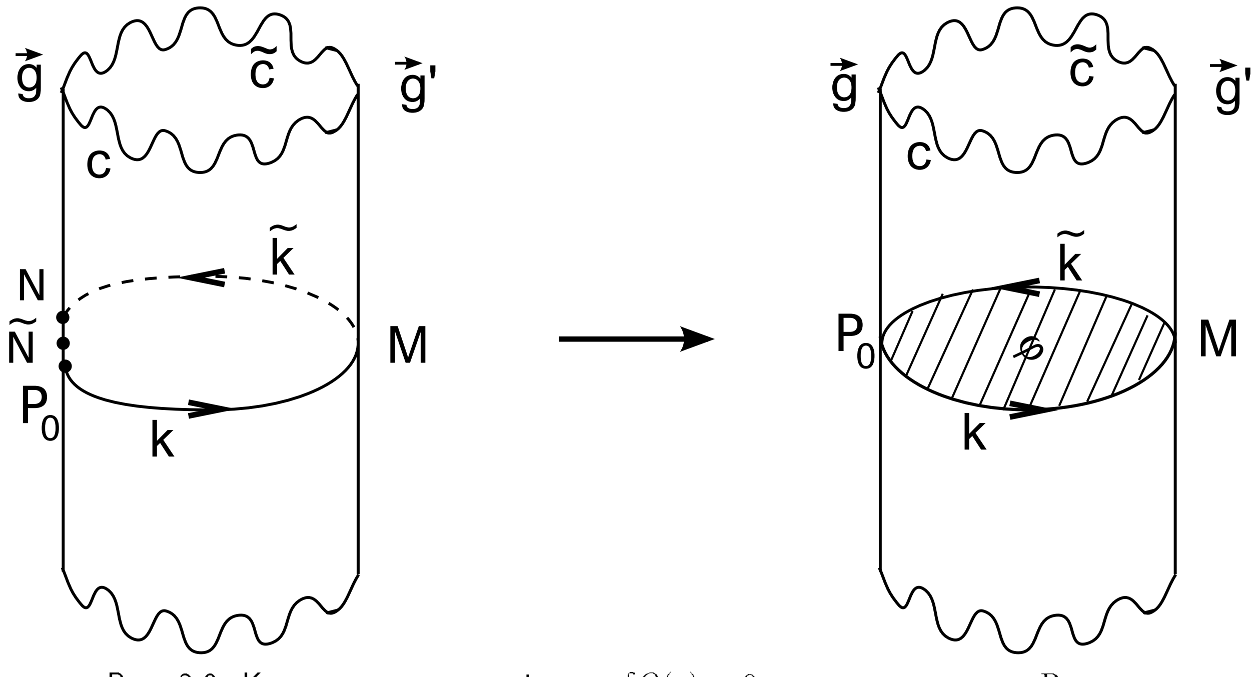

Рис. 2.8. К интегрируемости формы $\delta Q(\mathbf{r}) = 0$ в трех измерениях. $\mathrm{P}_0 \equiv \mathbf{r}_0$.

Лекция 3

II-е Начало термодинамики. 2-я часть. Необратимые процессы

1 Закон возрастания энтропии

Рассмотрим вновь две термически контактирующие системы (Рис. 1.2). *Равновесные состояния* совокупной *изолированной* системы 1+2 (2.26) зависят *от трех независимых параметров* (2.28) (V_1, V_2, T), вместо которых можно выбрать *три других также независимых параметра* (V_1, V_2, S). Пусть система переходит из состояния (V_1^0, V_2^0, S^0) в состояние (V_1, V_2, S). **II-е Начало термодинамики** для изолированной системы 1+2 утверждает, что при *любых* таких переходах ее полная энтропия S *либо никогда* не растет, *либо никогда* не убывает. Действительно: всегда можно *неквазистатическим, неравновесным, необратимым адиабатическим путем*, $\delta\widetilde{Q}_{ne} = 0$ $(\delta\widetilde{A}_{ne} \neq 0)$ привести систему сперва в состояние (V_1', V_2', S) с нужным значением энтропии S, а затем *обратимым адиабатическим* изменением объемов, не меняя S, привести ее в конечное состояние (V_1, V_2, S). Если при *таких необратимых неравновесных* (ne) процессах возможны оба неравенства: $S < S^0$ и $S > S^0$, то каждое соседнее состояние (V_1, V_2, S) составной системы оказывается <u>неравновесно</u> адиабатически достижимо из исходного состояния (V_1^0, V_2^0, S^0), т.к. объемы можно обратимо менять произвольно. Это противоречит общему принципу **адиабатической недостижимости** Каратеодори. Т.е. возможно *только одно* из этих неравенств, чей знак связан со знаком константы $\mathcal{C}$ в определении абсолютной температуры T (2.31): если адиабатически обратимо вернуть объемы к прежним значениям, $V_i \mapsto V_i^0$, то энергия *такого* конечного состояния $\underline{U}(V_1^0, V_2^0, S)$ *не может быть меньше* энергии $U^0(V_1^0, V_2^0, S^0)$ начального состояния: $\underline{U} > U^0$, иначе система окажется вечным двигателем второго рода. Но, согласно (2.14), $\left(\dfrac{\partial S}{\partial U}\right)_{V_1,V_2} = \dfrac{1}{T}$, и при $T > 0$ энтропия $S(U, V_1, V_2)$ – возрастающая функция U, т.е. $S > S^0$ при $V_{1,2} = \mathrm{const}$, а значит, **при любых неравновесных адиабатических процессах** $\Delta S_{ne} = S - S^0 > 0$.

Так как [9] значения работы по *произвольным адиабатическим* переводам системы из *равновесного* состояния 1 **во всевозможные** соседние *равновесные* состояния 2 образуют *связное* числовое множество: $\Delta A_{12} \in [\underline{A}, \overline{A}]$, и для любого такого перехода по I -му Началу и 1-ой части II -го Начала: $U_2(S_2, \{V_2\}) - U_1(S_1, \{V_1\}) + \Delta A_{12} = 0$, то соответствующие конечные значения энтропии S_2, по соображениям непрерывности, также заполняют непрервывно некоторый *отрезок* $S_2 \in [\underline{S}, \overline{S}]$, разумеется, содержащий и ее начальное значение S_1, поскольку к числу возможных обязательно относятся и обратимые квазистатические адиабатические переходы, где $S_2 \Longrightarrow S_1 \in [\underline{S}, \overline{S}]$. Допущение, что S_1 – *внутренняя* точка этого *отрезка*, означало бы, что она окружена лишь *адиабатически достижимыми* состояниями, т.к. объемы $\{V_1\}$ всегда можно привести к нужным значениям $\{V_2\}$ квазистатически, не меняя S_2. Это противоречит принципу адиабатической недостижимости. Значит, S_1 должно совпадать либо с $\underline{S}$, либо с $\overline{S}$. И достаточно **одного** эксперимента, чтобы узнать, с чем именно. Экспериментально: $S_1 = \underline{S}$.

Т.е. равновесный и неравновесный адиабатические процессы из одного и того же начального состояния приводят к принципиально разным конечным состояниям: если при каком либо изменении состояния адиабатически изолированной системы ее энтропия **не** осталась постоянной, то **не** существует никакого адиабатического квазистатического процесса, переводящего систему обратно из конечного состояния в начальное: любое изменение состояния адиабатически изолированной системы, при котором меняется значение ее энтропии, **адиабатически уже необратимо.**

Тогда при заведомо необратимой релаксации такой системы к состоянию равновесия ее энтропия должна возрастать, достигая в равновесном состоянии своего максимума.

Для двух вариантов перехода $1 \xrightarrow{a} 2$ и $1 \xrightarrow{b} 2$ (Рис. 3.1) между близкими *равновесными* состояниями 1 и 2 некоторой термодинамической системы, где (a) - неравновесный, необратимый переход, а (b) - равновесный, обратимый переход, естественно, *с тем же нагревателем*, по **I-му Началу**

$$\text{имеем:}\quad (a):\quad \delta\widetilde{Q}_{ne} = dU + \delta\widetilde{A}_{ne}, \quad (b):\quad \delta Q = dU + \delta A. \tag{3.1}$$

Обращая обратимый процесс (b) как (b'), запишем его уравнение в виде:

$$(b'):\quad -\delta Q = -dU - \delta A,\ \{\ \text{т.е.:}\quad \delta Q' = -dU + \delta A'\ \}. \tag{3.2}$$

Складывая (a) и (b'), для неравновесного “кругового” процесса:

$$1 \xrightarrow{a} 2 \xrightarrow{b'} 1,\quad \text{получаем:}\ \ \delta\widetilde{Q}_{ne} - \delta Q = \delta\widetilde{A}_{ne} - \delta A = \delta W. \tag{3.3}$$

Эта величина δW "площади цикла" на (Рис. 3.1) не может быть равна нулю, т.к. иначе необратимый процесс (a) оказался бы обратимым. Она не может быть положительной, т.к. иначе в таком "круговом" процессе (3.3) все отнятое нашей системой у *единственного* нагревателя положительное тепло δW целиком превращалось бы в положительную же работу без какой либо компенсации, что противоречит **II-му Началу**, запрещающему и такой вечный двигатель второго рода – на необратимом "цикле". Допустимое лишь неравенство $\delta W < 0$ означает, что имеют место:
(A) *Принцип максимальной работы.* При *неадиабатическом* переходе между двумя равновесными состояниями совершаемая системой работа максимальна для обратимого (равновесного) перехода, $\delta A > \delta \widetilde{A}_{ne}$.
(B) *Принцип максимального поглощения тепла.* Поглощаемое системой при *неадиабатическом* переходе количество тепла также максимально для обратимого (равновесного) перехода, $\delta Q > \delta \widetilde{Q}_{ne}$.
Вспоминая, что для обратимого перехода $\delta Q = TdS$, имеем **II-е Начало термодинамики для неравновесных, необратимых процессов:**

$$TdS > \delta \widetilde{Q}_{ne}, \quad dS > \frac{\delta \widetilde{Q}_{ne}}{T}, \text{ а. интегрируя по пути } (ne), \; S_2 - S_1 > \int\limits_1^2 \frac{\delta \widetilde{Q}_{ne}}{T}. \tag{3.4}$$

Так что переход $1 \to 2$, совершаемый системой адиабатически равновесно (квазистатически) по типу (b): $(\delta Q = TdS = 0)$, нельзя осуществить адиабатически неравновесно по типу (a): $(\delta \widetilde{Q}_{ne} = 0, \; dS_{ne} > 0)$. Т.е. процессы (a) и (b) между одними и теми же состояниями 1 и 2 **не** могут быть *оба* адиабатическими (индекс (ne) у дифференциала dS, конечно, условен!).

Другими словами, неравенства **(A)** и **(B)** означают, что невозможно перевести систему из 1 в 2 при, казалось бы, одних и тех же условиях, например $\delta Q = \delta \widetilde{Q}_{ne} = 0$, (или $\delta A = \delta \widetilde{A}_{ne} = 0$), как равновесно (b), так и неравновесно (a), т.к. при таких "одинаковых" условиях соответствующие конечные состояния окажутся <u>*разными:*</u> $2 \neq \tilde{2}$, и соответствующие значения δA и $\delta \widetilde{A}_{ne}$ (или δQ и $\delta \widetilde{Q}_{ne}$) уже не будут сравнимы по (Рис. 3.1).

Т.е. в то время как **II-е Начало термодинамики** для обратимых процессов – его 1-ая часть – отражая наличие сетки обратимых адиабат и изотерм, утверждает лишь *относительную квазистатическую адиабатическую недостижимость* состояний как с $S > S^0$, так с $S < S^0$, т.к. *адиабатически равновесно (обратимо)* достижимы только состояния с $S = S^0$,

• **II-е Начало термодинамики для необратимых процессов**, его 2-ая часть, в формулировке Каратеодори, для любой замкнутой системы утверждает **абсолютную адиабатическую недостижимость** из состояния с данным S^0 *любых состояний* с $S < S^0$. Т.е. **адиабатически неравновесно** достижимы только состояния с $S > S^0$, – **закон возрастания энтропии**, – энтропия замкнутой системы может только возрастать, и следовательно в равновесии она будет уже **максимальна**.
• **II-е Начало**, 2-ая часть в формулировке Клаузиуса: [В адиабатически изолированной системе] Процесс передачи тепла от горячего тела к холодному без совершения работы **необратим**. (Т.к. обратный процесс потребует, как мы знаем, затраты работы.) [Что и дает пример необратимости].
• **II-е Начало**, 2-ая часть в формулировке Томсона: Процесс, при котором **вся** (мАкро)работа $\Delta A'$ перешла в (мИкро)тепло $\mapsto \Delta Q = \Delta U_{nagr}$, без каких либо иных изменений (внешних $\{V_i\}$) параметров состояния системы, **необратим**. (Т.к. *никаким* обратным процессом нельзя превратить **это же** отнятое у нагревателя **тепло** снова в **ту же работу**.)
Объединение обеих частей **II-го Начала** придает ему *характер оценки:*

$$T^{(e)}dS > \delta\widetilde{Q}_{ne} = dU + P^{(e)}dV + \sum_m Y_m^{(e)}dy_m \overset{\text{или}}{\Longleftrightarrow} \delta Q = TdS, \qquad (3.5)$$

что есть основное неравенство (>) для неравновесных процессов, или основное уравнение термодинамики (=) для равновесных. Соответственно, (3.4) и (2.7) известны как неравенство и равенство Клаузиуса:

$$dS > \frac{\delta\widetilde{Q}}{T^{(e)}}, \quad 0 = \oint_{\tilde{\omega}} dS > \oint_{\tilde{\omega}} \frac{\delta\widetilde{Q}}{T^{(e)}} \quad \text{для “неравновесного цикла”} \ \tilde{\omega}, \qquad (3.6)$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad 0 = \oint_{\omega} dS = \oint_{\omega} \frac{\delta Q}{T} \quad \text{для равновесного цикла} \ \omega, \qquad (3.7)$$

где $T^{(e)}, P^{(e)}, Y_m^{(e)}$ являются *внешней* температурой, абсолютной величиной давления или обобщенной силы со стороны *внешней* среды и, вообще говоря, в неравновесном состоянии **не** определены для самой системы.

Например, при быстром расширении сжатого в цилиндре газа непосредственно под поршнем образуется разрежение, что приводит к меньшему давлению на поршень и, соответственно, меньшей производимой газом работе, чем при медленном обратимом процессе расширения [4], в соответствии с принципом **(A)** максимальной работы:

$$P^{(e)} < P, \quad \longmapsto \quad \delta\tilde{A} = \int P^{(e)}dV < \int PdV = \delta A.$$

Однако **энтропия – функция состояния** *системы*, и **ее** изменение вполне определено и при <u>*неравновесном переходе*</u> между *равновесными* *состояниями системы* путем <u>*его замены*</u> любым иным эквивалентным, но уже <u>*равновесным процессом перехода*</u> (eqv) [2] §23 с $T^{(e)}=T$ (индекс процесса у dS и dU, конечно, условен). Для чего, <u>*либо*</u> для **системы в целом**,

$$\text{при: } T^{(e)}dS > \delta\widetilde{Q} \stackrel{a}{=} dU + \delta\widetilde{A}, \quad dU \equiv dU_{eqv}, \quad \delta\widetilde{A} < \delta A_{eqv}, \quad \delta\widetilde{Q} < \delta Q_{eqv},$$

$$\textbf{полагают} \text{ (Рис. 3.1): } T^{(e)}dS = TdS_{eqv} = \delta Q_{eqv} \stackrel{b}{=} dU_{eqv} + \delta A_{eqv}, \tag{3.8}$$

<u>*либо*</u> **делят ее** на такие подсистемы, которые в *этом процессе* можно уже считать равновесными и **используют** аддитивность энтропии (2.36).

2 Метод термодинамических потенциалов. Системы с переменным числом частиц

Дополнительные переменные могут возникать и у простой подсистемы с единственным параметром объема V и давления P, но обменивающейся с внешним миром частицами (Рис. 1.3). Если μ_i есть *изменение внутренней энергии* системы, связанное <u>с таким способом</u> *добавления в нее одной частицы* i-го типа, <u>при котором</u> система *не получает тепла и не совершает работы* [3], [4], то приращение внутренней энергии для любого процесса в такой системе с переменным числом частиц приобретает вид:

$$dU = \delta Q - \delta A + \sum_i \mu_i \, dN_i, \quad \text{или, для равновесных процессов и состояний:} \tag{3.9}$$

$$dU(S,V,N) = TdS - PdV + \sum_i \mu_i \, dN_i, \quad \text{где: } 1 \le dN_i \ll N_i \,. \tag{3.10}$$

Так что, если U известна, как функция $U(S,V,N)$, то *в этих переменных* она является *термодинамическим потенциалом*, в том смысле (2.9), что:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V}, \text{ и далее:} \tag{3.11}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{T}{C_V}, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{1}{VK_S}. \tag{3.12}$$

В общем случае на 7-мь переменных U, S, V, N, T, P, μ, $(i=1)$ имеются: уравнение (3.10), термическое (1.5), калорическое (1.16) уравнения состояния и уравнение процесса (1.18). Эти 4-ре уравнения, казалось бы, оставляют неопределенными еще три переменных из 7-ми.

Однако при задании внутренней энергии в "своих естественных" переменных (3.10) *остальные функции (параметры) равновесного состояния системы полностью определяются ее непосредственным* *дифференцированием* (3.11), (3.12) в соответствии с указанным выше ее смыслом *термодинамического потенциала* в этих переменных S, V, N.

Термодинамические потенциалы для других наборов "естественных независимых переменных" можно найти, например, путем перезаписи вида (2.14) из того же основного уравнения (3.10). Например, в виде:

$$dS(U,V,N) = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}, \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}, \quad \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}, \tag{3.13}$$

$$dV(S,U,N) = \frac{T}{P}dS - \frac{dU}{P} + \frac{\mu}{P}dN, \quad \frac{T}{P} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{U,N}, \quad \frac{1}{P} = -\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_{S,N}, \quad \frac{\mu}{P} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{U,S}. \tag{3.14}$$

Другим путем является *преобразование Лежандра* уравнения (3.10):

$$F = U - TS, \quad d(U - TS) = dF(T,V,N) = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i\,, \tag{3.15}$$

$$\text{откуда:} \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V}, \tag{3.16}$$

$$-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{1}{VK_T}; \tag{3.17}$$

$$\text{и, в частности, отсюда} \quad -(dF)_{T,N} = (PdV)_{T,N} = (\delta A)_{T,N}, \quad \text{т.е.} \tag{3.18}$$

$F(T,V,N)$ есть изотермический потенциал. С этой *свободной энергией Гельмгольца* связана 4-ая формулировка **II-го Начала**: **Адиабатически замкнутая система не может отдать всю содержащуюся в ней внутреннюю энергию в виде работы**. Т.е., хотя, согласно (1.16) и принципу **(A)** максимальной работы, при $U(S,V,N) \equiv U(T,V,N)$ и

$$-(dU)_{S,N} = (\delta A)_{S,N} > 0: \quad -[U(S,V_0,N) - U(S,V,N)] = (\Delta A)_{S,N}, \tag{3.19}$$

$$\text{но этот} \quad \int_V^{V_0} (\delta A)_{S,N} = (\Delta A)_{S,N} \neq -\left[U_{T=0}(V_0,N) - U(T,V,N)\right]_{S,N}, \tag{3.20}$$

т.к. по принципу Нернста (2.41) **состояние с** $T = 0$ **при** $S > S_0$ **неосуществимо**, и $[U_0(V_0,N)]_{S,N}$ не существует и $\neq U_0(V)$ из (2.18), (2.42). В силу (3.15) внутренняя энергия системы $U = F + TS$ состоит из доступной для превращения в работу свободной энергии F и "*связанной*" энергии TS, которую *уже никаким*, даже адиабатическим квазистатическим путем $S = \text{const}$, *нельзя превратить целиком в работу* ввиду *физической недостижимости* (2.49) абсолютного нуля: $TS > 0$ (принцип Томсона). Т.е. энтропия есть мера обесценивания внутренней энергии системы U.

Аналогичное преобразование Лежандра уравнения (3.10) по другой паре переменных P, V определяет *энтальпию*, или “теплосодержание”:

$$\begin{gathered}\mathrm{H} = U + PV, \quad d(U+PV) = d\mathrm{H}(S,P,N) = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i, \\ (d\mathrm{H})_{P,N} = (\delta Q)_{P,N}, \quad [\text{тогда как в (3.10):} \quad (dU)_{V,N} = (\delta Q)_{V,N}].\end{gathered} \tag{3.21}$$

Она равна энергии *расширенной* равновесной системы, включающей, например, наряду с газом в равновесии под тяжелым поршнем, и сам этот поршень в поле тяжести: $U + Mgh = U + P\Sigma h = U + PV = \mathrm{H}$, (Рис. 3.2).

Свободная энергия Гиббса – потенциал Гиббса – есть объединение двух предыдущих преобразований Лежандра (μ- химический потенциал):

$$\Phi = U - TS + PV = F + PV = \mathrm{H} - TS = \Phi(T,P,N), \tag{3.22}$$

$$d(F+PV) = d\Phi(T,P,N) = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i\,, \tag{3.23}$$

$$\text{откуда} \quad S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{P,N}, \quad V = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right)_{T,N}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial N_i}\right)_{T,P}, \tag{3.24}$$

$$-\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{C_P}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial P^2}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = -VK_T. \tag{3.25}$$

Интегрируя вытекающие из этих формул дифференциальные уравнения Гиббса-Гельмгольца, можно всегда перейти к потенциалу в его естественных переменных. Например, т.к. $U_0 = F_0$ при $T = 0$, то при $U = U(T,V)$, подставляя S из (3.16) в (3.15), для $\Delta U \equiv U - U_0$ и $\Delta F \equiv F - F_0$ имеем:

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad \text{и} \quad \Delta U(T,V) = \Delta F - T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V, \tag{3.26}$$

$$\text{т.е.} \quad \Delta U(T,V) = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Delta F}{T}\right)_V, \quad \frac{\Delta F(T,V)}{T} = -\int_0^T d\theta\,\frac{\Delta U(\theta,V)}{\theta^2}. \tag{3.27}$$

Аналогично, подставляя энтропию S из (3.24) в (3.22), т.к. $\mathrm{H}_0 = \Phi_0$ при $T = 0$, имеем:

$$\mathrm{H} = \Phi + TS = \Phi - T\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T}\right)_P, \quad \frac{\Delta\Phi(T,P)}{T} = -\int_0^T d\theta\,\frac{\Delta \mathrm{H}(\theta,P)}{\theta^2}. \tag{3.28}$$

При заданной $F = F(S,V)$ с учетом (3.11) интегрируем (3.15), наоборот, как уравнение на $U(S,V)$ по переменной S, где формально снова $U_0(V) = F_0(V)$ теперь при $S \to S_0 = 0$,

$$F(S,V) = U - S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad \Delta F = \Delta U - ST, \quad \frac{\Delta U(S,V)}{S} = -\int_0^S d\sigma\,\frac{\Delta F(\sigma,V)}{\sigma^2}. \tag{3.29}$$

Сходимость *всех* интегралов в (3.27)–(3.29) гарантируется принципом Нернста в виде (2.41), (2.42), т.к. $\Delta S(\theta) \mapsto S(\theta) \sim \theta^\alpha$ при $\theta \to 0$, или $T(\sigma) \sim \sigma^{1/\alpha}$ при $\sigma \to 0$, $\alpha > 0$.

Оказывается, свойство аддитивности *всех* термодинамических потенциалов позволяет найти их *явный вид*. Дело в том, что все термодинамические параметры как функции состояния равновесной системы делятся на два класса: *экстенсивные = аддитивные* – растущие пропорционально объему и/или числу частиц в системе: $V, N, S, U, F, \mathrm{H}, \Phi, J$; или *интенсивные* – неизменные при (мысленном) делении равновесной системы на части: $T, P, \mu, \overline{n} = N/V$. Все термодинамические потенциалы как аддитивные функции тогда должны: 1) быть однородными функциями 1-го порядка от своих аддитивных естественных переменных, а потому: 2) хотя бы одна из их естественных переменных **должна быть** тоже аддитивной; <u>*не существует*</u> такого термодинамического потенциала, как функции <u>*только интенсивных*</u> термодинамических параметров:

$$(i=1) \qquad \left.\begin{array}{c} V \mapsto \lambda V \\ N \mapsto \lambda N \\ S \mapsto \lambda S \end{array}\right\} \Longrightarrow \left\{\begin{array}{ll} U \mapsto \lambda U, & \Phi \mapsto \lambda \Phi, \\ \mathrm{H} \mapsto \lambda \mathrm{H}, & J \mapsto \lambda J, \\ F \mapsto \lambda F, & \underline{0 \mapsto 0} \end{array}\right\}, \quad \text{например:} \tag{3.30}$$

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S,V,N), \quad \text{откуда} \;\; U(S,V,N) = N\overline{\varepsilon}\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \tag{3.31}$$

$$\text{как и} \;\; F(T,V,N) = Nf\left(T, \frac{V}{N}\right), \;\; \Phi(T,P,N) = N\varphi(T,P), \;\; \lambda \mapsto \frac{1}{N}. \tag{3.32}$$

Из (3.24) при $i = 1$ и (3.32) немедленно обнаруживаем, что:

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,P} \Longrightarrow \varphi(T,P) = \mu(T,P), \;\; \text{т.е.} \;\; \Phi(T,P,N) = N\mu(T,P). \tag{3.33}$$

Большой (“верховный”) термодинамический потенциал J вводится как преобразование Лежандра по последней оставшейся паре переменных μ, N:

$$J = F - \mu N, \;\; d(F - \mu N) = dJ(T,V,\mu) = -SdT - PdV - Nd\mu, \tag{3.34}$$

$$\text{откуда} \quad S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V}, \tag{3.35}$$

но из его аддитивности (3.30): $J(T,V,\mu) = -V\pi(T,\mu)$, а значит

$$P \underset{(3.35)}{\Longrightarrow} \pi(T,\mu) = P(T,\mu), \;\; \text{т.е.} \;\; J(T,V,\mu) = -VP(T,\mu) \equiv F - \Phi \tag{3.36}$$

в полном соответствии с (3.34), (3.33), (3.22). Попытки ввести потенциал, зависящий только от T, P, μ, в согласии с пунктом 2), приводят к тождественному нулю: $\Phi - \mu N \underline{= 0 =} J + PV$, превращая, соответственно, как

(3.23), так и (3.34) в одно и тоже уравнение Гиббса-Дюгема (при $i = 1$):

$$N d\mu = -SdT + VdP, \quad \text{или:} \quad d\mu(T,P) = -\overline{s}dT + \overline{v}dP, \quad \text{где:} \tag{3.37}$$

$$\overline{s} = \frac{S}{N} \Longrightarrow -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = \overline{v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\mu, \ \textbf{и} \quad \overline{v} \equiv \frac{V}{N} = \frac{1}{\overline{n}} \Longrightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T \ \text{есть} \tag{3.38}$$

соответственно удельная энтропия **и** удельный объем. Оно отражает тот факт, очевидный уже из первых равенств (3.33) и (3.36), что три интенсивных параметра T, P, μ являются *зависимыми* величинами, а потому их дифференциалы связаны линейным соотношением. **Явная** термодинамическая формула для внутренней энергии вытекает из подстановки (3.33) в (3.22) и с учетом (3.11) естественно воспроизводится уравнением Эйлера (2.59) для однородной функции первого порядка (3.31):

$$U(S,V,N) = S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} + V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} + N\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = ST - VP + N\mu, \tag{3.39}$$

а из (3.31)–(3.33): $\mu(T,P) = \overline{\varepsilon}(\overline{s},\overline{v}) - T\overline{s} + P\overline{v} = f(T,\overline{v}) + P\overline{v}.$ (3.40)

Поскольку интенсивные термодинамические параметры могут зависеть только от интенсивных же комбинаций (отношений) аддитивных величин, то, например термическое уравнение состояния (1.5) имеет вид

$$P = P(T,\overline{v}), \quad \text{или} \quad \overline{v} = \overline{v}(P,T) \Longrightarrow \overline{v}(\mu,T), \quad \text{т.к.} \quad P = P(T,\mu), \tag{3.41}$$

согласно (3.36) или (3.33). Отсюда и из (3.35), (3.36), или (3.38) для плотности числа частиц $\overline{n}$ и сжимаемости $K_T = K_{T,N}$ (3.25) находим:

$$\overline{n} = \frac{1}{\overline{v}} = \frac{N}{V} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T, \quad K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = -\frac{1}{\overline{v}}\left(\frac{\partial \overline{v}}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\overline{n}}\left(\frac{\partial \overline{n}}{\partial P}\right)_T, \tag{3.42}$$

$$\left(\frac{\partial \overline{v}}{\partial \mu}\right)_T = \left(\frac{\partial \overline{v}(P(T,\mu),T)}{\partial \mu}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T \left(\frac{\partial \overline{v}}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\overline{v}}\left(\frac{\partial \overline{v}}{\partial P}\right)_T = -K_T. \tag{3.43}$$

А т.к. все выражения для: U (3.10), F (3.15), H (3.21), Φ (3.23), J (3.34), для всех введенных выше термодинамических потенциалов являются *полными дифференциалами*, условия их интегрирумости обогащают наш набор полезных тождеств для соответствующих смешанных частных производных вида (2.9) как для якобианов вида (2.10) с учетом третьей дополнительной фиксированной переменной:

$$\frac{\partial(T,S,N)}{\partial(P,V,N)} \equiv \left[\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)}\right]_N = 1 = \left[\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)}\right]_\mu \equiv \frac{\partial(T,S,\mu)}{\partial(P,V,\mu)}, \tag{3.44}$$

$$\frac{\partial(T,S,V)}{\partial(\mu,N,V)} \equiv \left[\frac{\partial(T,S)}{\partial(\mu,N)}\right]_V = -1 = \left[\frac{\partial(T,S)}{\partial(\mu,N)}\right]_P \equiv \frac{\partial(T,S,P)}{\partial(\mu,N,P)}, \tag{3.45}$$

$$\frac{\partial(P,V,S)}{\partial(\mu,N,S)} \equiv \left[\frac{\partial(P,V)}{\partial(\mu,N)}\right]_S = 1 = \left[\frac{\partial(P,V)}{\partial(\mu,N)}\right]_T \equiv \frac{\partial(P,V,T)}{\partial(\mu,N,T)}. \tag{3.46}$$

Задачи

3.1. Найти $(\partial C_V/\partial V)_T=?$ $(\partial C_P/\partial P)_T=?$ Теплоемкость C_V каких из газов (4.48) может зависеть только от температуры. Считая ее известной, найти их энтропию и все термодинамические потенциалы.

3.2. Доказать, что при $\overline{s}$, $\overline{v}$ из (3.38), α_P из (1.13), и сжимаемостях

$$K_{S,[T]} \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S,[T];N} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln \overline{n}}{\partial P}\right)_{\overline{s},[T]}: \quad \frac{1}{K_S}=\frac{1}{K_T}+\frac{TV}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)^2_{\overline{v}}, \quad (3.47)$$

$$K_S=K_T-\frac{TV}{C_P}\alpha_P^2, \quad \frac{S}{V}=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\mu, \quad C_P-C_V=\left(V-\left(\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial P}\right)_T\right)\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=\frac{1}{C_V}\left(P-T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right), \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\mathrm{H}}=\frac{1}{C_P}\left(T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-V\right). \quad (3.48)$$

$$C_{V,N}(T,V,\mu)=T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mu}-\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)^2_{V,\mu}\Big/\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T}\right], \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{v}}. \quad (3.49)$$

3.3. Найти C_P-C_V в точке инверсии коэффициента Джоуля - Томсона.

3.4. В вертикально расположенном теплоизолированном цилиндре радиуса r закреплен теплопроводящий поршень массы m, делящий цилиндр на две равные части, в каждой из которых содержится по 1 молю ид. газа с $C_V=const$, при температуре T и давлении P. Затем поршень отпускают и он опускается под действием силы тяжести. Найти изменение энтропии газа в двух предельных случаях: а) $mg \ll \pi r^2 P$; б) $mg \gg \pi r^2 P$.

3.5. Два одинаковых тела с постоянными теплоемкостями C и температурами $T_1>T_2$ адиабатически изолированы вместе с идеальной тепловой машиной. Найти равновесные температуры T_a, T_b, если переход к равновесию происходит: (a) необратимо (теплопередача), (b) обратимо. Найти изменение энтропии в случае (a), и максимальную работу в случае (b).

3.6. Три одинаковых тела с одинаковыми постоянными теплоемкостями, при температурах $T_1=T_2=x=300\,\mathrm{K}$, и $T_3=y=100\,\mathrm{K}$, вместе адиабатически изолированы. До какой максимальной температуры T_{max} можно нагреть одно из них с помощью двух других, используя лишь идеальную тепловую машину, работающую в обе стороны и при любом перепаде температур? Как можно осуществить этот процесс?

3.7. Определить термодинамические потенциалы в переменных P,H и T,F, и соответствующий вид уравнений состояния.

3.8. Найти уравнения состояния и смысл параметров для системы с потенциалом Гиббса: $\Phi(T,P)=aT(b-\ln T)+RT\ln P-TS_0$.

3.9. Найти общий вид уравнений состояния и теплоемкость C_φ в терминах K_φ, K_S (3.47) системы с нулевым потенциалом Гиббса $\Phi(T,P,N)\equiv 0$.

3.10. Получить из (3.40) уравнение Гиббса–Дюгема (3.37), убедившись, что, в силу (3.10), (3.31), (3.39), или лишь (3.11): $d\overline{\varepsilon}(\overline{s},\overline{v}) = Td\overline{s} - Pd\overline{v}$. [В (3.39) интенсивная $T = \dfrac{\partial U(\lambda S)}{\partial(\lambda S)} = \dfrac{\partial U(S)}{\partial S}$, однородная функция нулевого порядка.]

3.11. Проверить теорему о малых добавках ([7] §24), при наличии у системы дополнительных термодинамических параметров y_j:

$$(\delta U)_{S,V,N} = (\delta \mathrm{H})_{S,P,N} = (\delta F)_{T,V,N} = (\delta\Phi)_{T,P,N} = (\delta J)_{T,V,\mu} = \sum_j Y_j dy_j. \quad (3.50)$$

3.12. На примере идеального газа показать эквивалентность различных определений химпотенциала (3.11), (3.16), (3.24), и формул (3.40), (3.41).

3.13. Найти (3.44)–(3.46) и $C_{P,N} - C_{V,N} = T\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$; $\left(\dfrac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\dfrac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V}$;

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu - T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{\overline{v}};\ \gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} \Rightarrow \frac{K_T}{K_S};\ \overline{v}K_T = -\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 f(T,\overline{v})}{\partial \overline{v}^2}\right)_T^{-1}. \quad \mathbf{(3.51)}$$

Какие функции нужно дифференцировать в аналогичных формулах для $\overline{v}K_S$?.

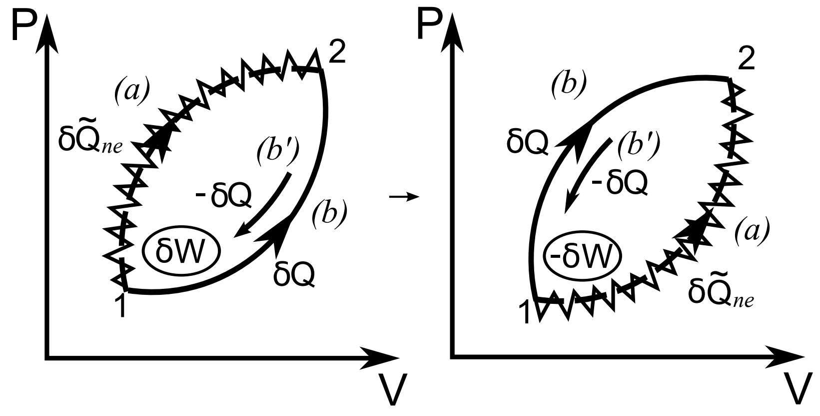

Рис. 3.1. К выводу из (3.3) принципов максимальной работы ($\mathbf{A}$) и поглощения тепла ($\mathbf{B}$).

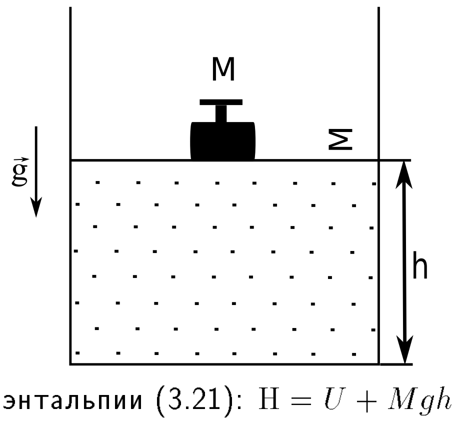

Рис. 3.2. К определению энтальпии (3.21): $\mathrm{H} = U + Mgh = U + P\Sigma h = U + PV$.

Лекция 4

Условия равновесия и устойчивости термодинамических систем

Введенные выше термодинамические потенциалы $S(U,V,N)$, $F(T,V,N)$, $\Phi(T,P,N)$ позволяют просто сформулировать условия реализации интересующего нас *состояния* термодинамического равновесия и критерии *его* устойчивости для различных термодинамических систем, используя

1 Экстремальные свойства термодинамических потенциалов

Действительно, из основного неравенства термодинамики (3.5) для неравновесных, необратимых процессов, при $N = \text{const}$ заданного в виде:

$$0 \geq dU + P^{(e)}dV - T^{(e)}dS \Longrightarrow d\left(U + P^{(e)}V - T^{(e)}S\right) \equiv d\Phi^{\star} \leq 0, \qquad (4.1)$$

следует, что функция $\Phi^{\star}(U,V,S) = U + P^{(e)}V - T^{(e)}S$, как характеризуемая переменными U, V, S рассматриваемой системы, находящейся в неравновесном контакте со средой с *фиксированными параметрами* $T^{(e)}$, $P^{(e)}$, убывает (не возрастает) *в таких процессах выравнивания* и потому имеет в состоянии равновесия наименьшее значение.

Тогда для **адиабатически изолированной системы**, $\delta\widetilde{Q} = 0$, с учетом I-го Начала термодинамики (1.17), при $T^{(e)} > 0$ в (4.1) находим:

$$\text{снова, т.к.:}\quad d\left(U + P^{(e)}V\right) = dU + P^{(e)}dV = dU + \delta\widetilde{A} = \delta\widetilde{Q} \Rightarrow 0,$$

$$\text{что:}\quad d\Phi^{\star} \Longrightarrow d(-T^{(e)}S) = -T^{(e)}dS \leq 0 \quad \text{откуда:}\quad dS \equiv S_0 - S \geq 0. \quad (4.2)$$

Т.е. физический переход изолированной **системы** из <u>*неравновесного*</u> состояния с энтропи́ей S в равновесное состояние с энтропи́ей S_0 не может быть обратимым, являясь заведомо <u>*неравновесным*</u> процессом, а **ее** энтропия <u>*в нем*</u> может только возрастать, и по 2-ой части II-го Начала **ее**

S_0 в состоянии равновесия уже максимальна. Условие *устойчивости* **ее** *равновесия* как условие *максимума* **ее** *энтропии* при разложении по малым

виртуальным вариациям на (Рис. 4.1): $$S - S_0 \equiv \Delta S = \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S < 0, \quad (4.3)$$

дает: $\delta S = 0$ – *как общее условие* равновесия (экстремума),

и $\delta^2 S < 0$ – *как достаточное условие устойчивости* равновесия.

Необходимость последнего условия можно доказать, лишь опираясь на статистическую природу термодинамических систем и наличие обусловленных ею флуктуаций внутренних параметров. Само же исходное условие (4.3) для этих *виртуальных* отклонений является и необходимым, и достаточным условием устойчивости термодинамического равновесия.

Если система, **не** совершая работы, $V = \text{const}$ и обмениваясь теплом со средой, уже достигла с ней **термического равновесия** как с **термостатом**: $T = T^{(e)} = \text{const}$, то из (4.1) с $P^{(e)}, N = \text{const}$ следует, что:

$$d\Phi^\star \Longrightarrow d(U - T^{(e)}S) \Longrightarrow d(U - TS) \equiv dF = F_0 - F \le 0, \qquad (4.4)$$

и в этих новых условиях при необратимых процессах выравнивания убывает величина <u>*свободной энергии*</u> $F = U - TS$, достигая в состоянии равновесия своего минимума F_0, и теперь <u>*ее*</u> разложении по малым

виртуальным вариациям на (Рис. 4.2): $$F - F_0 \equiv \Delta F = \delta F + \frac{1}{2}\delta^2 F > 0, \quad (4.5)$$

дает: $\delta F = 0$ – *как общее условие* равновесия (экстремума),

и $\delta^2 F > 0$ – *как достаточное условие устойчивости* равновесия.

Если же **система** изотермически, $T = T^{(e)}$, совершает работу, $dV \neq 0$, то, согласно (4.1), эта работа не может превышать величины $-dF$ (3.18):

$$(\delta A)_T \equiv P^{(e)} dV \le -dF = \{\text{убыли **ее** свободной энергии}\}. \qquad (4.6)$$

Для изотермических изменений в системе, $T = T^{(e)}$, находящейся и под постоянным **равновесным** давлением $P = P^{(e)}$, условие (4.1) означает:

$$(N = \text{ const}), \quad d\Phi^\star \Longrightarrow d(U - TS + PV) \equiv d\Phi = \Phi_0 - \Phi \le 0, \qquad (4.7)$$

т.е. равновесие в таких системах реализуется при минимуме Φ_0 потенциала Гиббса $\Phi = U - TS + PV$, для виртуальных отклонений которого,

согласно (Рис. 4.2): $\Phi - \Phi_0 \equiv \Delta\Phi = \delta\Phi + \frac{1}{2}\delta^2\Phi > 0$, снова (4.8)

имеем $\delta\Phi = 0$ – *общее условие* равновесия (экстремума),

и $\delta^2\Phi > 0$ – *достаточное условие устойчивости* равновесия.

Иными словами, если преобразования Лежандра (3.21), (3.15), (3.22), (3.34) применить вместо основного *уравнения* термодинамики (3.10) равновесных процессов к основному *неравенству* термодинамики (3.5) для элементарных неравновесных процессов:

$$(3.10) \mapsto dU(S,V,N) \leq TdS - PdV + \mu dN, \quad \text{то, последовательно найдем:} \tag{4.9}$$

$$(3.21) \mapsto \mathrm{H} = U + PV, \quad d\mathrm{H}(S,P,N) \leq TdS + VdP + \mu dN, \tag{4.10}$$

$$(3.15) \mapsto F = U - TS, \quad dF(T,V,N) \leq -SdT - PdV + \mu dN, \tag{4.11}$$

$$(3.22) \mapsto \Phi = U - TS + PV = F + PV, \quad d\Phi(T,P,N) \leq -SdT + VdP + \mu dN, \tag{4.12}$$

$$(3.34) \mapsto J = U - TS - \mu N = F - \mu N, \quad dJ(T,V,\mu) \leq -SdT - PdV - Nd\mu. \tag{4.13}$$

Откуда для необратимых процессов выравнивания немедленно получаем вновь, что:

$$dF < 0, \quad \text{при} \;\; T = \text{ const}, \;\; V = \text{ const}, \;\; N = \text{ const}, \tag{4.14}$$

$$d\Phi < 0, \quad \text{при} \;\; T = \text{ const}, \;\; P = \text{ const}, \;\; N = \text{ const}, \tag{4.15}$$

$$dJ < 0, \quad \text{при} \;\; T = \text{ const}, \;\; V = \text{ const}, \;\; \mu = \text{ const}, \tag{4.16}$$

то есть, в согласии с (4.4), (4.7), эти потенциалы имеют в равновесии мимнимум.

Определенность значений энтропии S для всех промежуточных неравновесных состояний неявно подразумевалась уже в самом законе возрастания энтропии (4.2). Неравенства же (4.9)–(4.16) имеют смысл *только если* для этих состояний определены и параметры T, P, V, N, μ и т.д. Однако в отличие от состояния равновесия, где в силу урав. сост. (1.5), (1.16) все *внутренние* параметры $\{P, S, U\}$ являются функциями только *внешних* параметров $\{V, N\}$ и температуры T: $P = P(T,V,N)$, $S = S(T,V,N)$, под **не**равновесным состоянием здесь и далее понимается состояние **расширенной** системы, характеризуемое дополнительными *внутренними* параметрами ξ_j, где P, S связанны с T, V, N, ξ_j уравнениями **не**равновесного состояния вида $P = P(T,V,N,\{\xi_j\})$, $S = S(T,V,N,\{\xi_j\})$, как состояния "вмороженного в равновесие" сопряженными к ξ_j дополнительными *внешними полями* f_j, чью роль могут играть: поле тяжести $f \mapsto g$ [6] в барометрической формуле[1] $P = P(z/z_c)$; или $\mapsto$ подвижные диатермические стенки [2]; а для общих $T, P \mapsto dN_1$ от числá частиц в разных фазах (4.35) с $\xi = \Delta\mu_{12}$; или $\mapsto$ химический состав реагирующей смеси [4].

Рассмотренные выше термодинамические функции системы S, F, Φ, J (**но не** U и H) также можно считать тогда равными соответствующим значениям этих функций для "замороженной" системы, удерживаемой в таком равновесии дополнительными обобщенными термодинамическими силами ξ_j, $j = 1 \div k$. Но энергия U^* этого состояния в присутствие внешнего поля будет отличаться от внутренней энергии U неравновесного состояния системы в отсутствие поля на величину потенциальной энергии П системы в этом поле. Т.е. при $S^*(U^*, V, \{f_j\}) = S(U, V, \{\xi_j\})$, $F^* = F$, $\Phi^* = \Phi$ (Рис. 4.1 и 4.2):

---

[1] $\xi(g) = -mz_c$, $z_c = RT/(\mu g)$- высота центра тяжести <u>всего</u> столба газа массы m в поле g.

$$U^* = U + \Pi \equiv U - \sum_{j=1}^{k} \xi_j f_j, \qquad F(T, V, \{\xi_j\}) = U - TS(U, V, \{\xi_j\}), \tag{4.17}$$

$$TdS^*(U^*, V, \{f_j\}) = dU^* + PdV + \sum_{j=1}^{k} \xi_j df_j = dU + PdV - \sum_{j=1}^{k} f_j d\xi_j = TdS(U, V, \{\xi_j\}),$$

$$dF(T, V, \{\xi_j\}) = -SdT - PdV + \sum_{j=1}^{k} f_j d\xi_j, \qquad f_j = -T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_j}\right)_{U,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial \xi_j}\right)_{T,V}. \tag{4.18}$$

На основе такого представления о неравновесном состоянии, как *состоянии равновесия расширенной системы* с бо́льшим числом параметров (4.17), (4.18), *выход ее* из состояния равновесия и выглядит как результат отклонения (4.3), (4.5), (4.8) от равновесных значений внутренних параметров *системы* $S(T, V, N, \{\xi_j\})$, $P(\ldots)$ засчет виртуальных отклонений $\delta\xi_j = -d\xi_j$ **ее** внутренних параметров ξ_j, повторяя принцип виртуальных перемещений для механических систем со связями. Условия равновесия и устойчивости (4.3), (4.5), (4.8) прямо продолжают эту аналогию.
Разумеется, можно было и из (4.9), (4.10) получить условия равновесия:

$$dU = U_0 - U \leq 0, \;\; U_0 = U_{min}, \;\; \text{при} \;\; S = \text{const}, \; V = \text{const}, \; N = \text{const},$$
$$d\text{H} = \text{H}_0 - \text{H} \leq 0, \;\; \text{H}_0 = \text{H}_{min}, \;\; \text{при} \;\; S = \text{const}, \; P = \text{const}, \; N = \text{const}.$$

Однако *неравновесный* процесс релаксации при $S = \text{const}$ **едва ли** реализуем, а потому эти условия не имеют практического значения. *Фундаментальное различие* в (4.9)–(4.13) между $U(S, V)$, $\text{H}(S, P)$ с одной стороны и F, Φ, J с другой состоит в том, что U и H **не имеют** источников (стоков) **внутри** системы, а могут лишь подводиться **извне** в виде тепла или работы, т.к. наряду с неравенствами (4.9), (4.10) для этих же элементарных процессов всегда имеют место **равенства** I-го Начала:

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - PdV, \qquad d\text{H} = \delta Q + VdP. \tag{4.19}$$

Поэтому U и H однозначно определены внешними условиями и в *равновесных*, и в **не***равновесных состояниях системы*, и они вовсе **не** меняются в **не***равновесных адиабатических процессах* $\delta\widetilde{Q} = 0$ выравнивания (релаксации): при $V = \text{const}$ для U или $P = \text{const}$ для H. И [2], *как функции* **не***равновесных состояний этих процессов*, они вообще *не могут тогда считаться однозначными функциями* ни от (S, V) или от (S, P), ни от каких либо иных дополнительных внутренних параметров $\{\xi_j\}$.

Функции же $F = U - TS$, $\Phi = F + PV$, $J = F - \Phi$, напротив, **имеют** источник $-S$ или $-SdT$ в $dF, d\Phi, dJ$ в виде энтропии продуцируемой при необратимых процессах внутри самой системы. И хотя в **не**равновесных состояниях $S \neq S(T,V)$, *но т.к.* $S = S(T,V,\{\xi_j\})$, *то и* $F = F(T,V,\{\xi_j\})$ и т.д., и функции S, F, Φ, J обладают свойствами экстремальности (4.14)–(4.16), (4.3)–(4.8) при релаксации системы к равновесному состоянию [2].

2 Термодинамические неравенства

Рассмотрим малые отклонения от равновесия при $T = \mathrm{const}$, $P = \mathrm{const}$, когда, согласно (4.8) ($N = \mathrm{const}$), минимума достигает потенциал Гиббса. Из условий (4.8) для первой и второй вариаций $\Phi = U(S,V) - TS + PV$ по оставшимся *независимыми* переменным S, V в равновесии находим:

$$\text{из } \delta\Phi = 0, \text{ что } \delta U(S,V) \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \delta V = T\delta S - P\delta V, \quad (4.20)$$

$$\text{откуда } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \widehat{T}(S,V), \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \widehat{P}(S,V), \text{ и} \quad (4.21)$$

$$\delta^2\Phi \Longrightarrow \delta^2 U \equiv \delta(\delta U) = \delta(\widehat{T}\delta S - \widehat{P}\delta V) = \delta T\delta S - \delta P\delta V > 0, \quad (4.22)$$

где под вариациями δT, δP в (4.22) понимаются уже вариации задаваемых (4.21) функций для двух соседних равновесных состояний и учтено, что $\delta^2 S = \delta^2 V \equiv 0$. Последнее неравенство (4.22) определяет *матрицу устойчивости* однородной (однофазной) системы. Разделив ее на $(\delta T)^2$ при $\delta V = 0$ или при $\delta P = 0$, имеем, соответственно, для теплоемкостей:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} > 0, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} > 0. \quad (4.23)$$

Разделив же ее на $(\delta P)^2$ при $\delta T = 0$ или при $\delta S = 0$, найдем неравенства, выражающие соответствующие “пружинящие” свойства (газа):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S < 0, \text{ т.е. } K_T > 0, \quad K_S > 0. \quad (4.24)$$

Из этих простых неравенств вытекают *более тонкие* свойства процессов релаксации. Так, согласно (2.22), (1.11), а затем (1.26) и (1.30), находим, что газ изотермически всегда мягче, чем адиабатически, так как

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0, \text{ или } \gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1, \text{ а т.к.:} \quad (4.25)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \gamma\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S, \text{ то } \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S < 0, \text{ или } K_T > K_S. \quad (4.26)$$

Рассмотрим систему в термостате. Если в некоторый момент давление в системе было *внезапно* изменено внешним воздействием, это *вызовет* в ней изменение как объема, так и температуры, а мерой такого воздействия будет производная $(\partial V/\partial P)_S$, т.к. внезапный процесс практически адиабатичен. После восстановления равновесия при прежней температуре воздействие на систему будет определяться уже производной $(\partial V/\partial P)_T$. Неравенство (4.26) отражает общий физический принцип (ЛШБ) Ле - Шателье - Брауна: **Внешнее воздействие, выводящее систему из состояния равновесия, вызывает в ней процессы, ослабляющие это воздействие.** Т.е., принцип ЛШБ обусловлен устойчивостью состояния равновесия системы, в которое она всегда стремится вернуться, ослабляя "раскачивающее" ее извне возмущение.

Известным проявлением этого принципа является *закон Ленца* для магнитного поля индукционного тока, направленного всегда обратно магнитному полю, породившему (индуцировавшему) этот ток.

Если полный дифференциал некоторой функции состояния $Y(a,b)$:

$$dY(a,b) = Ada + Bdb, \text{ то из (2.12), (2.13): } \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a = \left(\frac{\partial B}{\partial a}\right)_b, \text{ т.е.: } \frac{\partial(A,a)}{\partial(B,b)} = -1,$$

$$\text{и для: } X = Y - Aa - Bb: \quad dX(A,B) = -adA - bdB, \text{ т.е.: } \left(\frac{\partial b}{\partial A}\right)_B = \left(\frac{\partial a}{\partial B}\right)_A. \quad (4.27)$$

Выразим $\left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_b$ через $\left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_B$, $\left(\frac{\partial a}{\partial B}\right)_A$, $\left(\frac{\partial b}{\partial B}\right)_A$. Имеем: $\left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_b =$

$$= \frac{\partial(a,b)}{\partial(A,b)} = \frac{\partial(A,B)}{\partial(A,b)}\,\frac{\partial(a,b)}{\partial(A,B)} = \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_A \left[\left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_B \left(\frac{\partial b}{\partial B}\right)_A - \left(\frac{\partial a}{\partial B}\right)_A \left(\frac{\partial b}{\partial A}\right)_B\right] \Longrightarrow$$

$$\Longrightarrow \left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_B - \left(\frac{\partial a}{\partial B}\right)_A^2 \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_A = \left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_b, \text{ в силу (4.27).} \quad (4.28)$$

$$\text{Т.е., если, по условиям устойчивости: } \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_A > 0, \text{ то: } \left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_b < \left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_B. \quad (4.29)$$

$$\text{В частности: } \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)}\,\frac{\partial(V,S)}{\partial(P,T)} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \frac{T}{C_P}, \text{ откуда} \quad (4.30)$$

снова вытекает неравенство (4.26). Такой же смысл имеют и сами соотношения (4.25).

Если свободная энергия F или потенциал Φ имеют несколько минимумов, то абсолютно стабильному равновесию отвечает только самый нижний, остальные же определяют состояния *метастабильного* равновесия. Условие (4.22) на матрицу устойчивости и все его следствия справедливы и для метастабильных равновесных состояний, но лишь при достаточно малых вариациях $\delta(S,V,T,P)$. Для переходов же из метастабильных состояний в стабильные принцип ЛШБ, вообще говоря, нарушается.

3 Равновесие двух фаз в однокомпонентной системе. Фазовые переходы

Рассмотрим *изолированную* систему, состоящую из двух *равновесных* фаз, $j = 1, 2$, одного и того же вещества (вода и пар), с параметрами, соответственно: $U_j, V_j, N_j, S_j, T_j, P_j, \mu_j$. Их *взаимное* равновесие, помимо $U_1 + U_2 = \text{const}$, $V_1 + V_2 = \text{const}$, $N_1 + N_2 = \text{const}$, означает также, что и $S_1 + S_2 = \text{const}$. Поэтому для малых виртуальных отклонений имеем:

$$\delta U_2 = -\delta U_1, \quad \delta V_2 = -\delta V_1, \quad \delta N_2 = -\delta N_1, \quad \text{а } \textbf{поскольку} \tag{4.31}$$

для каждой фазы: $T_j \delta S_j = \delta U_j + P_j \delta V_j - \mu_j \delta N_j$, откуда:

$$0 = \delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = \frac{\delta U_1 + P_1 \delta V_1 - \mu_1 \delta N_1}{T_1} + \frac{\delta U_2 + P_2 \delta V_2 - \mu_2 \delta N_2}{T_2},$$

$$\text{или} \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \delta U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right) \delta V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) \delta N_1 = 0,$$

$$\forall\ \delta U_1, \delta V_1, \delta N_1, \ \textbf{то} \text{ в равновесии } T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \tag{4.32}$$

Для потенциалов Гиббса $\Phi_j(T, P, N_j) = N_j \mu_j(T, P)$ эти условия определяют на плоскости (T, P) уравнение кривой равновесия двух фаз как:

$$\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1}\right)_{T,P} \equiv \mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) \equiv \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial N_2}\right)_{T,P}, \longmapsto : \ P = P_\mu(T), \tag{4.33}$$

лежащее в основе всей теории фазовых переходов. Для приращения полного потенциала Гиббса всей системы в процессе выравнивания, при фиксированных T, P и $N_1 + N_2 = \text{const}$, учитывая (4.31) и (4.7), имеем:

$$\Phi(T, P; N_1, N_2) = \Phi_1 + \Phi_2, \quad (d\Phi)_{T,P} = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2, \tag{4.34}$$

$$(d\Phi)_{T,P} \Longrightarrow (\mu_1 - \mu_2) dN_1 \leq 0, \quad \text{т.е.} \quad dN_1 \leq 0, \quad \text{если} \quad \mu_1 > \mu_2, \tag{4.35}$$

т.е. поток частиц всегда направлен от фазы с бóльшим химпотенциалом к фазе с меньшим химпотенциалом. В состоянии термодинамического равновесия Φ имеет минимум, $d\Phi = 0$, и химпотенциал остается непрерывен при фазовом превращении: $\mu_1 = \mu_2$. Но т.к. (4.33) <u>не есть тождество</u> $\forall\ T, P$, его высшие частные производные должны иметь разрыв. Если скачок терпят первые производные – это фазовый переход 1-го рода, и в силу уравнений Гиббса - Дюгема для каждой фазы (3.37), (3.38),

$$\text{имеем:} \quad d\mu_j(T, P) = -\overline{s}_j dT + \overline{v}_j dP, \quad \text{где, при} \quad j = 1, 2 \ : \tag{4.36}$$

$$\overline{s}_j = \frac{S_j}{N_j} = -\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T}\right)_P, \quad \overline{v}_j = \frac{V_j}{N_j} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P}\right)_T, \quad \frac{\overline{s}_j}{\overline{v}_j} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\mu_j}, \tag{4.37}$$

– удельные (молярные) энтропия и объем, а N_j - число частиц, (или молей $\nu_j = N_j/N_A$) в каждой фазе. Для получения соответствующего дифференциального уравнения достаточно сместиться вдоль кривой перехода (4.33), приравняв друг другу и соответствующие дифференциалы (4.36):

$$d\mu_1(T,P) = d\mu_2(T,P), \text{ откуда вдоль } \mu_1 = \mu_2 \text{ (не путать с (4.37)!) :}$$

$$\left(\frac{dP_\mu(T)}{dT}\right)_{\mu_1=\mu_2} \overset{\text{def}}{\Longrightarrow} \left(\frac{dP}{dT}\right)_\mu = \frac{\overline{s}_2 - \overline{s}_1}{\overline{v}_2 - \overline{v}_1} \equiv \frac{\Delta\overline{s}}{\Delta\overline{v}} = \frac{\lambda}{T(\overline{v}_2 - \overline{v}_1)} \equiv \frac{\lambda}{T\Delta\overline{v}} \quad (4.38)$$

– уравнение Клапейрона - Клаузиуса, где, т.к. процесс идет при постоянной температуре T, введена удельная (или молярная) теплота перехода:

$$\text{согласно II-му Началу трд. } \lambda = T(\overline{s}_2 - \overline{s}_1) \equiv T\Delta\overline{s} \overset{\text{как}}{\Longleftrightarrow} (\Delta Q = T\Delta S)\,. \quad (4.39)$$

Поскольку процесс идет и при постоянном давлении P, то, по I-му Началу термодинамики, при удельной работе перехода $\Delta\overline{A} = P\Delta\overline{v}$ и удельных внутренних энергиях фаз $\overline{U}_1$, $\overline{U}_2$ имеем удельную теплоту перехода как:

$$\lambda = T\Delta\overline{s} = \Delta\overline{U} + \Delta\overline{A} \equiv \overline{U}_2 - \overline{U}_1 + P(\overline{v}_2 - \overline{v}_1) = \overline{\mathrm{H}}_2 - \overline{\mathrm{H}}_1 \equiv \Delta\overline{\mathrm{H}}, \quad (4.40)$$

т.е. в виде энтальпии перехода $\Delta\overline{\mathrm{H}} \neq 0$, если $\overline{s}_2 \neq \overline{s}_1$. Так что фазовые переходы 1-го рода: конденсация – кипение, кристаллизация – плавление, возгонка, сублимация и т.д. сопровождаются скачкообразным изменением удельного (молярного) объема и поглощением или выделением удельной (молярной) теплоты перехода, равной скачку удельной (молярной) энтальпии при переходе между различными фазами $\lambda = \Delta\overline{\mathrm{H}}(T,P)$.

Рассмотрим зависимость этой теплоты перехода $\lambda(T,P)$ (4.39) от температуры T, разумеется, вдоль кривой перехода (4.33). С учетом (4.38)

$$\text{имеем: } \left(\frac{d\lambda}{dT}\right)_{\mu_1=\mu_2} \overset{\text{def}}{\Longrightarrow} \left(\frac{d\lambda\,(T,P(T))}{dT}\right)_\mu = \left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial P}\right)_T \left(\frac{dP}{dT}\right)_\mu = \quad (4.41)$$

$$= \Delta\overline{s} + T\left(\frac{\partial\Delta\overline{s}}{\partial T}\right)_P + T\left(\frac{\partial\Delta\overline{s}}{\partial P}\right)_T \left(\frac{dP}{dT}\right)_\mu = \frac{\lambda}{T} + \Delta C_P - T\left(\frac{\partial\Delta\overline{v}}{\partial T}\right)_P \frac{\lambda}{T\Delta\overline{v}},$$

$$\text{поскольку: } T\left(\frac{\partial\overline{s}_j}{\partial T}\right)_P = C_{Pj}, \quad \left(\frac{\partial\overline{s}_j}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial\overline{v}_j}{\partial T}\right)_P, \quad j = 1,2. \quad (4.42)$$

Для переходов из жидкости $\mapsto$ 1 в пар $\mapsto$ 2 при низких температурах вдали от критической точки T_k в расчете на один моль имеем: $\Delta\overline{v} \Rightarrow \overline{v}_2$,

$$\text{т.к. } \overline{v}_2 \equiv \frac{V_2}{\nu_2} \Rightarrow \frac{RT}{P} \gg \overline{v}_1, \text{ а тогда и } \left(\frac{\partial\overline{v}_2}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \frac{R}{P} = \frac{\overline{v}_2}{T} \gg \frac{\overline{v}_1}{T} \simeq \left(\frac{\partial\overline{v}_1}{\partial T}\right)_P,$$

$$\text{т.е. } \left(\frac{\partial\Delta\overline{v}}{\partial T}\right)_P \equiv \Delta\left(\frac{\partial\overline{v}}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \frac{\overline{v}_2}{T}, \quad \text{и: } \left(\frac{d\lambda}{dT}\right)_\mu \Rightarrow \Delta C_P \equiv C_{P2} - C_{P1}. \quad (4.43)$$

Равновесие сразу трех фаз, очевидно, выделяет на диаграмме P, T одну – тройную точку (T_0, P_0), удовлетворяющую двум уравнениям (Рис. 4.3):

$$\mu_1(T_0, P_0) = \mu_2(T_0, P_0) = \mu_3(T_0, P_0). \tag{4.44}$$

Выше критической точки (T_k, P_k) исчезает отличие жидкости от ее насыщенного пара и кривая их равновесия $P = P_\mu(T)$ обрывается. Ветви этой кривой для равновесия жидкость - пар, жидкость - кристалл, кристалл - пар и есть типичные решения уравнений (4.33), (4.38) на (Рис. 4.3).

При фазовых переходах 2-го рода остается непрерывным как сам химпотенциал, так и его первые производные. Разрыв терпят уже только вторые производные функции $\mu(T, P)$. Раскрывая возникшую в уранении Клапейрона - Клаузиуса (4.38) неопределенность по правилу Лопиталя дифференцированием как по T, так и по P, с учетом (4.42), (4.43), (1.13), (1.14), получим ($\Delta X \equiv X_2 - X_1$, $\partial(\Delta X) = \Delta(\partial X)$) уравнения Эренфеста:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_\mu \equiv \frac{\Delta\overline{s}}{\Delta\overline{v}} = \frac{0}{0} \Longrightarrow \frac{(\partial\,\Delta\overline{s}/\partial T)_P}{(\partial\,\Delta\overline{v}/\partial T)_P} = \frac{\Delta\,(\partial\overline{s}/\partial T)_P}{\Delta\,(\partial\overline{v}/\partial T)_P} = \frac{\Delta C_P}{T\overline{v}\Delta\alpha_P}, \tag{4.45}$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_\mu \Longrightarrow \frac{(\partial\,\Delta\overline{s}/\partial P)_T}{(\partial\,\Delta\overline{v}/\partial P)_T} = \frac{\Delta\,(\partial\overline{s}/\partial P)_T}{\Delta\,(\partial\overline{v}/\partial P)_T} = -\frac{\Delta\,(\partial\overline{v}/\partial T)_P}{\Delta\,(\partial\overline{v}/\partial P)_T} = \frac{\Delta\alpha_P}{\Delta K_T}, \tag{4.46}$$

$$\text{или:}\quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_\mu^2 = \frac{\Delta C_P}{T\overline{v}\Delta K_T}, \quad (\Delta\alpha_P)^2 = \frac{\Delta C_P \Delta K_T}{T\overline{v}}, \quad \text{(ср. с (1.15))}. \tag{4.47}$$

Фазовому переходу ℓ-го рода отвечает, таким образом, скачек ℓ-ых частных производных функции $\mu(T, P)$, при непрерывных частных производных вплоть до $\ell - 1$-го порядка включительно.

([1], [2] §§24-28), [6] §§III.29-38

Задачи

4.1. Найти критический радиус зародыша капли жидкости с μ_0 при конденсации пересыщенного пара с $\mu_1 > \mu_0$, если приращение свободной энергии $\Delta F(T, \Sigma, N) = \Delta N(\mu_0 - \mu_1) + \sigma\Delta\Sigma$ ([1] §57, [2] §27, [11] N115).

4.2. Для приращения свободной энергии $\Delta F(T, \Sigma) = -S\Delta T + \sigma\Delta\Sigma$, найти количество тепла $q_T = (\Delta Q)_T/\Delta\Sigma$ при изотермическом растяжении единицы поверхности тонкой пленки с $\sigma = \sigma(T, \Sigma)$. Какова будет работа $\Delta A_T(T, \Sigma)$ при таком растяжении для $\sigma = \sigma(T)$?

4.3. Для идеального газа: $PV = NkT = \nu RT$, $\widetilde{C}_V = Nf(T)$, последовательно интегрируя, найти явный вид: $S(T, V, N)$, $F(T, V, N)$, $U(T, V, N)$, $\mu(T, \overline{n}) = \mu(T, P)$, $\Phi(T, P, N) = N\mu$, дав интерпретацию константам ([5] §III.7).

4.4. Определить кривую возгонки, т.е. $P\overline{v}_2 = RT$, кристалла при: (a) $\lambda = \text{const}$; (b) $\lambda = \lambda(T)$, если $C_{P2} = 5R/2$, $C_{P1} = bR$, или же $C_{P1} = aT^3$.

4.5. Сравнить: $(\partial C_V/\partial V)_T$, $\Delta U(T,V)$, $\Delta S(T,V)$, хотя бы при $T = \text{const}$, для разных уравнений (см. задачи 2.5. и 3.1.) "реальных" газов, где: $\nu R = Nk_B$, $b \sim N$, $a, c \sim N^2$, $\tilde{a} \sim N^{5/3}$, и $V \mapsto \overline{v}$ при $\nu = 1$ или $N = 1$:

$$P = \frac{\nu RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad P = \frac{\nu RT}{V-b} - \frac{\tilde{a}}{V^{5/3}}, \quad P = \frac{\nu RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}, \tag{4.48}$$
$$P = \frac{\nu RT}{V-b} - \frac{a}{V(V-b)} + \frac{bc}{V(V^2-b^2)}, \quad P = \frac{\nu RT}{V-b}\exp\left(-\frac{a}{\nu RTV}\right).$$

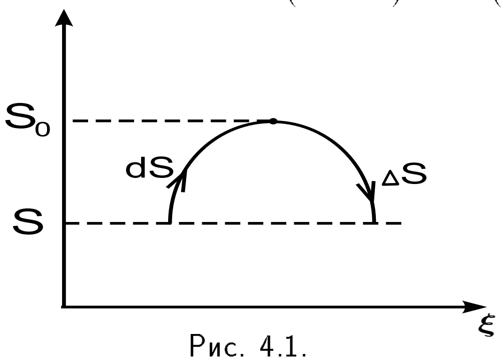

Рис. 4.1.

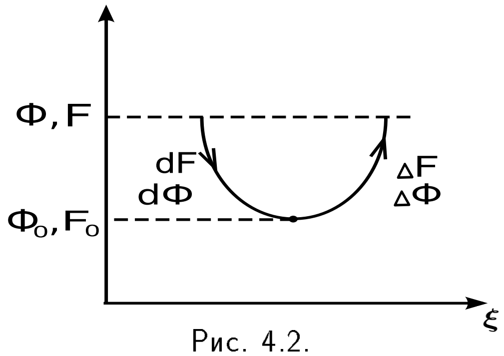

Рис. 4.2.

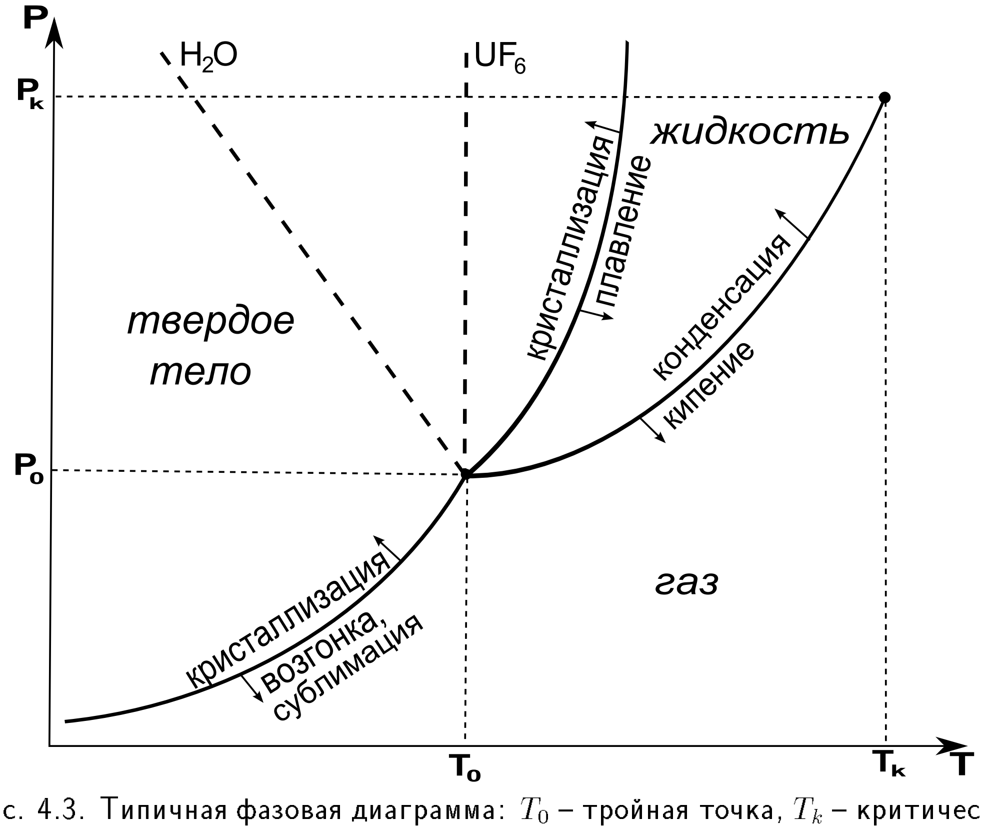

Рис. 4.3. Типичная фазовая диаграмма: T_0 – тройная точка, T_k – критическая температура. Для H_2O линия равновесия жидкость – лед убывает, а для UF_6 она почти вертикальна.

Лекция 5

Равновесие в гетерогенных системах. Химическое равновесие

1 Правило фаз Гиббса

Равновесие гетерогенной системы содержащей k химически различных компонентов, каждый из которых может находиться в n разных фазах, задается условиями (4.32), (4.33) попарного равновесия всех фаз каждого компонента[1]. Тогда температуры $T^{(j)}$ и давления $P^{(j)}$ в различных фазах **и** химпотенциалы $\mu_s^{(j)}$ – для каждого s-го компонента из $s = 1 \div k$ *совпадают* во всех $j = 1 \div n$ фазах и как решения задачи на условный экстремум $\delta\Phi = 0$, т.е. $\dfrac{\partial}{\partial N_s^{(j)}}\left[\Phi(T, P, \{N_s^{(j)}\}) - \sum\limits_{r=1}^{k} \lambda_r \sum\limits_{l=1}^{n} N_r^{(l)}\right] = 0$ для потенциала:

$$\Phi(T, P, \{N_s^{(j)}\}) = \sum_{s=1}^{k} \sum_{j=1}^{n} N_s^{(j)} \mu_s^{(j)}(T, P) \text{ и } \sum_{j=1}^{n} N_r^{(j)} = \overline{\aleph}_r = \mathrm{const}_r, \text{ откуда:} \tag{5.1}$$

$$\left\{\begin{array}{l}
\left.\begin{array}{l}
T^{(1)} = \ldots = T^{(j)} = \ldots = T^{(n)} = T \\
P^{(1)} = \ldots = P^{(j)} = \ldots = P^{(n)} = P
\end{array}\right\} \begin{array}{l}\mapsto \text{общая температура,} \\ \mapsto \text{общее давление, и } \lambda_s \mapsto\end{array} \\
\left.\begin{array}{ll}
\mu_1^{(1)} = \ldots = \mu_1^{(j)} = \ldots = \mu_1^{(n)}(T, P) & \mapsto (n-1) \text{ уравнений} \\
\vdots & \vdots \\
\mu_s^{(1)} = \ldots = \mu_s^{(j)} = \ldots = \mu_s^{(n)}(T, P) & \mapsto (n-1) \text{ уравнений} \\
\vdots & \vdots \\
\mu_k^{(1)} = \ldots = \mu_k^{(j)} = \ldots = \mu_k^{(n)}(T, P) & \mapsto (n-1) \text{ уравнений}
\end{array}\right\} (n-1)k
\end{array}\right. \tag{5.2}$$

Количество n фаз, которые могут одновременно находиться в равновесии (и состоять каждая из k различных химических компонентов), **связано** с числом f оставшихся термодинамических переменных, которые можно

[1] понятия температуры и давления сперва относятся к каждой отдельной j -ой фазе в целом.

еще независимо менять, не нарушая это равновесие, т.е. не нарушая $(n-1)k$ *независимых уравнений* на равенство химпотенциалов (5.2).

Поскольку состояние гетерогенной системы, помимо двух переменных величин T, P (5.2), для $N_s^{(j)}$ частиц s-го компонента в j-ой фазе задается еще $k-1$ *независимыми концентрациями* $x_s^{(j)}$ различных s-тых компонентов в каждой j-ой фазе, где для каждого $j = 1 \div n$:

$$x_s^{(j)} = \frac{N_s^{(j)}}{\sum\limits_{r=1}^{k} N_r^{(j)}}, \quad \sum_{s=1}^{k} x_s^{(j)} = 1, \text{ то имеется } \ 2 + n(k-1) \text{ независимых} \tag{5.3}$$

$$\text{переменных, так что: } \ (n-1)k \leq 2 + n(k-1), \text{ или } \ n \leq k+2, \tag{5.4}$$

т.к. существование решения означает, что число уравнений не превосходит числа переменных. То есть имеем *правило фаз Гиббса:*
В системе, состоящей из k химически различных компонентов, одновременно в равновесии может находиться не более, чем $n_{max} = k + 2$ фазы (5.4). Число остающихся независимыми переменных есть число оставшихся *термодинамических степеней свободы:*

$$f = 2 + n(k-1) - (n-1)k = k + 2 - n \geq 0, \ \text{ где } \ k \geq 1. \tag{5.5}$$

Так, при $f = 0$, $n_{max} = k + 2$ – максимальное число фаз, достигающих равновесия в k- компонентной системе. Для $k = 1$, $n_{max} = 1 + 2 = 3$, три фазы, к примеру, газ, жидкость, твердое тело – в *тройной точке* (4.44). Если при $k = 1$ и $n = 1$, то остается как раз $f = 2$ независимых переменных термического уравнения состояния $P = P(T, \overline{v})$ (3.41). При $k = 1$ и $n = 2$ остаемся с $f = 1$ – одной степенью свободы, т.е. оказываемся на кривой фазового равновесия, $P = P_\mu(T)$, (4.33), (4.38) этих двух фаз, а при $k = 1$ и $n = 3$ снова попадаем в тройную точку (4.44).

В бинарной системе: $k = 2$, $f = 4 - n$ и $n \leq 4$. В частности, для раствора *в воде* $[s \mapsto 1]$ *соли* $[s \mapsto 2]$ при $n = 1$ имеем жидкий: $(j) \mapsto (1)$ раствор с $f = 3$-мя независимо меняющимися параметрами $T, P, x = x_2^{(1)}$, т.к., по (5.3): $x_1^{(1)} = 1 - x$. При $n = 2$, $j = 1, 2$ в равновесии находятся *две* фазы: **или** (а) раствор соли и пары воды и соли; **или** (б) раствор соли и кристаллы льда и соли; и т.д. Тогда $f = 2$ и $x_s^{(j)} = X_s^{(j)}(T, P)$. В случае (а) при заданной температуре T и концентрации **соли** в растворе $x_2^{(1)}$ давление насыщенных паров воды над **ее** раствором дается *законом Рауля:* $P_1^{(2)} = \mathcal{F}(T, x_2^{(1)}) \mapsto x_1^{(2)} P =$ *парциальное* давление, если считать газ идеальным.

Здесь (5.2) дает условный экстремум аддитивного потенциала Гиббса (5.1), определяя равновесие *разных фаз* химически различных компонентов в отсутствие химических реакций взаимопревращения между ними.

2 Химическое равновесие. Закон действующих масс

Рассмотрим теперь **химическое** равновесие в однородной (гомогенной) термодинамической системе разных веществ, находящихся **в одной** и той же фазе. Пусть в этой системе протекает химическая реакция[2] вида:

$$\sum_{r=1}^{k} \omega_r A_r = 0, \tag{5.6}$$

где A_r- символ r-го химического вещества, ω_r- его стехиометрический коэффициент, равный числу молекул r-го вещества, *возникающих* для $\omega_r > 0$, или *исчезающих*, $\omega_r < 0$, в каждом отдельном акте реакции (5.6).
Пример: Образование аммиака NH_3 из водорода H_2 и азота N_2:

$$\begin{aligned} &\overline{2NH_3} - \underline{3H_2} - \underline{N_2} = 0, \quad \text{или} \;\; \omega_1 NH_3 + \omega_2 H_2 + \omega_3 N_2 = 0, \\ &\omega_1 = \omega(NH_3) = 2, \;\; \omega_2 = \omega(H_2) = -3, \;\; \omega_3 = \omega(N_2) = -1. \end{aligned} \tag{5.7}$$

Поскольку обращение всех знаков не нарушает уравнений (5.6), (5.7), в системе, наряду с *прямой* реакцией всегда протекает и *обратная* реакция. Пока не достигнуто равновесие, одна из них преобладает. В состоянии термодинамического равновесия прямая и обратная реакции уравновешивают друг друга, и концентрации x_r (5.3) $\mapsto$ (5.17) $\underline{\textit{исходных}}$ и $\overline{\textit{конечных}}$ продуктов реакции остаются постоянными: $\underbrace{\delta x_r \Rightarrow 0}$. Пусть реакция протекает при фиксированных T и P. Тогда за равновесие вновь отвечает минимум потенциала Гиббса (3.23):

$$\delta\Phi(T,P,\{N_r\}) = -S\delta T + V\delta P + \sum_{r=1}^{k} \mu_r \delta N_r \Longrightarrow \sum_{r=1}^{k} \mu_r \delta N_r = 0, \tag{5.8}$$

и так как в расчете на δz возможных актов реакции: $\delta N_r = \omega_r \delta z$, (5.9)

$$\text{то:} \;\; \frac{\delta N_s}{\delta N_r} \equiv \frac{\delta \nu_s}{\delta \nu_r} = \underbrace{\frac{\omega_s}{\omega_r} \Leftarrow \frac{\nu_s}{\nu_r} = \frac{x_s}{x_r}}, \;\; \textbf{и} \quad \sum_{r=1}^{k} \omega_r \mu_r = 0, \;\; (\text{т.е.: } A_r \mapsto \mu_r)\,, \tag{5.10}$$

и есть условия[3] химического равновесия для данной реакции (5.6). Несколько таких реакций дадут соответствующее число условий (5.10).

---

[2]и, в отличие от фазового равновесия, реакция идет сразу по всему объему системы.

[3]Пропорция в (5.10) определена равновесием независимо от пропорции в исходной смеси.

Применим условие (5.10) к химическому равновесию в смеси *идеальных совершенных* газов с ν_r - молями газа r-го типа. Полный потенциал Гиббса $\Phi(T,P,\{\nu_r\}) = U + PV - TS = H - TS$ как функция чисел молей $\nu_r = N_r/N_A$ определяется по термическим (1.37) и калорическим уравнениям состояния отдельных газов: для парциальных давлений $P_r \Rightarrow x_r P$, парциальных внутренних энергий $\nu_r \overline{u}_r$ при $\overline{u}_r = C_{Vr}T + q_r$, и парциальных энтропий $\nu_r \overline{s}_r$. Т.к. идеальность газов стирает механическое различие их молекул:

$$P_r V = \nu_r RT, \quad PV = RT\sum_{i=1}^{k} \nu_i\,, \quad \text{то} \quad P \Rightarrow \sum_{r=1}^{k} P_r \quad \text{при} \quad \sum_{r=1}^{k} x_r = 1; \tag{5.11}$$

$$U = \sum_{r=1}^{k} \nu_r \left(C_{Vr}T + q_r\right), \;\; S = \sum_{r=1}^{k} \nu_r \overline{s}_r, \;\; \overline{s}_r = C_{Pr}\ln T - R\ln P_r + \overline{s}_{0r}, \tag{5.12}$$

$$\mu_r = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \nu_r}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial U}{\partial \nu_r} + \frac{\partial (PV)}{\partial \nu_r} - \frac{\partial (TS)}{\partial \nu_r}\right)_{T,P} = \overline{\mathrm{H}}_r - T\overline{s}_r, \quad \text{откуда} \tag{5.13}$$

$$\mu_r(T,P_r) = RT\ln P_r + \overline{\chi}_r(T), \;\; \overline{\chi}_r(T) = T(1-\ln T)C_{Pr} - T\overline{s}_{0r} + q_r, \tag{5.14}$$

так как для одного моля любого из газов при $C_{Pr} = C_{Vr} + R = \mathrm{const}$, $\overline{s}_r \mapsto S$ имеем:

$$dS(T,P) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \Longrightarrow C_P\frac{dT}{T} - R\frac{dP}{P} = d\left(C_P\ln T - R\ln P + S_0\right), \tag{5.15}$$

$$\text{где при } PV = RT\text{:} \;\; \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow -\frac{R}{P}, \;\; \text{и } \; \overline{\mathrm{H}}_r = \overline{u}_r + P_r V = C_{Pr}T + q_r, \tag{5.16}$$

- молярная энтальпия, q_r- внутренняя энергия одного моля при $T = 0$, x_r- искомая равновесная концентрация (5.17) r-го газа при $N_r = \nu_r N_A$, C_{Pr}- молярная теплоемкость при $P_r = \mathrm{const}$, а $\overline{\chi}_r(T)$- *молярная химическая постоянная r-го газа.* Подставив (5.14) в условия равновесия (5.10) с учетом идеальности газов в (5.11), $P_r = x_r P$, потенциируя придем к *закону действующих масс* для всех и каждой из s-тых концентраций:

$$x_r \equiv \frac{\nu_r}{\sum\limits_{s=1}^{k} \nu_s}, \quad \sum_{r=1}^{k} \omega_r \ln x_r = -\overline{\omega}\ln P - \frac{1}{RT}\sum_{r=1}^{k} \omega_r \overline{\chi}_r(T), \quad \overline{\omega} = \sum_{r=1}^{k} \omega_r, \tag{5.17}$$

$$\prod_{r=1}^{k} x_r^{\omega_r} = x_s^{\overline{\omega}} \prod_{r=1}^{k} \left(\frac{\omega_r}{\omega_s}\right)^{\omega_r} = P^{-\overline{\omega}} \exp\left[-\frac{1}{RT}\sum_{r=1}^{k} \omega_r \overline{\chi}_r(T)\right] \equiv \mathcal{K}(P,T) > 0 \tag{5.18}$$

есть **химическая постоянная данной реакции**, зависящая только от T, P и типа реакции $\{\omega_r\}$, причем зависимость **ее** от давления P полностью определяется здесь лишь суммой $\overline{\omega}$ в (5.17) всех стехиометрических коэффициентов реакции. В смеси **не**идеальных газов (4.48) это уже **не** так: $P_r = ?$. И даже для $P \Rightarrow \sum_{r=1}^{k} P_r$ (Зад. 5.5.) эти $P_r \neq x_r P$, где[4] [14, 18] $\mu_r = \mu_r(T, \{P_s\}_1^k)$.

[4]И формально (5.14) $\hookrightarrow \mu_r(T,P_r) = RT\ln f_r(T,P_r) + \overline{\chi}_r(T)$, где $f_r(T,P_r) = P_r\lambda_r$ – *летучесть.*

Рассмотрим ее зависимость от температуры T, замечая, что, согласно (3.28) и (5.14), молярная энтальпия $\overline{\mathrm{H}}_r$ (5.16) определяется производной от молярной химической постоянной, деленной на T в смысле уравнения Г – Г (3.28):

$$-\frac{\partial}{\partial T}\frac{\overline{\chi}_r(T)}{T} \equiv -\frac{\partial}{\partial T}\left((1-\ln T)C_{Pr} - \overline{s}_{0r} + \frac{q_r}{T}\right) = \frac{C_{Pr}T + q_r}{T^2} = \frac{\overline{\mathrm{H}}_r}{T^2}, \quad \text{в смысле:} \quad (5.19)$$

$$-\frac{\partial}{\partial T}\frac{\mu_r(T,P_r)}{T} = \frac{\overline{\mathrm{H}}_r}{T^2}, \quad \text{и:} \quad \left(\frac{\partial}{\partial T}\ln\mathcal{K}(P,T)\right)_P = -\sum_{r=1}^{k}\frac{\omega_r}{R}\frac{\partial}{\partial T}\frac{\overline{\chi}_r(T)}{T} \Longrightarrow \sum_{r=1}^{k}\frac{\omega_r\overline{\mathrm{H}}_r}{RT^2}. \quad (5.20)$$

По I-му Началу термодинамики вида (4.19) для изобарических процессов изменение энтальпии при $P = \text{const}$ определяет поглощенное системой тепло, т.к. $\delta Q = d\mathrm{H} - VdP$. Поэтому аналогичная (4.40) величина

$$\overline{\Lambda}_P(T) = RT^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln\mathcal{K}(P,T)\right)_P = \sum_{r=1}^{k}\omega_r\overline{\mathrm{H}}_r = \sum_{r=1}^{k}\omega_r\left(C_{Pr}T + q_r\right), \quad (5.21)$$

есть подводимое для поддержания равновесия количество тепла, поглощаемое в результате N_A актов реакции, поскольку μ_r – потенциал Гиббса одного моля r-го вещества, и в (5.6), (5.10) всегда хотя бы один из коэффициентов $|\omega_s| = 1$. Соответственно, для δz актов реакции при

$$k_B = \frac{R}{N_A} \quad \text{имеем} \quad \delta Q_{PT} = \frac{\delta z}{N_A}\overline{\Lambda}_P(T) \Longrightarrow \delta z k_B T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln\mathcal{K}(P,T)\right)_P. \quad (5.22)$$

Реакция является *эндотермической*, если $\overline{\Lambda}_P(T) > 0$, когда для поддержания равновесия тепло подводится и поглощается в ходе реакции. Реакция является *экзотермической*, если $\overline{\Lambda}_P(T) < 0$, когда тепло выделяемое в ходе реакции отводится для поддержания равновесия. При этом постоянная реакции $\mathcal{K}(P,T)$ (5.18) и выход конечных продуктов реакции с ростом температуры уменьшаются: $\partial_T\mathcal{K}(P,T) < 0$, если тепло плохо отводится.

3 Тепловая ионизация. Закон Саха

В применении к процессу одноэлектронной (e^-) тепловой ионизации (A^+) нейтральных атомов идеального одноатомного газа (A^0):

$$A^+ + \mathrm{e}^- - A^0 = 0, \quad \omega_+ = 1, \quad \omega_\mathrm{e} = 1, \quad \omega_0 = -1, \quad \overline{\omega} = \sum_{r=1}^{3}\omega_r = 1, \quad (5.23)$$

закон действующих масс (5.18) принимает вид, $r = (+,\mathrm{e},0) \rightleftharpoons (1,2,3)$:

$$\frac{x_+ x_\mathrm{e}}{x_0} = \mathcal{K}(P,T) \Longrightarrow P^{-\overline{\omega}}\exp\left[-\frac{1}{k_B T}\sum_{r=1}^{3}\omega_r\chi_r(T)\right] \equiv \frac{\mathrm{K}(T)}{P}, \quad (5.24)$$

где при переходе с расчета на один моль с N_A атомами к расчету на один атом вновь введена *постоянная Больцмана* k_B:

$$k_B = \frac{R}{N_A}, \quad P_r V = \nu_r RT \equiv \frac{N_r}{N_A} RT = N_r k_B T, \quad \chi_r(T) = \frac{\overline{\chi}_r(T)}{N_A}. \qquad (5.25)$$

Учитывая, что при *одноэлектронной* ионизации число электронов N_{e} всегда равно числу ионов N_+, а полное число всех атомов N остается фиксированным, имеем, вводя степень ионизации газа α как:

$$\alpha = \frac{N_+}{N}, \; 0 < \alpha < 1, \; \text{т.к.} \; N = N_0 + N_+; \; \text{а т.к.} \; N_{\mathrm{e}} = N_+, \; \text{то} \qquad (5.26)$$

$$x_+ = x_{\mathrm{e}} = \frac{N_+}{N + N_+} = \frac{\alpha}{1+\alpha}, \; x_0 = \frac{N_0}{N + N_{\mathrm{e}}} = \frac{N - N_+}{N + N_+} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \qquad (5.27)$$

$$\sum_{r=1}^{3} x_r = 1, \quad \frac{x_+ x_{\mathrm{e}}}{x_0} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{\mathrm{K}(T)}{P}, \quad \alpha = \left(1 + \frac{P}{\mathrm{K}(T)}\right)^{-1/2}, \qquad (5.28)$$

– формула Саха. Исключая давление с помощью уравнений состояния (5.11): $PV = (N + N_{\mathrm{e}})k_B T = N(1+\alpha)k_B T$, с учетом явного вида постоянных C_{Pr} и $\overline{s}_{0r}$ в выражении для $\overline{\chi}_r(T)/T$ в (5.19), можно найти иной вид этого закона (5.28) как для процесса при постоянных T и V:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{V}{N}\frac{\mathrm{K}(T)}{k_B T} \equiv \frac{G(T)}{2} e^{-I_0/T}, \quad \frac{G(T)}{2} \Longrightarrow \overline{g}\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{e}} k_B T}{h^2}\right)^{3/2}, \qquad (5.29)$$

который совпадает с результатом статистической физики, если в выражении для $\overline{\chi}_r(T)$ (5.14) принять, что при $m_0 \Rightarrow m_+$, $C_{P0} \Rightarrow C_{P+}$:

$$\sum_{r=1}^{3} \omega_r C_{Pr} \Longrightarrow C_{P\mathrm{e}} = \frac{5}{2}R, \quad \sum_{r=1}^{3} \omega_r q_r \Longrightarrow R I_0, \quad R = N_A k_B, \qquad (5.30)$$

$$\sum_{r=1}^{3} \omega_r \left(\overline{s}_{0r} - C_{Pr}\right) \Longrightarrow R \ln\left[(k_B)^{5/2}\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{e}}}{h^2}\right)^{3/2} \overline{g}\right], \quad \overline{g} \equiv \frac{g_{s+} g_{s\mathrm{e}}}{g_{s0}}. \qquad (5.31)$$

Из соотношений (5.27) видно, что уравнение реакции (5.6) с учетом явных химических формул отдельных компонент (5.7) полностью фиксирует все пропорции (5.10) между ν_r, т.е. всеми x_r, оставляя в последнем уравнении (5.10) или (5.18) $\mapsto$ (5.28) неизвестной лишь одну из них (α).

Задачи

5.1. Найти функцию закона Рауля $\mathcal{F}(T, x_2^{(1)})$ через функции $X_s^{(j)}(T,P)$ и обратные им, $s, j = 1, 2$. Для слабых: $x_2^{(1)} \ll 1$, и нелетучих: $x_2^{(2)} = 0$, растворов, найти, что: $\Delta P = P_1^{(2)} - P_1^0 \equiv \mathcal{F}(T, x_2^{(1)}) - \mathcal{F}(T, 0) \approx -x_2^{(1)} P_1^0$.

5.2. Показать, что осмотическое давление ΔP_{os}, для слабого раствора в N_0 молекулах растворителя, есть давление идеального газа тех же растворяемых $N_{1\le i\le k} \ll N_0$ молекул, при той же температуре T, и в том же объеме V ([7] §88, [10]): $\Delta P_{os} V = RT(N_1 + N_2 + \ldots + N_k)$. (5.1.:[7] §86-90)
5.3. Показать, что правая "пропорция" в условии химического равновесия (5.10) следует из определения концентрации в (5.17) и условия $\delta x_r \Rightarrow 0$.
5.4. Для равных ν_i, V_i, T_i, $i = 1, 2$, найти энтропии смешения двух (a) одинаковых: $\Delta S_{aa} = 0$, и (b) разных: $\Delta S_{ab} = 2Nk_B \ln 2$, идеальных газов.

Согласно решению Зад. 4.3. энтропия ид. газа – аддитивная однородная функция первого порядка по аддитивным переменным V и N:

$$S(T, V, N) = S_0 + N\int^T d\theta\, \frac{\overline{c}_V(\theta)}{\theta} + Nk_B \ln\frac{V}{N} \equiv S^T + S^\Delta, \quad \text{откуда:} \tag{5.32}$$

$$\begin{cases} (a): & S^\Delta_{\mathrm{I}} = 2Nk_B \ln\dfrac{V}{N}, \quad S^\Delta_{\mathrm{II}} = 2Nk_B \ln\dfrac{2V}{2N}, \quad \Delta S_{aa} = S^\Delta_{\mathrm{II}} - S^\Delta_{\mathrm{I}} = 0, \\ (b): & S^\Delta_{\mathrm{I}} = 2Nk_B \ln\dfrac{V}{N}, \quad S^\Delta_{\mathrm{II}} = 2Nk_B \ln\dfrac{2V}{N}, \quad \Delta S_{ab} = S^\Delta_{\mathrm{II}} - S^\Delta_{\mathrm{I}} = 2Nk_B \ln 2. \end{cases}$$

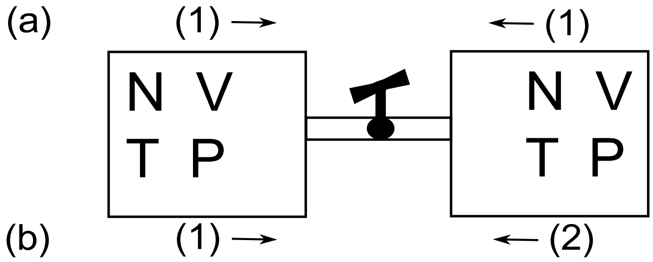

Рис. 5.1. К выводу энтропии смешения идеальных газов

Различие между газами нельзя устремить к нулю *непрерывно* даже если оно связано с различной спиновой поляризацией молекул одного и того же газа ввиду дисретности ее значений (Зад. 16.7. КЛ по СФ). Разные газы можно **обратимо** вновь разделить *двумя* подвижными *полупроницаемыми* для каждого из них перегородками (стенками). Т.е. снова все дело в допустимых свойствах стенок. Заметим, что эта же часть энтропии S^Δ из (5.32), как (2.48), нарушает и принцип Нернста для энтропии ид. газа (2.47).

5.5. Закон действующих масс для реальных газов (4.48)? *Взаимозависимость* параметров отталктвания b и притяжениея $a, c, \tilde{a}$ через полное число частиц $N = \sum_{r=1}^k N_r$ означает взаимодействие **всех молекул**, т.е. давление данного газа зависит от концентраций молекул остальных: $P_r = P_r(T, P, \{x_s\}_2^k)$ и $\mu_r = \mu_r(T, P, \{x_s\}_2^k) = \mu_r(T, \{P_s\}_1^k)$ или с $P \mapsto \overline{v}$ при $\overline{v} = V/N$. Если неидеален один из k газов с $r = 1$, а молекулы остальных считаются точечными, то парциальные давления P_r остаются хорошо определены при $N^{id} = N - N_1$ и формулы (5.11)–(5.14) с $r \ge 2$ выполняются с заменой $P \mapsto P^{id}$, где $P^{id} = \sum_{r=2}^k P_r = P - P_1$ при $P_{r\ge2} = x^{id}_{r\ge2} P^{id}$, но: $x_r^{id} \neq x_r$, а $\mu_r = \mu_r(T, P_r)$ [14] и стр. 52.

Лекция 6

Термодинамика магнетиков и диэлектриков

Переход к другим термодинамическим системам предполагает соответствующее термическое уравнение состояния и интегрируемое выражение для элементарной работы (1.20) взамен прежнего $\delta A = PdV$. Пусть это

1 Пара- или диамагнетик в магнитном поле

Полная элементарная работа совершается источником внешнего поля: (а) по созданию самого поля $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ и (б) по намагничиванию $\boldsymbol{M}$ помещенного в него магнетика. В системе Гаусса при изменении вектора магнитной индукции на $d\boldsymbol{B}$ в расчете на один моль вещества с объемом $\overline{v} \Leftarrow V$, где

$$\overline{v} = N_A \frac{V}{N}: \quad \Big(\delta A = PdV\Big) \mapsto \delta A = -\frac{V}{4\pi}\left(\boldsymbol{\mathcal{H}} \cdot d\boldsymbol{B}\right) \Longrightarrow -\frac{V}{4\pi}\mathcal{H}dB, \quad (6.1)$$

для однородных полей и изотропных магнетиков с $\boldsymbol{\mathcal{H}} \parallel \boldsymbol{B}$. Здесь знак $(-)$ означает, что при $dB > 0$ эта работа совершается источником внешнего поля *над магнетиком.* Тогда всю термодинамику магнетика можно получить, заменяя во всех уравнениях и неравенствах термодинамики газов соответственно (считая для магнетика $V \Rightarrow V/\nu = \overline{v} = N_A\overline{\overline{v}} = \text{const}$):

$$\left.\begin{matrix} P & V \\ \downarrow & \downarrow \\ -\dfrac{V\mathcal{H}}{4\pi} & B \end{matrix}\right\} \Longrightarrow \left\{\begin{matrix} dU = TdS - PdV \\ \downarrow \\ dU = TdS + \dfrac{V\mathcal{H}}{4\pi}dB \end{matrix}\right\} \Longrightarrow \left\{\begin{matrix} \dfrac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1, \\ \downarrow \\ \dfrac{4\pi}{V}\dfrac{\partial(T,S)}{\partial(\mathcal{H},B)} = -1, \end{matrix}\right. \quad (6.2)$$

$$\text{а в условиях устойчивости:} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0, \;\longmapsto\; \left(\frac{\partial B}{\partial \mathcal{H}}\right)_T > 0. \quad (6.3)$$

$$\text{Для магнитной индукции} \quad B = \mathcal{H} + 4\pi\frac{M}{V} \equiv \mathcal{H} + 4\pi\overline{\mathcal{M}}, \quad (6.4)$$

где $\overline{\mathcal{M}} = \dfrac{M}{V}$, намагниченность единицы объема, имеем $\qquad (6.5)$

$$\left(\frac{\partial \overline{\mathcal{M}}}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = \widehat{\chi}_T \text{ – магнитную восприимчивость единицы объема,} \qquad (6.6)$$

$$\widehat{\chi}_T \equiv \widehat{\chi}(T, \mathcal{H}), \text{ и } \left(\frac{\partial B}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = 1 + 4\pi\widehat{\chi}_T > 0 \text{ или } \widehat{\chi}_T > -\frac{1}{4\pi}, \qquad (6.7)$$

есть условие термодинамической устойчивости состояния образца реального магнетика с индукцией B внутри него во внешнем поле $\mathcal{H}$.

В тоже время работа $\delta A^{(\text{а})}$ по созданию внешнего поля $\mathcal{H}$ (в присутствии магнетика) не имеет непосредственного отношения к термодинамическим свойствам магнетика и естественно выделяется в виде полного дифференциала[1] при подстановке магнитной индкуции (6.4) в δA (6.1):

$$\delta A = -\frac{V}{4\pi}\mathcal{H} dB = -d\left(\frac{V\mathcal{H}^2}{8\pi}\right) - \mathcal{H} dM \equiv \delta A^{(\text{а})} + \delta A^{(\text{б})}, \text{ тогда} \qquad (6.8)$$

для функции $\mathcal{U}^* = U - \dfrac{V\mathcal{H}^2}{8\pi}$ аналогично предыдущему: $\qquad (6.9)$

$$\left.\begin{array}{cc} P & V \\ \downarrow & \downarrow \\ -\mathcal{H} & M \\ \text{инт.} & \text{адд.} \end{array}\right\} \Longrightarrow \left\{\begin{array}{c} dU = TdS - PdV \\ \downarrow \\ d\mathcal{U}^* = TdS + \mathcal{H} dM \end{array}\right\} \Longrightarrow \left\{\begin{array}{c} \dfrac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1, \\ \downarrow \\ \dfrac{\partial(T,S)}{\partial(\mathcal{H},M)} = -1, \end{array}\right. \qquad (6.10)$$

$$\text{и, казалось бы: } \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0, \overset{??}{\longmapsto} \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_T \overset{??}{>} 0, \text{ т.е. } \widehat{\chi}_T \overset{??}{>} 0, \qquad (6.11)$$

в противоречии с (6.7). Заметим однако, что $\mathcal{U}^*$ (6.9) есть формально введенная величина и **не** является внутренней энергией магнетика за вычетом энергии поля в вакууме, т.к. величина $V\mathcal{H}^2/(8\pi)$ **не** есть чисто вакуумная энергия, поскольку напряженность $\mathcal{H}$ внешнего поля, полученная из решения уравнений электродинамики с учетом условий на **границе магнетика** [задача 6.7.]: $\mathcal{H}_{\|}^{in} \Rightarrow \mathcal{H}_{\|}^{out}$, $B_{\perp}^{in} = B_{\perp}^{out}$ уже изменена присутствием магнетика[2]. Поэтому условие термодинамической устойчивости *реального магнетика* во внешнем поле дается именно условием (6.7).

Для определения вида уравнения состояния рассмотрим элементарные молекулярные модели магнетиков, приняв далее и $V = 1$, $\overline{\mathcal{M}} \to M$.

[1]В пренебрежении магнитострикцией, магнитоупругим, и пьезомагнитным эффектами.

[2]Вектор $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ есть вспомогательная величина. Истинной мАкроскопически усредненной напряженностью магнитного мИкрополя является именно индукция $\boldsymbol{B}$: $\boldsymbol{\mathcal{F}} = e\boldsymbol{E} + (e/c)(\mathbf{v} \times \boldsymbol{B})$.

Диамагнетик: его атомы в отсутствие внешнего поля вовсе не обладают магнитным моментом. Возникающие в процессе включения поля магнитные моменты индуцированных незатухающих атомных орбитальных токов[3], по правилу Ленца (суть принципу ЛШБ лекции 4), создают намагниченность, ослабляющую исходное поле. Т.е. в низшем линейном приближении $M = \chi_T^d \mathcal{H}$, причем, т.к. (для разреженных диамагнитных газов) тепловое движение атомов почти не влияет на индуцируемые в них токи, $\chi_T^d \approx \mathrm{const}$, не зависящая от температуры, и, согласно (6.7), $0 > \chi_T^d > -1/(4\pi)$. Критическому значению $\chi_T^d = -1/(4\pi)$ отвечает абсолютный диамагнетик, выталкивающий магнитную индукцию: $\boldsymbol{B}^{in} \Rightarrow 0$.
Парамагнетик: напротив, состоит из множества элементарных спиновых магнитных моментов, ориентированных хаотически в отсутствие внешнего поля из-за их теплового движения и слабого взаимодействия. Поэтому он намагничивается лишь в присутстви внешнего поля $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ только засчет выстраивания элементарных моментов вдоль поля: с $\boldsymbol{M} \parallel \boldsymbol{\mathcal{H}}$.

Если, по аналогии с "идеальными" газами (2.14)–(2.18), предположить, что в (6.10) функция $\mathcal{U}^* \Longrightarrow \mathcal{U}^*(T)$ зависит только от температуры, то каждое из слагаемых в dS окажется вновь полным дифференциалом:

$$dS(T,M) \underset{\mathcal{L}}{\Longrightarrow} \frac{d\mathcal{U}^*(T)}{T} - \frac{\mathcal{H}}{T}dM, \ \text{ т.е. } \frac{\mathcal{H}}{T} \underset{\mathcal{L}}{\Longrightarrow} \psi(M), \ \text{ или } \ \frac{M}{M_0} = \mathcal{L}\left(\frac{M_0\mathcal{H}}{RT}\right), \tag{6.12}$$

где M_0 – максимальная намагниченность насыщения, когда все моменты уже выстроены вдоль поля, а $\mathcal{L}(y)$ – функция *Ланжевена* идеального парамагнетика[4] (Рис. 6.1) для $y = M_0\mathcal{H}/(RT) \Rightarrow \overline{\mathcal{M}}_0\mathcal{H}/(k_B\overline{n}T) \geq 0$:

$$\mathcal{L}(0) = 0, \ \ \mathcal{L}(y) \geq 0, \ \ \mathcal{L}(\infty) = 1, \ \text{ а при } \ y \ll 1{:} \ \ \mathcal{L}(y) \approx \mathcal{L}'(0)y, \ \text{ или} \tag{6.13}$$

$$M \approx \mathcal{L}'(0)\frac{M_0^2\mathcal{H}}{RT} \equiv \chi_T^p\mathcal{H}, \ \ \chi_T^p \underset{\mathcal{L}}{\Longrightarrow} \frac{\Theta}{T}, \ \text{ с } \ \Theta = \mathcal{L}'(0)\frac{M_0^2}{R} \Rightarrow V\mathcal{L}'(0)\frac{\overline{\mathcal{M}}_0^2}{k_B\overline{n}} \tag{6.14}$$

- закон Кюри. Т.е. термические уравнения состояния для обоих типов магнетиков $M = \chi_T\mathcal{H}$ отличаются в слабых полях $\widehat{\chi}_T \Rightarrow \overline{\chi}_T^{d,p}$ лишь знаком и зависимостью восприимчивостей $\chi_T^{d,p}$ от T. В общем случае в (6.10):

$$dS(T,M) \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M dT + \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T dM = \frac{C_M}{T}dT - \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_M dM, \quad \text{откуда} \tag{6.15}$$

[3] В атоме нет сопротивления электронам, и эти токи далее не затухают и при $\mathcal{H} = \mathrm{const}$.

[4] Для $V \neq 1$, замена: $M \Rightarrow V\overline{\mathcal{M}}$, $M_0 \Rightarrow V\overline{\mathcal{M}}_0$, $\chi_T \Rightarrow V\overline{\chi}_T$, $\Theta \Rightarrow V\overline{\Theta}$, $N_A/V \Rightarrow \overline{n}$, $R = k_BN_A$.

$$d\mathcal{U}^*(T,M) \equiv \left(\frac{\partial \mathcal{U}^*}{\partial T}\right)_M dT + \left(\frac{\partial \mathcal{U}^*}{\partial M}\right)_T dM = C_M dT + \left(\mathcal{H} - T\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_M\right) dM, \quad \text{и} \tag{6.16}$$

$$C_{\mathcal{H}} - C_M = -T\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \equiv T\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial M}\right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)^2_{\mathcal{H}} \equiv T\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)^2_M \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_T \underset{\mathcal{L}}{\overset{\text{или}}{\Longleftrightarrow}} \tag{6.17}$$

$$\underset{\mathcal{L}}{=} \frac{\mathcal{H}^2}{T}\left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_T \overset{\text{или}}{\Longleftrightarrow} \mathcal{H}^2 \frac{(\chi'_T)^2}{\chi_T} T \quad \text{при} \quad dS \Rightarrow \frac{C_M}{T} dT + \frac{\chi'_T}{\chi_T^2} M dM \quad \text{для слабых} \quad \mathcal{H} \Rightarrow \frac{M}{\chi_T}, \tag{6.18}$$

или $T\partial M/\partial T \underset{\mathcal{L}}{=} -\mathcal{H}\partial M/\partial \mathcal{H}$ при $M \underset{\mathcal{L}}{=} M(\mathcal{H}/T)$. Для диамагнетика с $(\chi_T^d)' = 0$ **и** идеального ланжевеновского парамагнетика (6.14) при $C_M = \text{const}$ имеем соответственно:

$$S^d(T,M) - S_0^d = C_M^d \ln\frac{T}{T_0}, \quad \mathcal{U}^{*(d)}(T,M) - \mathcal{U}_0^{*(d)} = C_M^d (T - T_0) + \frac{M^2}{2\chi_T^d}, \quad \textbf{и} \tag{6.19}$$

$$S^p(T,M) - S_0^p \underset{\mathcal{L}}{\Longrightarrow} C_M^p \ln\frac{T}{T_0} - \frac{M^2}{2\Theta}, \quad \mathcal{U}^{*(p)}(T,M) - \mathcal{U}_0^{*(p)} \underset{\mathcal{L}}{\Longrightarrow} C_M^p (T - T_0), \tag{6.20}$$

$$\text{где} \quad S^p(T,M) - S_0^p \underset{\mathcal{L}}{\Longrightarrow} \int_{T_0}^{T} \frac{d\theta}{\theta} C_M^p(\theta) - \int_0^M dM' \psi(M'), \quad \text{при} \quad \frac{\mathcal{H}}{T} \underset{\mathcal{L}}{\Rightarrow} \psi(M) \underset{\mathcal{L}}{\Leftarrow} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_M, \tag{6.21}$$

$$\text{причем:} \quad C_{\mathcal{H}}^d - C_M^d = 0, \quad C_{\mathcal{H}}^p - C_M^p \Longrightarrow (M^2/\Theta) > 0, \quad \text{для} \quad \psi(M) \to (M/\Theta). \tag{6.22}$$

Согласно (6.20), намагниченность системы спинов, внося упорядоченность при неизменной внутренней энергии, понижает ее энтропию. Тогда как увеличение внутренней энергии диамагнетика с намагниченностью в (6.19) оставляет его энтропию прежней.

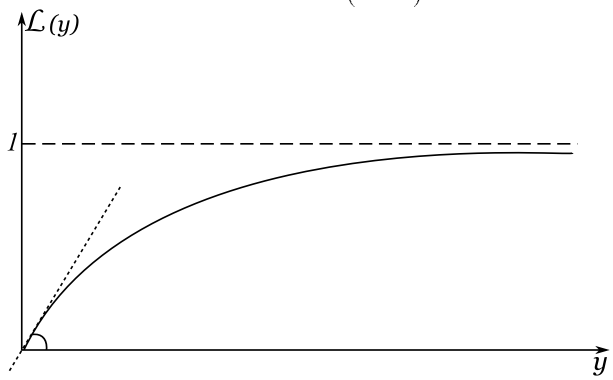

Рис. 6.1. Примерный вид функции Ланжевена $\mathcal{L}(y)$

1.1 Магнитное охлаждение

Сверхнизких температур можно достичь в *процессе* адиабатического размагничивания парамагнетика, *характеризуемом* коэффициентом охлаждения, который в силу (6.10) и т.к. при $T \to 0$ имеем $C_{\mathcal{H}}^p \sim T^3$, равен:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S = \frac{\partial(\mathcal{H},T)}{\partial(\mathcal{H},S)} \frac{\partial(M,\mathcal{H})}{\partial(\mathcal{H},T)} = -\frac{T}{C_{\mathcal{H}}^p}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \underset{\mathcal{L}}{\Longrightarrow} \frac{\mathcal{H}}{C_{\mathcal{H}}^p}\left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = \frac{\mathcal{H}}{C_{\mathcal{H}}^p} \widehat{\chi}_T^p \tag{6.23}$$

$$\underset{(6.14)}{\Longrightarrow} \frac{\mathcal{H}\Theta}{C_{\mathcal{H}}^p T} \sim T^{-4} > 0, \quad \text{т.е.} \quad \Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S \Delta\mathcal{H} < 0, \quad \text{при} \quad \Delta\mathcal{H} < 0. \tag{6.24}$$

Т.е. эффективность этого способа охлаждения, казалось бы, растет при $T \to 0$.

Рассмотрим подробнее этот процесс охлаждения. Сперва при температуре T_1 изотермически намагнитим парамагнетик до величины M_1 с напряженностью внешнего поля $\mathcal{H}_1$, затем размагнитим его в адиабате. Для уравнений этих процессов на плоскости $(M, \mathcal{H})$ при $C_M = \text{const}$ из закона Кюри (6.14): $T = \Theta\mathcal{H}/M$ и из (6.20) имеем, соответственно:

$$T_1 \equiv \Theta\frac{\mathcal{H}_1}{M_1} \Leftarrow \Theta\frac{\mathcal{H}}{M} = T, \quad \text{т.е.} \quad 0 \le \mathcal{H}^> \le \mathcal{H}_1 \quad \text{при} \quad 0 \le M \le M_1; \tag{6.25}$$

$$S^p(\mathcal{H}, M) - \tilde{S}^p_0 = C^p_M \ln\frac{\mathcal{H}}{M} - \frac{M^2}{2\Theta}, \quad \text{и} \quad S^p(\mathcal{H}, M) - S^p(\mathcal{H}_1, M_1) = \tag{6.26}$$

$$= C^p_M\left(\ln\frac{\mathcal{H}}{\mathcal{H}_1} - \ln\frac{M}{M_1}\right) - \frac{M^2 - M_1^2}{2\Theta} \Rightarrow 0; \quad \text{т.е.} \quad \mathcal{H}_>(M) = \frac{T_1}{\Theta}M, \tag{6.27}$$

$$\text{а} \quad \mathcal{H}^<(M) = \mathcal{H}_1\frac{M}{M_1}\exp\left[\frac{M^2 - M_1^2}{2\Theta C^p_M}\right], \quad \mathcal{H}^{\le}_{>}(0) = 0, \quad \mathcal{H}^{\le}_{>}(M_1) = \mathcal{H}_1. \tag{6.28}$$

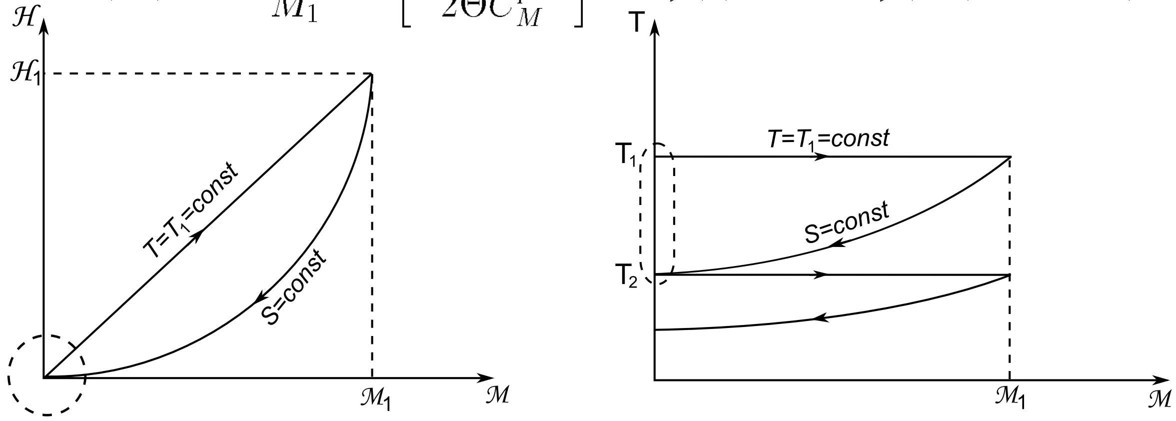

Рис. 6.2. Адиабатическое размагничивание в переменных $(M, \mathcal{H})$ и (M, T)

Полученный замкнутый цикл из изотермы и адиабаты между точками $(0, 0)$ и $(M_1, \mathcal{H}_1)$ противоречит II-му Началу термодинамики. Однако он лишь кажется замкнутым, поскольку на самом деле при $M = \mathcal{H} = 0$ в (6.25) парамагнетик *может иметь любую температуру*, и калибровка якобиана (6.10) **в этой точке не имеет места**. Действительно, эти же уравнения в переменных (M, T), согласно (6.20), имеют вид:

$$S^p(T, M) - S^p(T_1, M_1) = C^p_M \ln\frac{T}{T_1} - \frac{M^2 - M_1^2}{2\Theta} \Longrightarrow 0, \tag{6.29}$$

$$\text{или} \quad T_> = T_1 = \text{const}, \quad \text{а} \quad T^< = T_1\exp\left[\frac{M^2 - M_1^2}{2\Theta C^p_M}\right], \tag{6.30}$$

$$\text{откуда, при } M = 0: \quad T_2 = T_1\exp\left[-\frac{M_1^2}{2\Theta C^p_M}\right] < T_1. \tag{6.31}$$

Т.е. "цикл" на самом деле не замкнут, а абсолютный нуль по-прежнему недостижим, поскольку при $T_1 > 0$ остаемся с $T_2 > 0$ (Рис. 6.2).

2 Диэлектрик в электрическом поле

Аналогичный магнетикам путь придется пройти для диэлектриков. *Полная* элементарная работа *совершается источником* внешнего поля (а) *по* созданию самого поля $\boldsymbol{E}$ и (б) *по* поляризации $\boldsymbol{\mathcal{P}}$ помещенного в него диэлектрика. В системе Гаусса при изменении вектора электрической индукции на $d\boldsymbol{D}$ в расчете на один моль вещества с объемом $\overline{v} \Leftarrow V$, где

$$\overline{v} = N_A \frac{V}{N}: \quad \Big(\delta A = PdV\Big) \mapsto \delta A = -\frac{V}{4\pi}(\boldsymbol{E} \cdot d\boldsymbol{D}) \Longrightarrow -\frac{V}{4\pi} EdD, \quad (6.32)$$

для однородных полей и изотропных диэлектриков с $\boldsymbol{E} \parallel \boldsymbol{D}$ [2], [8]. Знак $(-)$ вновь означает, что при $dD > 0$ эта работа совершается источником внешнего поля *над диэлектриком*, и вновь $V \Rightarrow V/\nu = \overline{v} = N_A \overline{\overline{v}} = \text{const}$.

Если электрическая индукция $D = E + 4\pi \dfrac{\mathcal{P}}{V} \equiv E + 4\pi \overline{\mathcal{P}}$, $\qquad$ (6.33)

где $\overline{\mathcal{P}} = \dfrac{\mathcal{P}}{V}$ – поляризация единицы объема, то $\qquad$ (6.34)

$$\left(\frac{\partial \overline{\mathcal{P}}}{\partial E}\right)_T = \widehat{\kappa}_T \equiv \widehat{\kappa}(T, E) \text{ – электрическая восприимчивость единицы объема,} \quad (6.35)$$

и вновь $\delta A = -\dfrac{V}{4\pi} EdD = -d\left(\dfrac{VE^2}{8\pi}\right) - Ed\mathcal{P} \equiv \delta A^{(\text{а})} + \delta A^{(\text{б})}$, $\qquad$ (6.36)

где работа $\delta A^{(\text{а})}$ по созданию внешнего поля E (в присутствии диэлектрика) **снова** *не имеет непосредственного отношения* к термодинамическим свойствам диэлектрика и естественно выделяется в виде полного дифференциала[5] при подстановке электрической индкуции (6.33) в (6.32). Исключая эту работу из баланса внутренней энергии, вновь находим,

что для функции $\mathcal{U}^* = U - \dfrac{VE^2}{8\pi}$ аналогично предыдущему: $\qquad$ (6.37)

$$\left.\begin{array}{cc} P & V \\ \downarrow & \downarrow \\ -E & \mathcal{P} \\ \text{инт.} & \text{адд.} \end{array}\right\} \Longrightarrow \left\{\begin{array}{c} dU = TdS - PdV \\ \downarrow \\ d\mathcal{U}^* = TdS + Ed\mathcal{P} \end{array}\right\} \Longrightarrow \left\{\begin{array}{c} \dfrac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1, \\ \downarrow \\ \dfrac{\partial(T,S)}{\partial(E,\mathcal{P})} = -1, \end{array}\right. \quad (6.38)$$

но теперь условие $\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0, \longmapsto \left(\dfrac{\partial \mathcal{P}}{\partial E}\right)_T > 0$, т.е. $\widehat{\kappa}_T > 0$, $\qquad$ (6.39)

выполняется для всех диэлектриков, поскольку именно вектор $\boldsymbol{E}$ теперь

[5] В пренебрежении объемной электрострикцией и пьезоэлектрическим эффектом $V = \text{const}$.

является истинной мАкроскопически усредненной напряженностью электрического мИкрополя[6] и определяет силу Лоренца при $\boldsymbol{B} = 0$, а индукция $\boldsymbol{D}$ есть вспомогательная величина. Однако формально введенная функция $\mathcal{U}^*$ (6.37) вновь **не** является внутренней энергией диэлектрика за вычетом энергии поля в вакууме, т.к. $VE^2/(8\pi)$ **не** есть чисто вакуумная энергия, поскольку напряженность этого внешнего поля E получена из решения уравнений Максвелла также с учетом условий на границе диэлектрика: $E_{\parallel}^{in} = E_{\parallel}^{out}$, $D_{\perp}^{in} \Rightarrow D_{\perp}^{out}$ и уже изменена его присутствием.

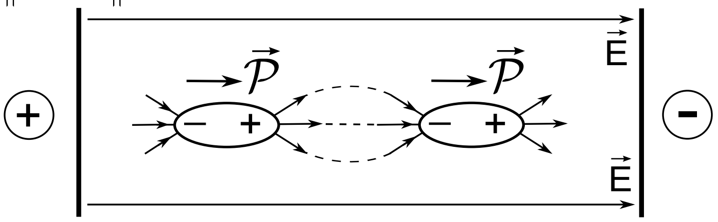

Рис. 6.3. К уравнению состояния диэлектриков. Эффективное "сближение" пластин.

Уравнения состояния определим вновь из рассмотрения элементарных молекулярных моделей диэлектриков, также приняв: $V = 1$, $\overline{\mathcal{P}} \longrightarrow \mathcal{P}$.

У неполярных диэлектриков атомы (молекулы) вовсе не обладают дипольным моментом в отсутствие внешнего поля поляризуясь лишь в процессе его включения. Индуцированные деформацией их зарядового распределения дипольные моменты (Рис. 6.3) создают в (6.39) поляризацию, параллельную исходному полю. Т.е. в низшем линейном приближении: $\mathcal{P} = \kappa_T^{np} E$, где $\kappa_T^{np} \approx \mathrm{const} > 0$, не зависящая от температуры, т.к. тепловое движение атомов почти не влияет на их зарядовую деформацию.

Полярные диэлектрики, напротив, состоят из множества готовых молекулярных электрических дипольных моментов, хаотически ориентированных за счет теплового движения в отсутствие внешнего поля. **Они** поляризуются в присутствии внешнего поля с $\boldsymbol{\mathcal{P}} \parallel \boldsymbol{E}$ лишь за счет выстраивания элементарных диполей вдоль поля. Потому их теория дословно повторяет теорию парамагнетиков с аналогичными уравнениями состояния идеального диэлектрика при $\mathcal{U}^* \underset{\mathcal{L}}{\Longrightarrow} \mathcal{U}^*(T)$, $E = T\psi(\mathcal{P})$, и с теми же свойствами (6.13) функции Ланжевена $\mathcal{L}(y)$:

$$\frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P}_0} = \mathcal{L}\left(\frac{\mathcal{P}_0 E}{RT}\right), \ \textbf{где теперь} \ y = \frac{\mathcal{P}_0 E}{RT} \Rightarrow \frac{\overline{\mathcal{P}}_0 E}{k_B \overline{n} T} \geq 0, \quad \frac{N_A}{V} \Rightarrow \overline{n}, \quad (6.40)$$

$$\text{и, при } \ y \ll 1: \ \mathcal{P} \approx \kappa_T^p E, \ \ \kappa_T^p \underset{\mathcal{L}}{\Longrightarrow} \frac{\widetilde{\Theta}}{T}, \ \ \widetilde{\Theta} = \mathcal{L}'(0)\frac{\mathcal{P}_0^2}{R} \Rightarrow V\mathcal{L}'(0)\frac{\overline{\mathcal{P}}_0^2}{k_B \overline{n}}, \ (6.41)$$

[6]Т.е. в (6.36), (6.37), в отличие от (6.8), (6.9), вычитатся физически наблюдаемая величина

а $\mathcal{P}_0$ – максимальная поляризация насыщения, когда все диполи уже выстроены вдоль поля (Рис. 6.1), (Рис. 6.3). Так что для обоих типов диэлектриков в слабых полях вновь имеем универсальные уравнения состояния с соответствующей электрической восприимчивостью $\widehat{\kappa}(T,E) \Rightarrow \overline{\kappa}_T$, или *диэлектрической проницаемостью* $\epsilon(T) = 1 + 4\pi\overline{\kappa}_T$:

$$\mathcal{P} = \kappa_T E, \quad \overline{\mathcal{P}} = \overline{\kappa}_T E, \quad \text{или:} \quad D = \epsilon(T)E. \tag{6.42}$$

Наконец, для дифференциалов энтропии и внутренней энергии и для разности теплоемкостей аналогично (6.15) – (6.18) для общего случая в (6.38) находим:

$$dS(T,\mathcal{P}) \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{P}}\right)_T d\mathcal{P} = \frac{C_{\mathcal{P}}}{T}\,dT - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}} d\mathcal{P}, \quad \text{откуда} \tag{6.43}$$

$$d\mathcal{U}^*(T,\mathcal{P}) \equiv \left(\frac{\partial \mathcal{U}^*}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}} dT + \left(\frac{\partial \mathcal{U}^*}{\partial \mathcal{P}}\right)_T d\mathcal{P} = C_{\mathcal{P}}dT + \left(E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}}\right) d\mathcal{P}, \quad \text{и} \tag{6.44}$$

$$C_E - C_{\mathcal{P}} = -T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}}\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_E \equiv T\left(\frac{\partial E}{\partial \mathcal{P}}\right)_T\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_E^2 \equiv T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}}^2\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial E}\right)_T \underset{\mathcal{L}}{\overset{\text{или}}{\Longleftrightarrow}} \tag{6.45}$$

$$= \frac{E^2}{T}\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial E}\right)_T \overset{\text{или}}{\Longleftrightarrow} E^2\frac{\left(\kappa_T'\right)^2}{\kappa_T}T \text{ – для слабых } E \Rightarrow \frac{\mathcal{P}}{\kappa_T} \text{ при } dS \Rightarrow \frac{C_{\mathcal{P}}}{T}dT + \frac{\kappa_T'}{\kappa_T^2}\mathcal{P}d\mathcal{P}, \tag{6.46}$$

где для неполярных диэлектриков $(\kappa_T^{(np)})' = 0$, а потому аналогично (6.19)–(6.22):

$$S^{np}(T,\mathcal{P}) - S_0^{np} = C_{\mathcal{P}}^{np}\ln\frac{T}{T_0}, \quad \mathcal{U}^{*(np)}(T,\mathcal{P}) - \mathcal{U}_0^{*(np)} = C_{\mathcal{P}}^{np}(T - T_0) + \frac{\mathcal{P}^2}{2\kappa_T^{np}}, \tag{6.47}$$

$$S^{p}(T,\mathcal{P}) - S_0^{p} \underset{\mathcal{L}}{\Longrightarrow} C_{\mathcal{P}}^{p}\ln\frac{T}{T_0} - \frac{\mathcal{P}^2}{2\widetilde{\Theta}}, \quad \mathcal{U}^{*(p)}(T,\mathcal{P}) - \mathcal{U}_0^{*(p)} \underset{\mathcal{L}}{\Longrightarrow} C_{\mathcal{P}}^{p}(T - T_0), \tag{6.48}$$

$$\text{причем } C_E^{np} - C_{\mathcal{P}}^{np} = 0, \quad C_E^{p} - C_{\mathcal{P}}^{p} \Longrightarrow \frac{\mathcal{P}^2}{\widetilde{\Theta}} > 0, \quad \frac{E}{T} \underset{\mathcal{L}}{\Rightarrow} \psi(\mathcal{P}) \underset{\mathcal{L}}{\Leftarrow} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}}. \tag{6.49}$$

Возврат к $V \neq 1$ – замена: $\mathcal{P} \Rightarrow V\overline{\mathcal{P}}$, $\mathcal{P}_0 \Rightarrow V\overline{\mathcal{P}}_0$, $\kappa_T \Rightarrow V\overline{\kappa}_T$, $\widetilde{\Theta} \Rightarrow V\overline{\Theta}$ (6.41), $R = k_B N_A$.

3 Термодинамика сверхпроводников

Переход металла из нормального состояния (n) в сверхпроводящее состояние (s) сопровождается изменением и его чисто магнитных свойств. Оказывается, что при наличии внешнего поля этот переход является фазовым переходом 1-го рода, а в отсутствии поля – переходом 2-го рода.

Хотя сам электрический ток в проводнике и сопротивление ему за счет рассеяния электронов на атомах решетки представляют собой неравновесные процессы и являются предметом не термодинамики, а кинетики, в различных фазах имеют разные значения и чисто термодинамические величины, связанные с термодинамическими потенциалами. Их изучение существенно упрощается тем экспериментальным фактом, что истинная (мАкроскопически) усредненная напряженность магнитного мИкрополя – его индукция (6.4) – исчезает внутри сверхпроводящего магнетика (эффект Мейснера), т.е. имеем дело с абсолютным диамагнетиком (6.7):

$$\boldsymbol{B}=\boldsymbol{\mathcal{H}}+4\pi\overline{\boldsymbol{\mathcal{M}}}\Longrightarrow 0,\quad \overline{\boldsymbol{\mathcal{M}}}_s\Longrightarrow-\frac{1}{4\pi}\boldsymbol{\mathcal{H}}=\overline{\chi}_T^d\boldsymbol{\mathcal{H}},\quad \overline{\chi}_T^d=-\frac{1}{4\pi}. \tag{6.50}$$

Переходя к абсолютным величинам полей, для полной внутренней энергии (6.10) и полного потенциала Гиббса, $N=\text{const}$ молей (частиц) сверхпроводящего магнетика объемом V имеем (преобразуя по трем парам):

$$d\mathcal{U}^*(S,V,M,N)=TdS-PdV+\mathcal{H}dM,\qquad M=V\overline{\mathcal{M}}, \tag{6.51}$$

$$\Phi^*=\mathcal{U}^*-TS+PV-\mathcal{H}M=N\mu(T,P,\mathcal{H}),\ \text{ и для обеих фаз:} \tag{6.52}$$

$$(d\Phi^*)_N=-SdT+VdP-V\overline{\mathcal{M}}d\mathcal{H}\Longrightarrow Nd\mu,\ \text{откуда, ср. Г-Д (4.36):} \tag{6.53}$$

$$d\mu=-\overline{s}dT+\overline{v}dP-\overline{v}\overline{\mathcal{M}}d\mathcal{H},\ \text{ где }\ \overline{s}_{s,n}=\frac{S_{s,n}}{N},\quad \overline{v}_{s,n}=\frac{V_{s,n}}{N} \tag{6.54}$$

– удельные (молярные) энтропия и объем (4.37) для соответствующих фаз. В пренебрежении магнитострикцией и магнитоупругим эффектом $\overline{v}_s$ не зависит от внешнего поля $\mathcal{H}$ и (6.50) вместе с $\overline{\mathcal{M}}_s\gg\overline{\mathcal{M}}_n\hookrightarrow 0$ дает:

$$d\mu_s=-\overline{s}_sdT+\overline{v}_sdP+d\left(\frac{\overline{v}_s\mathcal{H}^2}{8\pi}\right),\ \text{ при }\ d\mu_n=-\overline{s}_ndT+\overline{v}_ndP, \tag{6.55}$$

$$\text{т.е. }\ \mu_s(T,P,\mathcal{H})=\mu_s(T,P,0)+\frac{\overline{v}_s\mathcal{H}^2}{8\pi},\ \text{ но }\mu_n(T,P,\mathcal{H})=\mu_n(T,P,0), \tag{6.56}$$

т.к. химпотенциал нормальной фазы можно считать в тоже время вовсе независящим от поля. Тогда поскольку при $T,P,N=\text{const}$ равновесию отвечает минимум химпотенциала и при достаточно сильном поле неизбежно $\mu_s(T,P,\mathcal{H})>\mu_n(T,P,0)$, то s – состояние становится термодинамически невыгодным и сверхпроводимость разрушается при некотором критическом для данной температуры T значении поля $H_c(T)$, а при $\mathcal{H}>H_c(0)=\mathcal{H}_{cr}$, – становится вовсе невозможной. Следовательно, на плоскости $(T,\mathcal{H})$ кривая перехода $H_c(T)$ имеет вид убывающей функции T, удовлетворяющей уравнению фазового равновесия (4.33) (Рис. 6.4):

$$\mu_s(T,P,\mathcal{H})\underset{\mu}{=}\mu_n(T,P,0),\longmapsto\mathcal{H}=\mathcal{H}_c(T,P)|_{P=\text{const}}\equiv H_c(T), \tag{6.57}$$

$$\left.\begin{array}{l}\mathcal{H}_{cr}=H_c(0)>H_c(T)>H_c(T_{cr})=0,\\ T_{cr}=T_c(0)>T_c(\mathcal{H})>T_c(\mathcal{H}_{cr})=0,\end{array}\right\}\longmapsto\ \text{(Рис. 6.4).} \tag{6.58}$$

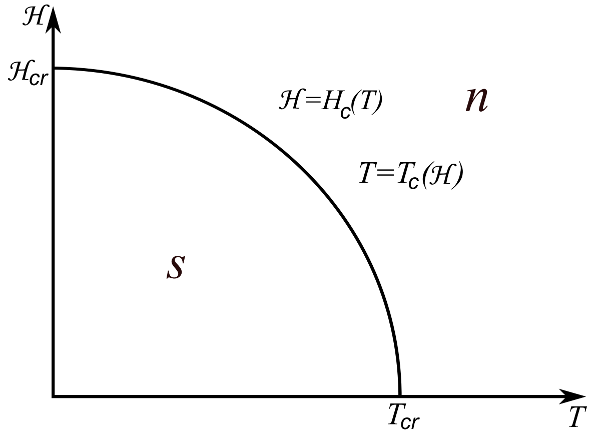

Рис. 6.4. Фазовый переход в магнитном поле из сверхпроводящей фазы s в нормальную n

Продифференцируем уравнения (6.57), (6.56) по независимым переменным T и P вдоль кривой перехода $\mathcal{H} = H_c(T)$, $d\mu_s = d\mu_n$. Пренебрегая зависимостью $\overline{v}_s$ от T и P с учетом (6.55) в смысле (4.37), имеем по T:

$$\left(\frac{d\mu_s}{dT}\right)_{\mu_s=\mu_n} \stackrel{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{d\mu_s}{dT}\right)_{\mu} \equiv \frac{d}{dT}\,\mu_s(T,P,H_c(T)) = \big(\text{при любом } P, \text{ ср. } (4.41)\big) \tag{6.59}$$

$$= \left(\frac{\partial\mu_s}{\partial T}\right)_{P,\mathcal{H}} + \left(\frac{\partial\mu_s}{\partial\mathcal{H}}\right)_{T,P}\left(\frac{\partial H_c(T)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{d\mu_n}{dT}\right)_{\mu} \Longrightarrow \left(\frac{\partial\mu_n}{\partial T}\right)_{P,\mathcal{H}=0}, \tag{6.60}$$

$$\text{т.е.}\quad -\left(\frac{\partial\mu_s}{\partial T}\right)_{P,\mathcal{H}} + \left(\frac{\partial\mu_n}{\partial T}\right)_{P,\mathcal{H}} \equiv \overline{s}_s - \overline{s}_n \underset{\mu}{=} \frac{\overline{v}_s H_c(T)}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c(T)}{\partial T}\right)_P; \tag{6.61}$$

$$\text{и по } P\text{:}\quad \left(\frac{\partial\mu_s}{\partial P}\right)_{T,\mathcal{H}} - \left(\frac{\partial\mu_n}{\partial P}\right)_{T,\mathcal{H}} \equiv \overline{v}_s - \overline{v}_n \underset{\mu}{=} -\frac{\overline{v}_s H_c(T)}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c(T)}{\partial P}\right)_T. \tag{6.62}$$

При $\mathcal{H} \neq 0$ переход сопровождается скачком молярной энтропии и объема, т.е. является фазовым переходом 1-го рода с молярной теплотой перехода:

$$\lambda = T(\overline{s}_s - \overline{s}_n) = T\frac{\overline{v}_s H_c(T)}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c(T)}{\partial T}\right)_P < 0, \quad (\mathcal{H} = H_c, \text{(Рис. 6.4)}), \tag{6.63}$$

т.е. тепло выделяется при переходе из $n \mapsto s$ и поглощается при обратном переходе из $s \mapsto n$, в соотвествии с разупорядоченностью n – фазы. Разделив друг на друга уравнения (6.61), (6.62), с учетом связей (2.13), (1.11), придем, естественно, к уравнению Клапейрона-Клаузиуса (4.38):

$$\frac{\overline{s}_s - \overline{s}_n}{\overline{v}_s - \overline{v}_n} = -\frac{(\partial H_c/\partial T)_P}{(\partial H_c/\partial P)_T} = \frac{\partial(H_c,P)\partial(P,T)}{\partial(P,T)\partial(H_c,T)} \Rightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\mu} = \frac{\lambda}{T(\overline{v}_s - \overline{v}_n)}. \tag{6.64}$$

При $\mathcal{H} = H_c = 0$ переход в (6.61), (6.62) идет при неизменных значениях энтропии и объема, т.е. является фазовым переходом 2-го рода. Дифференцируя эти уравнения по T и по P, найдем соответственно скачки теплоемкости (формула Рутгерса) и сжимаемости, т.е. $\Delta X = X_s - X_n$:

$$\Delta C_P = T\left[\left(\frac{\partial \overline{s}_s}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \overline{s}_n}{\partial T}\right)_P\right]_{H_c=0} = \frac{T\overline{v}_s}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c(T)}{\partial T}\right)_P^2 > 0, \qquad (6.65)$$

$$\Delta K_T = -\frac{1}{\overline{v}_s}\left[\left(\frac{\partial \overline{v}_s}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \overline{v}_n}{\partial P}\right)_T\right]_{H_c=0} = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c(T)}{\partial P}\right)_T^2 > 0, \qquad (6.66)$$

и из (6.64) имеем ур-ние Эренфеста: $$\left(\frac{dP}{dT}\right)_\mu^2 = \frac{\Delta C_P}{T\overline{v}_s\Delta K_T}, \quad (\overline{v}_s = \overline{v}_n). \quad (6.67)$$

И теплоемкость, и сжимаемость в сверхпроводящей фазе оказываются больше, чем в нормальной фазе. ([1], [2], [4], [5]).

Задачи

6.1. Найти магнитную восприимчивость χ_T парамагнетика $M = \chi_T\mathcal{H}$, если его теплоемкость C_M не зависит от намагниченности M.

6.2. Диэлектрик с электрической восприимчивостью κ_T вдвинут в плоский конденсатор с электрическим полем E до объема $V = abx$. Для неполярного $\kappa_T = \mathrm{const}$ и полярного $\kappa_T = \widetilde{\Theta}/T$ диэлектрика найти: (a) $\Phi^*(T,E)$, $S(T,E)$ в этом поле; (b) тепло ΔQ_T, выделившееся (?) в диэлектрике при изотермическом возрастании поля от 0 до E; (c) силу f_x с которой диэлектрик втягивается (?) в конденсатор; для ланжевеноского диэлектрика найти (d) плотность внутренней энергии $\overline{u}^*(T,E)$.

6.3. Найти малое относительное изменение $1 \gg |v_\mathcal{H} - v_0|/v_0$ скорости звука v_0 при наложении слабого магнитного поля $\mathcal{H}$ для идеального: $P = (\varrho/\mu)RT$, диа- и пара- магнитного газов: $\overline{\mathcal{M}} = \overline{\chi}_T\mathcal{H}$, $\overline{\chi}_T = \overline{\chi}_T^{d,p}$.

6.4. Магнетик объемом V в слабом магнитном поле $\mathcal{H}$ под внешним давлением P имеет намагниченность *единицы объема* $\overline{\mathcal{M}} = \overline{\chi}(T)\mathcal{H}$ и полный магнитный момент $M = \overline{\mathcal{M}}V$. Найти связь адиабатической объемной магнитострикции $(\partial V/\partial\mathcal{H})_{P,S}$ с адиабатическим магнитоупругим (при $\mathcal{H} = 0$ пьезомагнитным) эффектом $(\partial M/\partial P)_{\mathcal{H},S}$. Полагая его сжимаемость $K_S = \mathrm{const}$, выразить $\Delta V/V \ll 1$ через $\mathcal{H}$. Решить эту задачу для изотермических $(\partial V/\partial\mathcal{H})_{P,T}$ и $(\partial M/\partial P)_{\mathcal{H},T}$, и K_T (см. (6.53)). Найти зависимость $K_S(\mathcal{H})$, если наложение внешнего поля $\mathcal{H}$ не меняет термическое уравнения состояния $P = P(T,V,N)$, как в зад. 6.3.

6.5. Выразить теплоемкость $C_\mathcal{H}$ ланжевеновского парамагнетика в постоянном внешнем поле $\mathcal{H}$ через его восприимчивость χ_T.

6.6. Согласно [8] §§6,7,10,11, во II-м Начале выразить элемент работы (6.32) $\delta A = -VEdD/(4\pi)$ электрического поля E с индукцией $D = \varepsilon(T)E$ для плоского конденсатора объемом $V = a\Sigma$, емкостью $\Omega(T) = \Omega_0\varepsilon(T)$, $\Omega_0 = \Sigma/(4\pi a)$, в терминах его разности потенциалов $\phi = Ea$, и заряда $q = \Omega(T)\phi$, в виде $dU = TdS - \delta A(\phi, q)$. Найти: изменение энтропии и тепло выделившееся (?) при его изотермической зарядке до $q(\phi)$ (ср. с зад. 6.2.), и сравнить теплоемкости: C_ϕ с C_E, а C_q с C_D и $C_{\mathcal{P}}$.

6.7. Вывести граничные условия для $\boldsymbol{B}$, $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ и $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{D}$ из уравнений Максвелла: $(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{B}) = 0$, $(\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{\mathcal{H}}) = (4\pi/c)\boldsymbol{J}(\mathbf{x})$ и $(\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{E}) = 0$, $(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{D}) = 4\pi\varrho(\mathbf{x})$.

Пусть C- цилиндр высоты h вдоль единичной внешней нормали $\mathbf{n}_\Sigma$ к гладкой поверхности Σ магнетика (диэлектрика) с основаниями площади $d\Sigma$ под и над Σ, а V_C, S_C- его объем и площадь поверхности. Пусть L- прямоугольный замкнутый контур высоты h в любой плоскости, содержащей $\mathbf{n}_\Sigma$, т.е. $\perp\ \Sigma$, чьи стороны длины ℓ лежат $\parallel\ \Sigma$ под и над Σ, где верхняя проходится вдоль единичного вектора $\boldsymbol{\nu}$. Пусть $\mathbf{k}$- положительно ориентированная единичная нормаль к плоскости контура L, $S_L = \ell h$- ограгиченная им площадь при $(\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}_\Sigma) = 0$, $(\mathbf{k}\times\mathbf{n}_\Sigma) = \boldsymbol{\nu}$: $d\boldsymbol{S}_C \underset{h\to 0}{\Longrightarrow} \pm\mathbf{n}_\Sigma d\Sigma$, $d\mathbf{x}_L \underset{h\to 0}{\Longrightarrow} \pm\boldsymbol{\nu}d\ell$, $d\boldsymbol{S}_L = \mathbf{k}dS_L$, $dS_L = d\ell dh$, $d^3\mathrm{x} = d\Sigma dh$. Тогда, из 4-х уравнений Максвелла, для полного тока сквозь этот контур I_L с его объемной плотностью $\boldsymbol{J}(\mathbf{x})$ и поверхностной плотностью $\mathbf{j}_\Sigma$, – в случае магнетика, или поверхностной плотностью заряда σ на элементе поверхности $d\Sigma$, – в случае диэлектрика, с учетом теорем Гаусса и Стокса, имеем соответственно 4-ре граничных условия (Рис.6.5, 6.6):

$$0 = \int\limits_{V_C} d^3\mathrm{x}\,(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{B}(\mathbf{x})) = \oint\limits_{S_C}(d\boldsymbol{S}_C\cdot\boldsymbol{B}(\mathbf{x})) \underset{h\to 0}{\Longrightarrow} \left(\mathbf{n}_\Sigma\cdot(\boldsymbol{B}^{out} - \boldsymbol{B}^{in})\right)d\Sigma, \tag{6.68}$$

$$\int\limits_{S_L}(d\boldsymbol{S}_L\cdot(\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{\mathcal{H}}(\mathbf{x}))) = \oint\limits_{L}(d\mathbf{x}_L\cdot\boldsymbol{\mathcal{H}}(\mathbf{x})) = \frac{4\pi}{c}I_L \equiv \frac{4\pi}{c}\int\limits_{S_L}(d\boldsymbol{S}_L\cdot\boldsymbol{J}(\mathbf{x})) \underset{h\to 0}{\Longrightarrow}$$

$$\underset{h\to 0}{\Longrightarrow}\ell\left(\mathbf{k}\cdot\left(\mathbf{n}_\Sigma\times(\boldsymbol{\mathcal{H}}^{out} - \boldsymbol{\mathcal{H}}^{in})\right)\right) = \ell\left(\boldsymbol{\nu}\cdot(\boldsymbol{\mathcal{H}}^{out} - \boldsymbol{\mathcal{H}}^{in})\right) = \frac{4\pi}{c}\ell\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}_\Sigma\right), \tag{6.69}$$

$$0 = \int\limits_{S_L}(d\boldsymbol{S}_L\cdot(\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{E}(\mathbf{x}))) = \oint\limits_{L}(d\mathbf{x}_L\cdot\boldsymbol{E}(\mathbf{x})) \underset{h\to 0}{\Longrightarrow} \ell\left(\boldsymbol{\nu}\cdot(\boldsymbol{E}^{out} - \boldsymbol{E}^{in})\right), \tag{6.70}$$

$$\oint\limits_{S_C}(d\boldsymbol{S}_C\cdot\boldsymbol{D}(\mathbf{x})) = \int\limits_{V_C} d^3\mathrm{x}\,(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{D}(\mathbf{x})) = 4\pi\int\limits_{V_C} d^3\mathrm{x}\,\varrho(\mathbf{x}) \equiv 4\pi\int\limits_{d\Sigma} d\Sigma\,\sigma(\mathbf{x}) \underset{h\to 0}{\Longrightarrow} \tag{6.71}$$

$$\underset{h\to 0}{\Longrightarrow}\left(\mathbf{n}_\Sigma\cdot(\boldsymbol{D}^{out} - \boldsymbol{D}^{in})\right)d\Sigma = 4\pi\sigma d\Sigma, \quad \text{где: } \sigma = \int dh\,\varrho(\mathbf{x}), \quad \mathbf{j}_\Sigma = \int dh\,\boldsymbol{J}(\mathbf{x}). \tag{6.72}$$

При $\mathbf{j}_\Sigma = 0$ и $\sigma = 0$ они упрощаются к вышеприведенным, где h- толщина "переходного слоя", $(\mathbf{n}_\Sigma\cdot\boldsymbol{B}) = B_\perp$, $(\boldsymbol{\nu}\cdot\boldsymbol{E}) = E_\parallel$, и т.д. (Рис.6.5, 6.6):

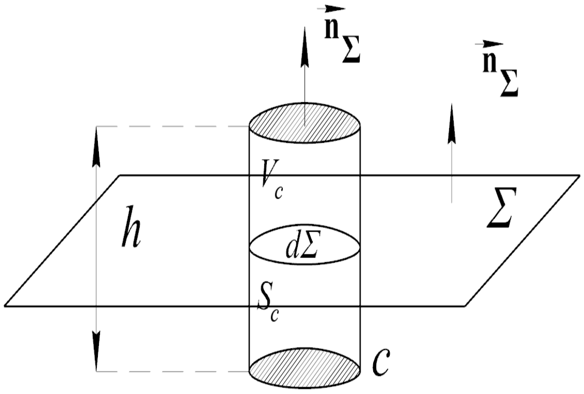

Рис. 6.5. Граничные условия для $\boldsymbol{B}(\mathbf{x})$ и $\boldsymbol{D}(\mathbf{x})$ из теоремы Гаусса

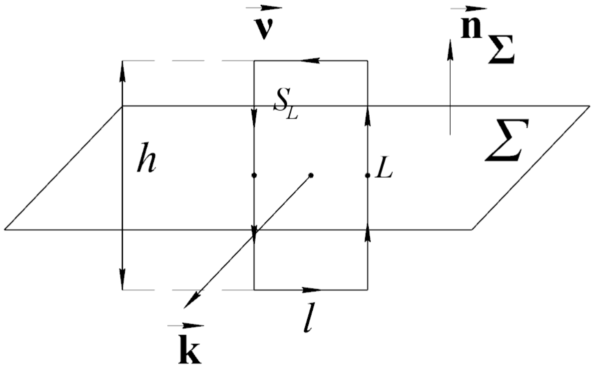

Рис. 6.6. Граничные условия для $\boldsymbol{\mathcal{H}}(\mathbf{x})$ и $\boldsymbol{E}(\mathbf{x})$ из теоремы Стокса

6.8. В решении зад. 2.11 химпотенциал требует учесть зависимость от числа частиц N. Т.е.: $PV = \lambda U(T, V, N)$, а $P = \lambda \overline{u}$, где: $V = N\overline{v}$, $U = V\overline{u}(T, \overline{v}) = N\overline{\varepsilon}(T, \overline{v})$, $C_{V,N} = N\overline{C}_{\overline{v}}$, $S = V\sigma(T, \overline{v}) = N\overline{s}(T, \overline{v})$. Поскольку $P = P(T, \overline{v})$, $\mu = \mu(T, P) = \mu(T, \overline{v}) \Rightarrow (\lambda+1)\overline{\varepsilon} - T\overline{s}$ также интенсивные величины, то умножая на V/λ или на $\overline{v}/\lambda$ одно и то же уравнение (2.17) и переходя соответственно к переменным T и $\xi = V^{-\lambda}$ или T и $\varsigma = \overline{v}^{-\lambda} = N^{\lambda}\xi$,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - P \equiv T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{v}} - P = \left(\frac{\partial \overline{\varepsilon}}{\partial \overline{v}}\right)_T, \quad \text{получим уравнения} \tag{6.73}$$

$$\text{Эйлера:}\quad U(T, \xi) = \left(T\frac{\partial}{\partial T} + \xi\frac{\partial}{\partial \xi}\right) U(T, \xi), \quad \text{и}\ \ \overline{\varepsilon}(T, \varsigma) = \left(T\frac{\partial}{\partial T} + \varsigma\frac{\partial}{\partial \varsigma}\right)\overline{\varepsilon}(T, \varsigma), \quad \text{т.е.} \tag{6.74}$$

$$U(\eta T, \eta\xi) = \eta U(T, \xi), \quad \text{то же с}\ \overline{\varepsilon}(T, \varsigma).\ \text{При}\ \ z = \frac{T}{\xi} = TV^{\lambda}, \quad q = \frac{T}{\varsigma} = T\overline{v}^{\lambda} = \frac{z}{N^{\lambda}}: \tag{6.75}$$

$$U = T\frac{f(z)}{z} = \xi f(z) \equiv V^{-\lambda} f(TV^{\lambda}), \quad \text{и}\ \forall\, w(q):\ P = \frac{\lambda}{V^{\lambda+1}} f(TV^{\lambda}) = \frac{\lambda}{\overline{v}^{\lambda+1}} w(T\overline{v}^{\lambda}), \tag{6.76}$$

$$f(z; N) = N^{\lambda+1} w\left(\frac{z}{N^{\lambda}}\right), \quad P\overline{v} = \lambda\overline{\varepsilon}(T, \overline{v}) = \lambda T\frac{w(q)}{q}, \quad C_{V,N} = f'(z), \quad \overline{C}_{\overline{v}} = w'(q). \tag{6.77}$$

Из (2.15), (3.40), с учетом (2.22), (3.51), находим энтропию, γ и химпотенциал:

$$dS\Big|_N = C_{V,N}\frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} dV = f'(z)\frac{dT}{T} + f'(z)\lambda\frac{dV}{V} = f'(z)\frac{dz}{z} = dS(z)\Big|_N, \quad \text{т.е.} \tag{6.78}$$

$$S(z)\Big|_N = \int\limits_{[0]}^{z} d\zeta\frac{f'(\zeta)}{\zeta}, \quad \text{где}\ [0] \mapsto \zeta_0; \quad \text{и аналогично}\ \ \overline{s}(q) = \int\limits_{[0]}^{q} dy\frac{w'(y)}{y}, \quad \text{где}\ [0] \mapsto y_0; \tag{6.79}$$

$$\gamma = \frac{C_{P,N}}{C_{V,N}} = \frac{\overline{C}_P}{\overline{C}_{\overline{v}}}, \qquad \frac{1}{\gamma - 1} = \left(1 + \frac{1}{\lambda}\right)\frac{U(T, V)}{C_{V,N}T} - 1 = \left(1 + \frac{1}{\lambda}\right)\frac{d\ln q}{d\ln w(q)} - 1, \tag{6.80}$$

$$\frac{\mu(T, \overline{v})}{T} = (\lambda+1)\frac{w(q)}{q} - \int\limits_{[0]}^{q} dy\frac{w'(y)}{y} \underset{\lambda=const}{\Longrightarrow} \phi(q), \qquad \frac{w(q)}{q} = q^{1/\lambda}\left[A_0 + \int\limits_{[0]}^{q} dy\frac{\phi'(y)}{\lambda\, y^{1/\lambda}}\right]. \tag{6.81}$$

$$\text{И при}\ \ \overline{v} = \frac{V}{N}\ \ \text{уже:}\ \ dS = N\overline{C}_{\overline{v}}\frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{v}} dV - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{\overline{v}} dN \Longrightarrow d(N\overline{s}(q)). \tag{6.82}$$

Литература

[1] Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1983 (1976).

[2] Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977.

[3] Квасников И. А. Молекулярная физика. М.: УРСС, 1998.

[4] Квасников И. А. Теория равновесных систем: Термодинамика. М. УРСС, 2002.

[5] Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970.

[6] Леонтович М. А. Введение в термодинамику. М.: Наука, 1983.

[7] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, Т.V, Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976.

[8] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, Т.VIII, Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1992.

[9] Развитие современной физики. Сборник. М.: Наука, 1964.

[10] Ферми Э. Термодинамика. М.: Изд-во ИЛ, 1954.

[11] Гречко Л. Г. и др. Сборник задач по теоретической физике. М.: Высшая школа, 1972.

[12] Ландсберг П. и др. Задачи по термодинамике и статистической физике. М.: Мир, 1972.

[13] Кронин Дж., Гринберг Д., Телегди В. Сборник задач по физике с решениями М.: Атомиздат, 1975.

[14] Базаров И. П., Геворкян Э. В., Николаев П. Н. Термодинамика и статистическая физика. М.: Изд-во МГУ, 1989.

[15] Петровский И. Г. Лекции по теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1970.

[16] Шпильрайн Э. Э., Кессельман П. М. Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: Энергия, 1977.

[17] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, Т.VI, Гидродинамика. М.: Наука, 1988.

[18] Сивухин Д.В. Термодинамика. М.: Наука, 1977.

[19] Путилов К. А. Термодинамика. М.: Наука, 1971.

[20] Тер Хаар Д., Вергеланд Г. Элементарная термодинамика. М.: Мир, 1968.

[21] Леонова В.Ф. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1968.

Учебное издание (2-е издание)

Коренблит Сергей Эммануилович

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ

ISBN 978–5–9624–221–5

Печатается в авторской редакции

Темплан 2023. Поз. 99.
Подписано в печать 14.11.07. Формат 60x90 (1/8).
Бумага офсетная. Усл.-печ. л. 8,1. Тираж 100 экз.
Заказ 105.

Издательство Иркутского государственного университета
664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 36