

## **Часть III. Термодинамика**

**Глава 11. Термодинамический подход, первое начало термодинамики.** Термодинамические системы и параметры (2). Уравнение состояния, термодинамические коэффициенты (3). Процессы: равновесные, неравновесные, обратимые и необратимые (5). Внутренняя энергия и работа (6). Теплота, первое начало термодинамики (9). Теплоёмкость процесса (10). Скорость звука в газе (13). Приложение: вывод формулы для скорости звука (14).

**Глава 12. Преобразование теплоты в работу.** Тепловая машина, цикл Карно (15). Цикл Отто для двигателя внутреннего сгорания (17). Обратный цикл: холодильная машина, тепловой насос (19).

**Глава 13. Второе начало термодинамики, энтропия.** Формулировки второго начала (21). Теорема Карно (22). Термодинамическая температура (24). Теорема о приведённых теплотах, неравенство Клаузиуса (26). Энтропия (28). Закон возрастания энтропии (29). Энтропия и передача тепла (30). Энтропия идеального газа (31). Процесс Гей-Люссака, смешение газов, парадокс Гиббса (32).

**Глава 14. Статистический смысл энтропии.** Изменение энтропии при отклонении от равновесия (35). Принцип Больцмана (36). Флуктуации (39). Распределение Максвелла-Больцмана как наиболее вероятное распределение с учетом энергии (41).

**Глава 15. Термодинамические потенциалы.** Внутренняя энергия как потенциал, энтальпия, свободная энергия Гельмгольца, потенциал Гиббса (46). Условия термодинамической устойчивости (49). Соотношения Максвелла (52). Зависимость внутренней энергии от объема (53). Термодинамическая температура из теплового расширения (53). Метод циклов (55).

**Глава 16. Приложение: термодинамика фотонного газа.** Фотонный газ, черное излучение (58). Закон Кирхгофа, спектральный состав черного излучения (60). Давление газа фотонов (61). Закон Стефана-Больцмана (62).

## Глава 11. Термодинамический подход, первое начало термодинамики.

### 11.1. Термодинамические системы и параметры

Пространственные размеры макроскопических систем много больше размеров молекул, из которых они состоят. Число молекул в них огромно. Так, в  $1 \text{ см}^3$  воздуха при нормальных условиях содержится около  $2,7 \cdot 10^{19}$  молекул. Опыт показывает, что поведение макроскопической системы вполне характеризует сравнительно небольшое число макроскопических параметров – таких как объем, давление, температура. Могут в числе таких параметров быть и силовые поля – поле сил тяжести, электрическое и магнитное поля.

Состояние системы называется стационарным, если ее макроскопические параметры с течением времени не изменяются. Если, кроме того, если в системе нет никаких потоков массы, энергии, импульса и т. д., то такое состояние системы называется равновесным. Макроскопическая система, находящаяся в состоянии равновесия, называется термодинамической системой, такое ее состояние называется состоянием термодинамического равновесия, а ее макроскопические параметры – термодинамическими параметрами. Изучение термодинамических систем является предметом дисциплины, называемой термодинамикой.

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

Опыт показывает, что любая изолированная макроскопическая система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и самопроизвольно выйти из него не может.

Термодинамика равновесных систем (равновесная термодинамика) рассматривает только такие изменения состояния системы, в которых начальное и конечное состояния являются равновесными. Промежуточные состояния могут быть любыми, - в том числе неравновесными. Изменения в системе могут происходить сами по себе или под действием контакта с другими системами.

Переход системы из неравновесного в равновесное состояние называется релаксационным процессом, или релаксацией, а характерное время, в течение которого он происходит, – временем релаксации.

Объем системы – чисто геометрическое понятие, он практически всегда доступен измерению. Давление измеряется с помощью манометров. Ранее, в главе 1, мы вводили температуру как среднюю кинетическую энергию молекул в идеальном газе. Было показано, что при тепловом контакте двух газов их температуры выравниваются. Поэтому температуру можно измерять с помощью газовых термометров, которые также представляют собой манометры, показания которых пересчитываются с использованием уравнения состояния идеального газа как  $T = pV/\nu R$ .

В состоянии термодинамического равновесия температура во всех частях системы одна и та же. Опыт показывает, что если две системы  $A$  и  $B$ , находящиеся в равновесных состояниях, привести в тепловой контакт, то они или остаются по-прежнему в состоянии термодинамического равновесия, или, спустя некоторое время в результате обмена энергией, приходят в другое равновесное состояние. При этом равновесие не нарушается, если устранить тепловой контакт, а затем снова его восстановить. Если имеются три равновесные системы  $A$ ,  $B$  и  $C$  и если системы  $A$  и  $B$  порознь находятся в равновесии с системой  $C$ , то системы находятся в термодинамическом равновесии и между собой (свойство **транзитивности** термодинамического равновесия). Это условно можно записать так:

$$A \sim C, B \sim C \rightarrow A \sim B. \quad (11.1)$$

Из свойства транзитивности как раз и возникает понятие температуры. Свойство (11.1) позволяет сравнивать значения величины  $T$  у разных систем, не приводя их в непосредственный тепловой контакт, а пользуясь каким-либо третьим телом.

Необходимо еще установить, какая температура больше, а какая меньше. Для этого вводится дополнительное условие: полагается, что при подводе к телу энергии при постоянных внешних параметрах температура его повышается.

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

## 11.2. Уравнение состояния, термодинамические коэффициенты

Опыт показывает, что для газов и жидкостей в равновесном состоянии давление, объем и температура находятся в функциональной зависимости

$$f(p, V, T) = 0. \quad (11.2)$$

Это уравнение состояния сжимаемых сред в общем виде. В термодинамике его еще называют термическим уравнением состояния. Вид функциональной зависимости в (11.2) различен для разных сред. Для идеального газа термическим уравнением состояния является уравнение состояния идеального газа (см. (2.15))

$$pV - \nu RT = 0.$$

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

Из самого факта наличия уравнения состояния следует ряд важных соотношений между экспериментально измеряемыми величинами. Для сосуда с газом или жидкостью (или твердым телом) объема  $V$ , который находится под воздействием некоторого давления  $p$  в термостате с температурой  $T$  – см. рис. 11.1, – рассмотрим следующие три опыта.

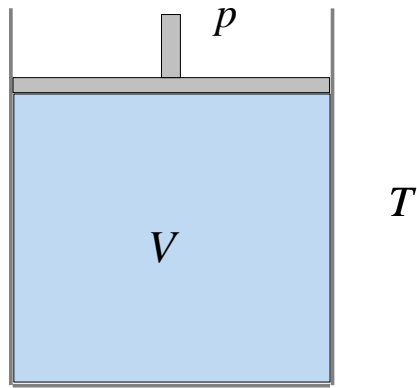


Рис. 11.1.

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

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

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

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

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

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

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

Из уравнения (11.2) следует, что давление является функцией объема и температуры,  $p = p(V, T)$ . Продифференцировав это равенство по температуре при постоянном давлении, получим

$$0 = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (11.3)$$

Из чего легко увидеть, что

$$p \frac{\beta \kappa}{\alpha} = 1 . \quad (11.4)$$

Таким образом, полученные в разных измерениях термодинамические коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\kappa$  между собой оказываются связанными. На практике труднее всего измерить величину  $\beta$ , так как поддерживать постоянным объем непросто из-за температурного расширения материала стенок сосуда. Соотношение (11.4) позволяет тогда для определения  $\beta$  ограничиться более простыми измерениями коэффициентов  $\alpha$  и  $\kappa$ .

### 11.3. Процессы: равновесные, неравновесные, обратимые и необратимые

Осуществляемый над системой процесс изменения ее термодинамических параметров называется равновесным, или квазистатическим, если все параметры системы изменяются физически бесконечно медленно, так что система все время находится в равновесных состояниях. Другими словами, если изменение внешних параметров, а следовательно, и состояния системы происходит настолько медленно, что в системе в каждый момент времени успевает установиться равновесное состояние, то процесс будет равновесным.

Неравновесные процессы возникают при быстром изменении внешних условий, при наличии значительной начальной неоднородности в распределении параметров и т. д. Неравновесными процессами являются, например, разлет газа в пустоту, теплообмен между телами с различной температурой и др.

Процессы в изолированной системе могут быть обратимыми и необратимыми. Примером необратимого процесса может служить переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому телу при тепловом контакте между ними. Из опыта следует, что обратный переход невозможен (подробнее об этом речь пойдет ниже). Необратимым является процесс получения теплоты трением. Расширение газа в пустоту происходит также необратимо. В этом процессе работа внешних сил отсутствует, нет подвода теплоты, внутренняя энергия газа (если газ идеальный) сохраняется. Чтобы сжать газ и вернуть его в исходное состояние, необходимо совершить работу и отнять от газа теплоту, так как при сжатии он нагревается. Необратим и процесс диффузии. При диффузии каждый из газов расширяется без совершения работы и подвода теплоты.

В термодинамике обычно рассматриваются обратимые процессы в узком смысле слова, когда система при возвращении в исходное состояние проходит ту же последовательность состояний, что и в прямом процессе. Такие процессы должны быть равновесными (квазистатическими). В неравновесном процессе состояния системы в прямом и обратном процессах не могут быть тождественными.

Справедливо и обратное. Если параметры системы в состоянии равновесия определяются внешними условиями однозначно, то всякий равновесный процесс является обратимым в узком смысле.

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

называется необратимым. Так определяется обратимый процесс в широком смысле слова. Разумеется, всякий обратимый процесс в узком смысле является также и обратимым процессом в широком смысле.

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

#### 11.4. Внутренняя энергия и работа

Внутренняя энергия термодинамической системы определяется как полная энергия, заключенная в системе – за вычетом кинетической и потенциальной энергии ее центра масс. С точки зрения молекулярных представлений, внутренняя энергия системы равна сумме кинетической энергии теплового движения молекул и энергии их взаимодействия.

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

$$U = U(T, V, E, \dots). \quad (11.5)$$

Это уравнение называют еще калорическим уравнением состояния. Оно устанавливается опытным путем. Его также можно получить методами статистической физики. Если известно термическое уравнение состояния, то, пользуясь аппаратом термодинамики, можно найти зависимость внутренней энергии от внешних параметров.

Энергия молекул идеального газа в отсутствие внешних полей определяется только их кинетической энергией – взаимодействием между молекулами там пренебрегается. Как следует из (1.20), для одноатомного газа

$$U = \nu \frac{3}{2} RT, \quad (11.6)$$

где  $\nu$  – число молей. Для многоатомных газов, как следует из изложенного в пп. 5.3 и 5.4, внутренняя энергия идеального газа включает энергии внутримолекулярных вращений и колебаний. Внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема (что физически понятно, так как нет взаимодействия между молекулами).

Теплоемкость системы при постоянном объеме определяется формулой (5.6)

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

Для идеального газа  $c_V(T)$  также зависит только от температуры, она может быть измерена экспериментально, и тогда

$$U(T) = \nu \int c_V(T') dT' + const. \quad (11.7)$$

Внутренняя энергия системы может быть изменена, если система совершает работу, или если над ней совершается работа. Если находящийся в сосуде под поршнем газ начнет расширяться (см. рис. 11.1), то совершаемая работа при изменении положения поршня на величину  $dx$  есть

$$\delta A = Fdx = pSdx = pdV, \quad (11.8)$$

где  $p$  – давление газа (в условиях равновесия оно равно внешнему давлению; предполагается, что других внешних сил нет),  $dV$  – изменение объема на дифференциально малую величину. В дальнейшем будем считать совершаемую системой работу положительной.

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

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p(V, T) dV. \quad (11.9)$$

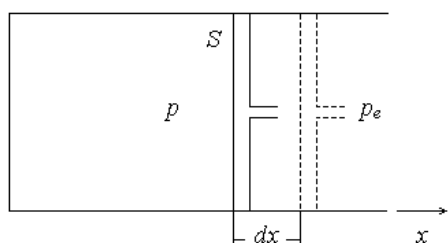


Рис. 11.2.

Величина  $\delta A$  не является полным дифференциалом какой-либо функции состояния (в отличие от изменения внутренней энергии  $dU$ ). Поэтому для нее используются специальные обозначения, отличающие ее от полных дифференциалов. Действительно, интеграл (11.9) зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное. Рассмотрим в качестве примера показанные на  $(p, V)$ -диаграмме рис. 11.2 процессы перехода из точки 1 в точку 2.

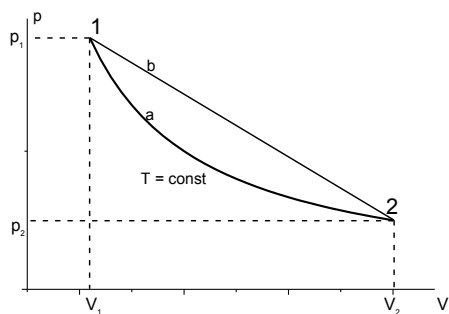


Рис. 11.3

Здесь из точки 1 в точку 2 на рис. 11.3 совершен переход двумя разными путями – изотермическим расширением (путь a) и в процессе, в котором давление линейно падает с объемом (путь b). Очевидно, что произведенная при этом системой работа также отличается – она определяется интегралом в выражении (11.9), и различие следует из различия площадей под двумя кривыми.

Произведенную работу просто вычислить для идеального газа, используя его уравнение состояния. В частности, в изотермическом процессе ( $T = const$ ) работа при переходе из точки 1 в точку 2 (см. рис. 11.3) есть

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} dV / V = \nu RT \cdot \ln(V_2 / V_1) . \quad (11.10)$$

### 11.5. Теплота, первое начало термодинамики

Энергия, передаваемая системе при тепловом контакте (или отнимаемая от нее), называется теплотой. Молекулярную природу этого процесса легко понять, обратившись к результатам п. 1.3. Пусть у нас имеется сосуд с подвижным поршнем, разделяющим два разных газа, массы молекул которых  $m_1$  и  $m_2$ . Тогда мы получили, что в равновесии

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{v_1^2} = 3 \frac{M \overline{V^2}}{2} = \frac{1}{2} m_2 \overline{v_2^2}, \quad (11.11)$$

то есть, средние энергии молекул обоих типов равны между собой (и равны  $3/2kT$  для одноатомного газа). Если для одного из газов средняя кинетическая энергия больше (температура больше), будет происходить нагрев более холодного газа – до достижения равновесия.

Количество теплоты считается положительным, если система ее получает, и отрицательным, если она ее отдает. Теплоту будем обозначать как  $Q$ . Как мы сейчас увидим, теплота, как и работа, тоже не является функцией состояния.

Полученная или отданная телом теплота измеряется с помощью специальных приборов, называемых калориметрами. Устройство и принцип действия калориметров могут быть разными. Их типы определяются характером изучаемого процесса перехода теплоты, областью температур, количеством измеряемой теплоты, требуемой точностью. Могут использоваться изменение при передаче тепла температуры рабочего тела калориметра, измерение количества рабочего тела, перешедшего в другое агрегатное состояние (так называемые изотермические калориметры, обычно рабочим телом в них служит лед), а также и другие физические принципы. В технике количество теплоты измеряется в джоулях или в калориях. Калория – внесистемная единица, она равна количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 грамма воды на один градус Цельсия,  $1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}$ .

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

$$U_2 - U_1 = Q - A \quad (11.12)$$

или



$$Q = U_2 - U_1 + A$$

Из этого выражения видно, что теплота, как и работа, функцией состояния не является, а зависит от процесса перехода из состояния 1 в состояние 2. Действительно, для любого перехода разность внутренних энергий  $U_2 - U_1$  одна и та же, поэтому полученная (или переданная) теплота  $Q$  в зависимости от процесса изменяется так же, как и работа  $A$ . Тогда дифференциально малое изменение  $Q$  необходимо обозначать как  $\delta Q$ . В дифференциальной форме равенство (11.12) выглядит как

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

Или

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

Если работа совершается самой системой, то тогда, с учетом (11.7),

$$dU = \delta Q - pdV$$

или

$$\delta Q = dU + pdV \tag{11.13}$$

Если в систему включить и окружающую среду, то энергия такой полной системы остается постоянной: одни части полной системы отдают теплоту, другие получают ее; одна часть системы совершает положительную работу над другой, последняя же, наоборот, совершает отрицательную работу. Полная система является изолированной (замкнутой) системой, она не совершает работу, не получает теплоту.

Уравнения (11.12) - (11.14) имеют место для равновесных и неравновесных процессов.

Система, заключенная в непроводящую тепло оболочку, называется адиабатически изолированной. В этом случае подвод и отвод теплоты отсутствуют, и процесс называется адиабатическим, для него  $\delta Q = 0$ . Тогда

$$U_2 - U_1 = -A.$$

## 11.6. Теплоемкость процесса

Ранее в п. 5.4 мы ввели понятие теплоемкости  $c_V$  при постоянном объеме (см. (5.6)) как отношение величины изменения энергии системы к изменению ее температуры. Внутренняя энергия  $U$  в отсутствие внешних полей может зависеть и от температуры, и от объема, и от давления. Один из этих трех параметров исключается однако из уравнения состояния. Если рассматривать внутреннюю энергию как функцию температуры и объема, тогда  $c_V$  представляется в виде:

$$c_V = \left( \frac{\partial U(T, V)}{\partial T} \right)_V \tag{11.14}$$

При постоянном объеме работа не совершается, поэтому внутренняя энергия меняется только за счет притока (оттока) теплоты. Более общее определение теплоемкости – отношение величины полученной системой теплоты  $\delta Q$  к изменению ее температуры  $dT$ . Рассмотрим процесс, в котором объем может изменяться. Величину

$$c = \delta Q / dT \quad (11.15)$$

называют теплоемкостью системы для случая произвольного процесса изменения термодинамических параметров системы. Теплоемкость определяет количество теплоты, необходимое для изменения температуры на 1 К. Когда масса тела равна единице (один грамм или один килограмм – в зависимости от системы измерений), теплоемкость называют удельной. Чаще используют молярную теплоемкость – это теплоемкость одного моля. В частности, молярная теплоемкость при постоянном объеме для одноатомного идеального газа  $c_V = (3/2)R$ .

Так как величина  $\delta Q$  зависит от процесса, то одна и та же система в зависимости от происходящего в ней процесса обладает различными теплоемкостями. В первом начале термодинамики (11.13) будем рассматривать внутреннюю энергию как функцию температуры и объема, с учетом (11.8) тогда имеем

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

Или, с учетом (11.14), имеем

$$\delta Q = c_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (11.16)$$

В результате

$$c = c_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}, \quad (11.17)$$

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

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

$$c_p = c_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (11.18)$$

Для идеального газа согласно (11.6) внутренняя энергия не зависит от объема и является функцией только температуры, т. е.  $(\partial U / \partial V)_T = 0$ . Т.к.  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$  (для одного моля), то тогда получаем

$$c_p - c_v = R. \quad (11.19)$$

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

Отметим, что, согласно определению понятия "более высокая температура", принимается, что теплоемкость при постоянном объеме положительна,  $c_v > 0$ . Теплоемкость  $c_v$  можно найти опытным путем или вычислить методами статистической физики (зависимость  $c_v$  от объема можно установить и в рамках термодинамики, если известно термическое уравнение состояния). То же самое относится к теплоемкости  $c_p$ .

Формально можно говорить и о теплоемкости для изотермического процесса,  $c_T = \pm \infty$ , а также для адиабатического процесса  $c_{ad} = 0$ .

Так как для идеального газа  $(\partial U / \partial V)_T = 0$ , то из формулы (11.16) следует, что его теплоемкость  $c_v$  также не зависит от объема.

Для идеального газа рассмотрим также адиабатический процесс. Для одного моля идеального газа первое начало термодинамики принимает вид

$$\delta Q = c_v dT + pdV. \quad (11.20)$$

Так как  $\delta Q = 0$ , то

$$c_v dT + pdV = 0. \quad (11.21)$$

Из уравнения состояния идеального газа  $T = pV/R$  (для одного моля) следует, что  $dT = (pdV + Vdp) / R$ . Тогда последнее уравнение выглядит как

$$c_v pdV + c_v Vdp + RpdV = 0.$$

Используя соотношение Майера (11.19) и введя для отношения теплоемкостей величину  $\gamma = c_p/c_v$ , получаем

$$\gamma pdV + Vdp = 0.$$

или

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

Решение этого уравнения есть

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (11.22)$$

Это есть уравнение адиабатического процесса в идеальном газе (уравнение Пуассона). Величина  $\gamma$  называется показателем адиабаты. Из материала п. 4.5 следует, что для одноатомного идеального газа,  $\gamma = 5/3$ , для двухатомного  $\gamma = 7/5$ .

Кривые (11.22) на  $(p, V)$ -диаграмме называются адиабатами. Для газов  $\gamma > 1$ . Поэтому на  $(p, V)$ -диаграмме адиабаты падают круче изотерм.

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

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (11.23)$$

При адиабатическом расширении газа ( $dV > 0$ ) его давление и температура падают ( $dp < 0$ ,  $dT < 0$ ); при сжатии, наоборот, растут.

Процесс называется политропическим, если он происходит при постоянной теплоемкости. Частными случаями политропического процесса являются изохорический ( $c = c_V$ ), изобарический ( $c = c_p$ ), изотермический ( $c = \infty$ ) и адиабатический ( $c = 0$ ) процессы. Понятие политропического процесса вводится с целью формального обобщения этих разных случаев.

Молярную теплоемкость политропического процесса обозначим  $c$ . Тогда для одного моля  $\delta Q = cdT$  и из первого начала термодинамики в дифференциальной форме (11.14) имеем:

$$cdT = c_V dT + pdV$$

Будем опять рассматривать идеальный газ. Для одного моля здесь  $T = pV/R$ , и тогда получим

$$(c_V - c)(pdV + Vdp) \frac{1}{R} + pdV = 0$$

Используя соотношение Майера (11.19), отсюда получим

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

или

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

Если ввести обозначение  $(c_p - c) / (c_V - c) = n$ , то уравнение процесса примет вид

$$npdV + Vdp = 0.$$

Его решение

$$pV^n = \text{const.} \tag{11.24}$$

Величина  $n$  называется показателем политропы.

Ниже в таблице перечислены разные конкретные встречавшиеся нам выше процессы в идеальном газе с указанием соответствующих им значений  $n$ .

$n = 0$	$p = \text{const}$	$c = c_p$	изобара
$n = 1$	$pV = \text{const}$	$c = \infty$	изотерма
$n = \gamma$	$pV^\gamma = \text{const}$	$c = 0$	адиабата
$n = \infty$	$V = \text{const}$	$c = c_V$	изохора

## 11.7. Скорость звука в газе

Распространение звука в среде происходит благодаря волнам сжатия/разрежения. Из курса механики известно (см. также приложение к данной главе), что скорость звука в среде равна

$$v_{зв} = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_x} \quad (11.25)$$

где  $\rho$  - плотность среды, а значок «x» обозначает тип процесса. Опыт показывает, что распространение звука хорошо описывается в адиабатическом приближении – то есть когда считается, что участки сжатия/разрежения не успевают обмениваться теплом с окружающей средой. Так как для идеального газа  $\rho = mN/V$ , где  $m$  – масса молекул, то для адиабатического процесса из (11.22) следует, что  $p = const \rho^\gamma$ . Тогда

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

и из (11.25) имеем

$$v_{зв} = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}} \quad (11.26)$$

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

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

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

(оценка для одноатомного газа).

## 11.8. Приложение: вывод формулы для скорости звука

Формула (11.25) следует из уравнений классической механики. Звуковая волна в среде представляет собой чередование областей сжатия и разрежения. Пусть плоская звуковая волна распространяется вдоль оси  $x$  со скоростью  $v_{зв}$ . Рассмотрим малый элемент объема толщиной  $dx$  и поперечной площадью  $S$ . За счет изменения плотности  $\rho$  среды в результате сжатия/разрежения на величину  $\Delta\rho$  у этого элемента объема появляется дополнительный импульс

$$\Delta P = \Delta \rho S \Delta x v_{36} \quad (11.27)$$

С другой стороны, изменение импульса по второму закону Ньютона есть

$$\Delta P = \Delta t \langle \Delta F(t) \rangle ,$$

где  $\Delta t$  есть время прохождения звуковой волны через слой, а  $\langle \Delta F(t) \rangle$  – среднее значение по времени силы, действующей при прохождении волны на данный элемент объема со стороны остальных слоев;  $\langle \Delta F(t) \rangle$  связано с изменением давления  $\Delta p$  соотношением  $\langle \Delta F(t) \rangle = \Delta p S$ . С использованием также соотношения  $\Delta x = v_{36} \Delta t$ , для изменения импульса тогда имеем

$$\Delta P = \frac{\Delta x}{v_{36}} \langle \Delta F(t) \rangle = \frac{\Delta x}{v_{36}} \Delta p S .$$

Теперь приравниваем данное выражение к (11.27):

$$\frac{\Delta x}{v_{36}} \Delta p S = \Delta \rho S \Delta x v_{36} .$$

Сокращаем здесь одинаковые множители слева и справа. Возмущения  $\Delta \rho$  и  $\Delta p$  в звуковых волнах очень малы. Тогда при устремлении их к нулю получаем (11.25).

## Глава 12. Преобразование теплоты в работу

### 12.1. Тепловая машина, цикл Карно

Тепловой машиной называется устройство, позволяющее производить работу за счет потребляемого тепла. Работа может совершаться в результате расширения рабочего тела (обычно газа) в сосуде с подвижным поршнем типа показанного на рис. 11.1 или на рис. 11.2. Согласно (11.10), при изотермическом расширении газа от объема  $V_1$  до объема  $V_2$  совершается работа  $\nu RT \cdot \ln(V_2/V_1)$ . Для воспроизведения рабочего процесса за расширением должно последовать сжатие до прежнего объема. То есть машина должна быть циклической.

Сжатие можно совершить, только затратив некоторую работу. Чтобы суммарная работа была положительной, сжатие надо проводить при более низкой температуре. Поэтому тепловая машина должна иметь как минимум два находящихся при разных температурах тепловых резервуара (рис. 12.1). Их будем называть нагревателем и охладителем. От нагревателя рабочее тело получает при расширении положительное количество теплоты  $Q_1$ , а часть этой теплоты  $Q_2 < 0$  при сжатии отдает охладителю.

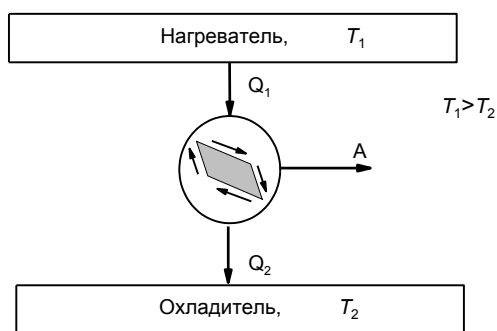


Рис. 12.1. Схематическое изображение тепловой машины. Четырехугольником показана  $p$ - $V$  диаграмма процесса (ср. рис. 12.2)

Рассмотрим тепловую машину, использующую один нагреватель и один охладитель, находящиеся оба при постоянных температурах. Обратимый цикл работы такой машины называется циклом Карно, он состоит из двух изотермических и двух адиабатических равновесных процессов. Пусть температуры нагревателя и холодильника соответственно  $T_1$  и  $T_2$ . В качестве рабочего тела будем рассматривать идеальный газ.

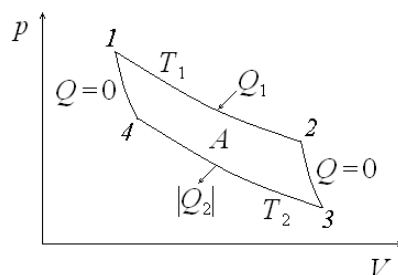


Рис. 12.2

Сначала рабочее тело машины приводится в равновесие при тепловом контакте с нагревателем, чему на  $(p, V)$ -диаграмме рис. 12.2 соответствует точка 1. Затем, медленно уменьшая внешнее давление — чтобы система находилась все время в равновесии, газ

заставляют расширяться по изотерме 1–2. При этом от нагревателя рабочее тело получает положительное количество теплоты  $Q_1$  и совершает работу  $A_{12}$  ( $A_{12} > 0$ ) против удерживающей поршень силы. В точке 2 тепловой контакт с нагревателем прерывается, рабочее тело адиабатически изолируется, и дальше происходит равновесное расширение газа по адиабате 2–3 с совершением также положительной работы  $A_{23}$ . При этом температура его падает до температуры охладителя  $T_2$ . В точке 3 устанавливается тепловой контакт с охладителем. Затем так же медленно (то есть равновесно) сжимают газ по изотерме 3–4. От рабочего тела охладителем отнимается теплота  $|Q_2|$  («подводится» отрицательное количество теплоты  $Q_2 = -|Q_2|$ ), за счет этого газ производит отрицательную работу  $A_{34}$ . Процесс продолжается до точки 4, которая лежит на адиабате 4–1. В этой точке тепловой контакт с охладителем прерывается. Далее сжатие происходит по адиабате 4–1, совершается отрицательная работа  $A_{41}$ , температура газа повышается до температуры нагревателя  $T_1$ . На этом цикл завершается. Так как в точке 1 внутренняя энергия до совершения цикла и после него одна и та же, из первого закона термодинамики (11.12) следует, что суммарная работа за цикл равна

$$A = Q_1 + Q_2.$$

Поскольку внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, то на изотермах все подводимая к рабочему телу теплота идет на совершение работы. Для изотермического процесса согласно (11.10)

$$Q_1 = A_{12} = \nu RT_1 \cdot \ln(V_2/V_1) > 0. \quad (12.1)$$

Аналогично

$$Q_2 = A_{34} = \nu RT_2 \cdot \ln(V_4/V_3) < 0. \quad (12.2)$$

Уравнение адиабаты идеального газа согласно (11.23) можно записать в виде

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

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

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}.$$

Если поделить первое из этих равенств на второе, получим, что  $V_2/V_1 = V_3/V_4$ . Отсюда следует, что (12.2) можно переписать в виде

$$Q_2 = -\nu RT_2 \cdot \ln(V_2/V_1). \quad (12.3)$$

Коэффициент полезного действия (сокращенно КПД) тепловой машины определяется как отношение совершенной работы  $A$  к полученному от нагревателя количеству теплоты  $Q_1$ :

$$\eta = A/Q_1 = 1 + Q_2/Q_1 = 1 - |Q_2|/Q_1 \quad (12.4)$$



Из (12.1) и (12.3) получаем, что КПД рассматриваемого цикла Карно равен

$$\eta = 1 - T_2/T_1 < 1. \quad (12.5)$$

Отметим, что из (12.1) и (12.3) можно получить соотношение

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0. \quad (12.6)$$

В дальнейшем мы докажем, что формула (12.6) справедлива и для случая произвольного рабочего тела (не только для идеального газа). Природа рабочего тела оказывается не важной, главное – чтобы процесс был обратимым.

## 12.2. Цикл Отто для двигателя внутреннего сгорания

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

Поршень в цилиндре двигателя совершает поступательно-возвратное движение по закону, близкому к гармоническому – см. рис. 12.3, по этому же закону изменяется и рабочий объем. В верхней мертвой точке объем минимален, в нижней он максимален. Реальную зависимость рабочего объема цилиндра от времени можно аппроксимировать пилообразной зависимостью, как это показано на рис. 12.3, с постоянными объемами вблизи мертвых точек – то есть вблизи них процесс можно считать изохорным. Процессы сжатия по пути 1-2 и расширения по пути 3-4 (см. рис. 12.3) происходят очень быстро, поэтому можно считать, что газ в цилиндре не успевает обмениваться теплом с окружением, и эти два процесса можно считать адиабатическими.

Циклический процесс, состоящий из двух адиабат и двух изохор, – см. рис. 12.4 – называется циклом Отто. В двигателе внутреннего сгорания циклический процесс включает также еще две изобары при атмосферном давлении: при осуществлении впуска воздушно-топливной смеси по пути 0-1 и при выпуске отработанного газа по пути 1-0. Таким образом, рассматриваемый двигатель по движению поршня является четырехтактным – такты впуска, сжатия, расширения и выпуска.

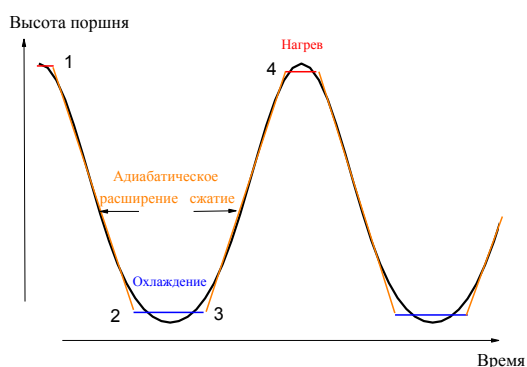


Рис. 12.3

На рис. 12.4 показана  $p$ - $V$  диаграмма цикла Отто. В точке 1 поршень находится вблизи нижней мертвой точки, в цилиндр при этом уже впущена воздушно-топливная смесь. Затем происходит адиабатическое сжатие этой смеси по пути 1-2. При движении поршня по пути 2-3 он находится вблизи верхней мертвой точки, здесь смесь поджигается, давление и температура резко возрастают. Нагретый газ в цилиндре расширяется при ходе поршня по пути 3-4. На участке 4-1 из-за максимальности объема системы происходит наиболее эффективное охлаждение газа путем контакта цилиндра с омывающей его охлаждающей жидкостью.

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

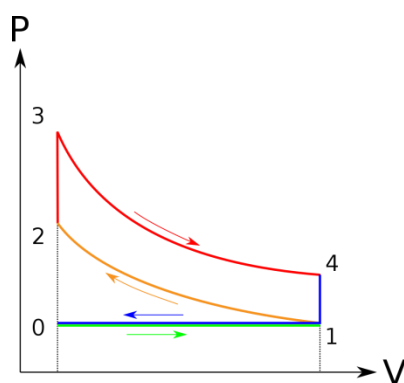


Рис. 12.4.

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

$$Q_1 = \nu C_V (T_3 - T_2).$$

На изохорном участке 4-1 тепло отводится:

$$|Q_2| = \nu C_V (T_4 - T_1).$$

Тогда КПД

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4/T_1 - 1}{T_3/T_2 - 1} \frac{T_1}{T_2} \quad (12.7)$$

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

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

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad (12.8)$$

из которого сразу получаем, что

$$T_1/T_2 = 1/\varepsilon^{\gamma-1}, \quad (12.9)$$

Где

$$\varepsilon = V_1 / V_2 \quad (12.10)$$

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

$$T_4 V_4^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1}$$

Откуда, из сравнения с (12.8), с учетом  $V_1 = V_4$ ,  $V_2 = V_3$ , следует, что

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

Тогда для КПД (12.7) окончательно получаем:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}} \quad (12.11)$$

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

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

### 12.3. Обратный цикл: холодильная машина, тепловой насос

Если тепловую машину заставить работать в обратном цикле, когда при контакте с резервуаром более высокой температуры происходит сжатие, а при контакте с резервуаром более низкой температуры – расширение (см. рис. 12.5), то тогда работа является отрицательной. То есть работа производится не машиной, а, наоборот, над машиной. При этом из резервуара низкой температуры тепло извлекается, а резервуару высокой температуры тепло передается.

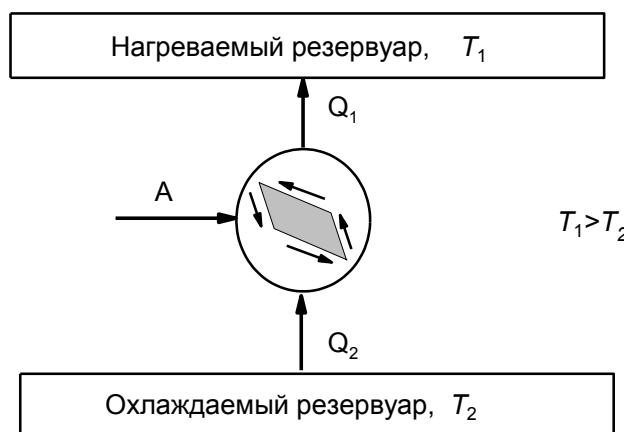


Рис. 12.5

В зависимости от того, что является целью процесса – охлаждение или нагревание соответствующих резервуаров – такие машины подразделяются соответственно на холодильные машины (холодильники, морозильные камеры, рефрижераторы) и на тепловые насосы. Может быть и смешанный тип, когда целью является как охлаждение, так и нагревание, – таковыми являются кондиционеры воздуха с функцией теплового насоса для его нагрева.

Эффективность холодильной машины характеризуется холодильным эффектом (коэффициентом)  $K$ , являющимся отношением отнятой от холодильника теплоты  $Q_2$  к затраченной на это отрицательной работе ( $-A$ ):

$$K = Q_2/(-A). \quad (12.12)$$

Из первого закона термодинамики опять следует, что

$$A = Q_2 + Q_1,$$

Так как для обратимо работающей машины применимо соотношение (12.6):

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

то для холодильного коэффициента легко получить, что

$$K = -\frac{Q_2}{A} = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} = -\frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} + 1} = \frac{T_0}{T_1 - T_2} \quad (12.13)$$

Из сравнения с (12.5) видно важное различие между мерой эффективности прямого и обратного циклов. Максимальный КПД тепловой машины зависит от диапазона температур, но всегда  $0 \leq \eta \leq 1$ . Для холодильного коэффициента ограничения сверху отсутствуют ( $0 \leq K < \infty$ ). Значительные коэффициенты достигаются при охлаждении на малое число градусов (при этом прямая машина работает с малым КПД).

Целью теплового насоса является нагревание полезного пространства (обычно помещения). При этом охлаждается внешний объект – например, грунт вокруг дома, близлежащий водоем. Этот объект должен быть значительным по массе для обеспечения эффективного оттока тепла. Отношение произведенного тепла ( $-Q_1$ ) к затраченной работе ( $-A$ ) есть коэффициент  $K_1$ :

$$K_1 = \frac{Q_1}{A} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad (12.14)$$

(ср. с (12.13)). На практике величина  $K_1$  лежит обычно в диапазоне от 2,5 до 5. Это означает, что, например, на 1 кВт затраченной энергии (электрической) тепловой насос производит от 2,5 до 5 кВт тепловой энергии.

## Глава 13. Второе начало термодинамики, энтропия.

### 13.1. Формулировки второго начала

Второе начало термодинамики, так же как и первое, получено эмпирически. Его основоположником считается французский инженер и физик С. Карно (1824). Современную его формулировку независимо друг от друга дали немецкий физик Р. Клаузиус и шотландский физик В. Томсон (1850–1851). Согласно Томсону, «невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара». Согласно Клаузиусу «теплота не может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому».

Обе эти формулировки второго начала эквивалентны.

Докажем, что из формулировки Томсона следует формулировка Клаузиуса.

Пусть невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара, и при этом пусть теплота может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому (доказательство от противного). Тогда берется простейшая тепловая машина, проводится круговой процесс, в результате которого машина отнимает от нагревателя теплоту  $Q_1$ , передает охладителю теплоту  $|Q_2|$ , а за счет разницы совершает работу  $A = Q_1 - |Q_2|$ . Затем теплота  $|Q_2|$  возвращается от охладителя нагревателю (мы предположили, что это возможно). Состояние охладителя, таким образом, не изменяется. Единственным результатом данного кругового процесса является производство работы  $A$  за счет эквивалентного ей количества теплоты  $Q_1 - |Q_2|$ , отнятого от нагревателя. Но это есть нарушение исходного условия.

И, наоборот, из формулировки Клаузиуса следует формулировка Томсона.

Действительно, пусть теплота не может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому, но при этом возможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара (опять от противного). Пусть в таком круговом процессе отнимается теплота  $Q$  от некоего резервуара  $R_1$ , за счет нее совершается механическая работа  $A$  – см. рис. 13.1. С помощью этой работы можно заставить другую тепловую машину работать в обратном направлении – отнимать тепло от некоего другого менее нагретого резервуара  $R_2$  и передавать его более нагретому резервуару  $R_1$  ( $T_1 > T_2$ ). В результате тепло перейдет от менее нагретого тела к более нагретому, причем в отсутствие других изменений. Но это есть тоже нарушение исходного условия.

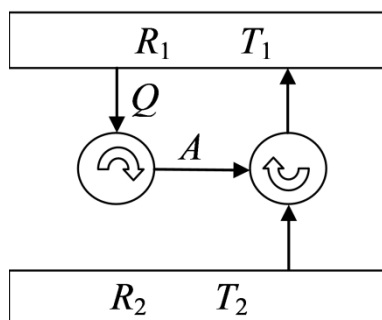


Рис. 13.1

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

Из формулировки Томсона следует принцип невозможности создания вечного двигателя второго рода. Речь идет о тепловой машине, единственным результатом циклической работы которой является превращение в работу всей теплоты, заимствованной от одного теплового резервуара (КПД такой машины был бы равен единице). Возможность ее построения не отрицается первым началом термодинамики. По своему практическому значению она почти не уступала бы вечному двигателю первого рода, так как с ее помощью можно было бы производить работу за счет практически неисчерпаемых запасов внутренней энергии, содержащейся в водах морей и океанов, в воздушной атмосфере, в недрах Земли.

### 13.2. Теорема Карно

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

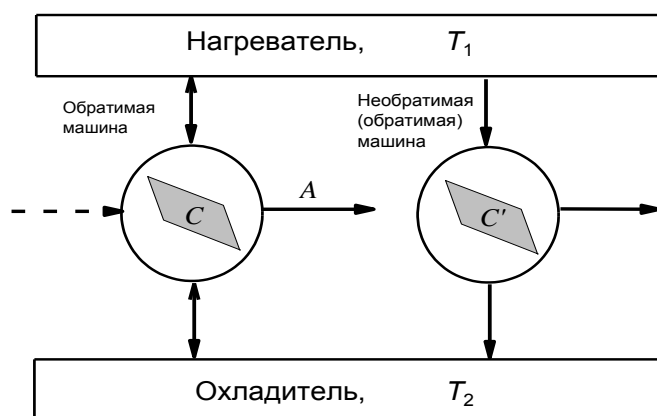


Рис. 13.2

Для доказательства необходимо рассмотреть две машины  $C$  и  $C'$ , работающие по циклу Карно между двумя тепловыми резервуарами, 1 (нагреватель) и 2 (охладитель), с температурами  $T_1$  и  $T_2$  (рис. 13.2). Рабочее тело в каждой из машин может быть произвольным (например, это реальный газ). Но первая из них обратимая, а вторая машина может быть как обратимой, так и необратимой. Первая машина  $C$  берет от нагревателя количество теплоты  $Q_1$ , охладителю передает количество теплоты  $|Q_2|$  ( $Q_2 < 0$ ). В результате в цикле  $C$  совершается работа

$$A = Q_1 + Q_2.$$

Вторая машина берет от нагревателя количество теплоты  $Q_1'$ , охладителю передает количество теплоты  $|Q_2'|$ , причем без ограничения общности можно считать, что  $Q_2' = Q_2$ ,

т. е. обе машины отдают одинаковое количество теплоты (этого можно добиться путем надлежащего масштабирования машин). Тогда в цикле  $C'$  совершается работа

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

Рассмотрим теперь процесс, в котором машина  $C$  работает в обратном направлении (как холодильная машина); машина же  $C'$  – по-прежнему в прямом. В результате этого процесса из второго резервуара все полученное при прямом прохождении цикла  $C'$  тепло будет в обратном цикле  $C$  извлечено из-за обратимости машины в том же количестве, и состояние второго резервуара в результате не изменяется. Но при этом будет совершена работа

$$A' - A = Q_1' - Q_1.$$

Эта работа должна быть отрицательной, положительная работа запрещена вторым началом термодинамики (нельзя в круговом процессе получить работу, полностью превращая в нее теплоту, забираемую от теплового резервуара, без изменений в других телах). Тогда получаем, что  $Q_1' \leq Q_1$ . Так как КПД двух машин есть согласно (12.1) есть

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}, \quad \eta' = 1 - \frac{|Q_2'|}{Q_1'}, \quad (13.1)$$

а  $Q_2' = Q_2$ , то отсюда сразу следует, что

$$\eta' \leq \eta. \quad (13.2)$$

Знак равенства для КПД двух машин относится к случаю, когда цикл  $C'$  также обратимый. В самом деле, обращением тогда цикла  $C'$  аналогично доказывается, что  $\eta' \geq \eta$ . Получается, что для обратимого цикла  $C'$  должны одновременно выполняться соотношения  $\eta' \leq \eta$  и  $\eta' \geq \eta$ . Это означает их равенство. Таким образом, получается, во-первых, что КПД работающей по циклу Карно обратимой машины не зависит от природы рабочего вещества и ее конкретного устройства. Во-вторых, КПД работающей по циклу Карно необратимой тепловой машины, имеющей те же самые тепловые резервуары, меньше КПД обратимой машины. Что и доказывает теорему Карно. (Иногда ее называют принципом Карно).

Так как природа вещества в теореме Карно нигде не фигурирует, им может быть и идеальный газ. Пусть он является рабочим телом обратимой машины слева. Тогда из  $\eta' \leq \eta$  и соотношения (13.5) получаем:

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

Отсюда получаем неравенство

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} \leq 0, \quad (13.3)$$

причем равенство справедливо только для обратимого процесса – ср. (12.6).

### 13.3. Термодинамическая температура

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

Проблемы возникают и при использовании других термометров. Например, термометры, работающие на основе теплового расширения (ртутные, спиртовые, водяные и т.д.), также вносят неустранимую погрешность из-за эффектов нелинейности при расширении рабочего тела. Допустим, мы откалибровали показания жидкостного термометра (длину столбика жидкости) при температурах таяния льда ( $0^{\circ}\text{C}$ ) и кипения воды ( $100^{\circ}\text{C}$ ) – см. рис. 13.3. Точный вид нелинейной зависимости температуры от длины столбика априори неизвестен. Тогда какой температуре будет соответствовать, скажем, среднее значение длины столбика между этими двумя калиброванными значениями? Можно лишь полагать, что в рамках линейной аппроксимации (см. рис. 13.3) эта температура близка к  $50^{\circ}\text{C}$ . Но из-за эффектов нелинейности в тепловом расширении температура не будет в точности равна этой величине. Такая погрешность измерения является систематической (не имеющей случайного характера).

Эффекты нелинейности явно себя проявляют при замене в жидкостном термометре, например, ртути на спирт или на воду. Использование линейной аппроксимации совершенно точно здесь даст разные результаты (хотя, для многих практических применений эта разница и не будет столь значительна).

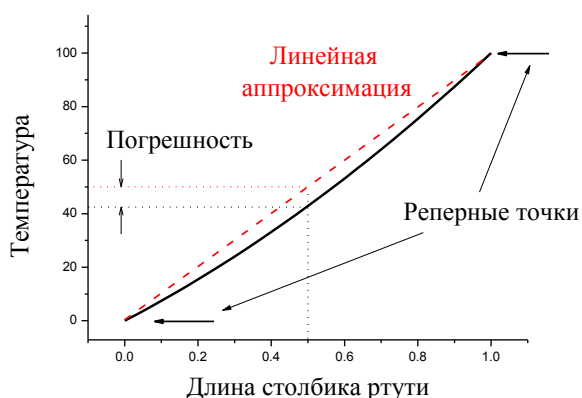


Рис. 13.3.

Возникает тогда вопрос, а возможно ли вообще корректное измерение температуры.

Положительный ответ на этот вопрос даёт использование принципа Карно и обратимой тепловой машины, работающей по циклу Карно. Рассмотрим такую машину,



нагревателем для которой служит кипящая при атмосферном давлении вода, а охладителем – плавящийся лед – см. рис. 13.4. Измерим количества получаемого от нагревателя  $Q_{\text{кип}}$  и отдаваемого охладителю  $|Q_{\text{пл}}|$  тепла. Назовем термодинамическими температурами кипения воды и плавления льда величины  $\theta_{\text{кип}}$  и  $\theta_{\text{пл}}$  соответственно, определяемые с помощью двух соотношений:

$$\frac{\theta_{\text{кип}}}{\theta_{\text{пл}}} = \frac{Q_{\text{кип}}}{|Q_{\text{пл}}|}, \quad \theta_{\text{кип}} - \theta_{\text{пл}} = 100 \text{ К.} \quad (13.4)$$

Такое определение термодинамических температур согласно принципу Карно не зависит от типа используемого рабочего тела обратимой тепловой машины. Из этих двух уравнений можно найти обе величины  $\theta_{\text{кип}}$  и  $\theta_{\text{пл}}$ . Таких измерений прямо никогда не делалось, но из косвенных данных было получено, что  $\theta_{\text{кип}} = 373,15 \text{ К}$ ,  $\theta_{\text{пл}} = 273,15 \text{ К}$ .

Тогда термодинамическую температуру  $\theta$  любого тела можно определить с помощью данной тепловой машины, устроив цикл между этим телом и плавящимся льдом по соотношению

$$\theta = \frac{Q}{|Q_{\text{пл}}|} \theta_{\text{пл}}, \quad (13.5)$$

где  $Q$  – количество полученного от этого тела тепла.

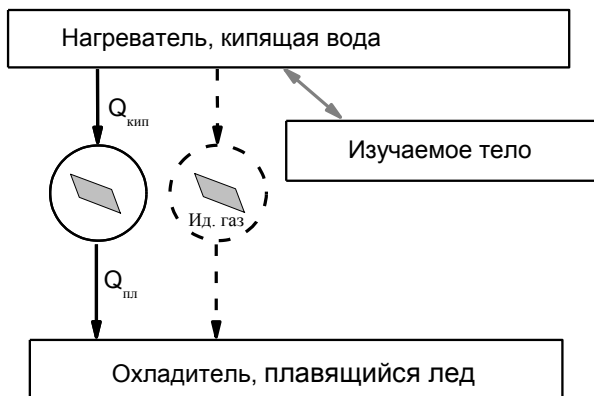


Рис. 13.4.

Пусть теперь имеется еще одна обратимая машина, рабочим телом которой является идеальный газ – см. рис. 13.4. Для идеального газа в п. 1.5 была введена температура  $T$  посредством соотношения

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

(см. (1.20), газ одноатомный). С другой стороны, из принципа Карно следует, что КПД обеих машин одинаков. Тогда вместо (13.5) имеем

$$T = \frac{Q}{|Q_{\text{пл}}|} T_{\text{пл}},$$

где теплоты те же самые, что и в (13.5). Сравнение этого выражения с (13.5) показывает, что  $\theta$  и  $T$  пропорциональны друг другу. Коэффициент пропорциональности можно в принципе выбрать любым, тогда мы получим просто разные шкалы температур. Если принять шкалу, в которой  $\theta_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}$  (тогда и разность  $T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}$  будет равна 100 К), то этот коэффициент оказывается равным единице, и тогда  $\theta = T$ .

Таким образом, использование принципа Карно показывает, во-первых, теоретическую возможность существования «абсолютного» термометра, не связанного с какими-либо конкретными свойствами рабочего тела, и, соответственно, возможность точной калибровки любого реального термометра. Во-вторых, абсолютная термодинамическая температура (13.5) оказывается совпадающей с температурой, определяемой через среднюю кинетическую энергию молекул идеального газа.

В реальности для измерения термодинамической температуры и калибровки реальных термометров тепловую машину не используют – из-за громоздкости процедуры и недостаточной точности измерений. Используются другие методы, которые также основаны на втором начале термодинамики; о некоторых способах измерения термодинамической температуры пойдет речь в дальнейшем.

Точки кипения воды и плавления льда зависят от величины реального атмосферного давления, что приводит к некоторым погрешностям определения их температур. С большей точностью измеряется температура так называемой тройной точки, в которой существует равновесие между водой, льдом и водяным паром (см. подробнее ниже, в п. 18.8). Эта температура согласно принятому Генеральной конференцией по мерам и весам соглашению, с 2019 года считается равной 273,1575 К (0,0075 °С). Поэтому вместо  $T_{\text{пл}}$  лучше использовать именно эту температуру, подразумевая, что охладителем является равновесная трехфазная система вода-лед-пар.

### 13.4. Теорема о приведенных теплотах. Неравенство Клаузиуса

Соотношение (12.6) перепишем как

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

Отношение теплоты к температуре называется приведенной теплотой. Данная формула является частным случаем сформулированной Клаузиусом «теоремы о приведенных теплотах». Эта теорема формулируется для произвольного циклического процесса, в котором система может обмениваться теплом не с двумя, а с несколькими тепловыми резервуарами. Теорема гласит, что для любого обратимого циклического процесса, в котором система получает теплоты  $Q_i$  от набора тепловых резервуаров  $R_i$  с температурами  $T_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), должно выполняться условие

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0. \quad (13.6)$$

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

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (13.7)$$

Любой процесс можно изобразить на  $pV$ -диаграмме – см. рис. 13.3 (температура в каждой точке процесса задается однозначно из уравнения состояния). Теорема легко доказывается, если рассматриваемый на  $pV$ -диаграмме цикл разбить на большое число  $n$  циклов Карно с малым шагом вдоль изотерм (рис. 13.5); каждый цикл Карно проходится отдельной тепловой машиной. При таком разбиении адиабаты проходятся дважды – в двух противоположных направлениях, и произведенные на совпадающих участках работы двух соседних машин взаимно «аннулируются». Тогда показанный на рис. 13.5 слева набор циклов эквивалентен одному показанному справа «пилообразному» циклу. Этот «пилообразный» цикл может как угодно точно быть приближен к нашему процессу. А так как для каждого из малых циклов справедливо равенство (13.5), то это доказывает справедливость формулы (13.6) для произвольного циклического процесса.

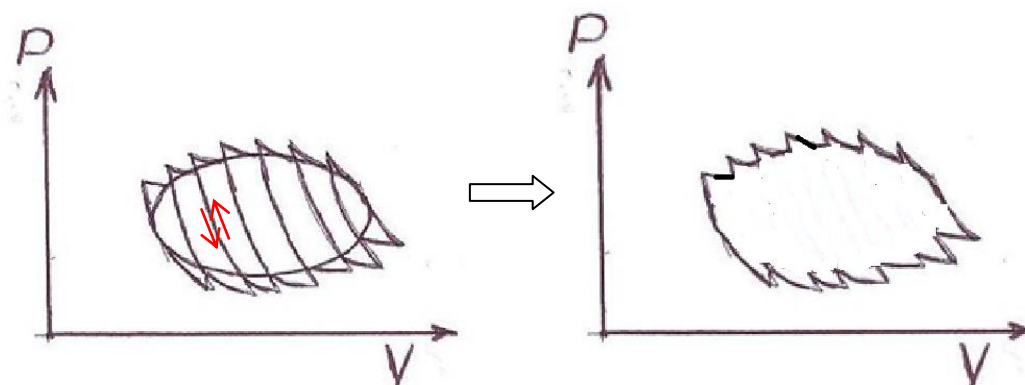


Рис. 13.5

Если циклический процесс не является обратимым, тогда для каждого из малых циклов вместо равенства (13.5) необходимо подставлять неравенство (13.3). Для такого процесса тогда имеем неравенство:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (13.8)$$

Или, в интегральном виде,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (13.9)$$

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

### 13.5. Энтропия

Из равенства (13.7) для обратимых циклических процессов следует, что для всякого обратимого процесса перехода между двумя произвольными состояниями значение интеграла  $\int \delta Q/T$  не зависит от пути, по которому происходит процесс. Действительно, пусть система может переходить из состояния 1 в состояние 2 различными способами, каждый из которых является обратимым процессом – см. изображение этого процесса на  $pV$ -диаграмме на рис. 13.6. Если взять из них два каких-нибудь процесса (обозначим их  $a$  и  $b$ ) и объединить их в один обратимый циклический процесс, то для него можно написать равенство

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

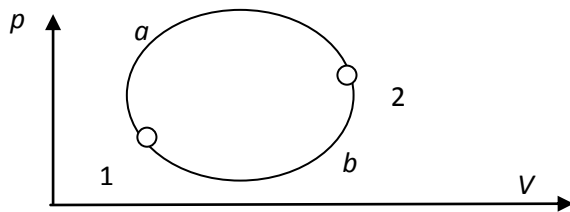


Рис. 13.6

Изменение направления интегрирования во втором слагаемом дает

$$\int_{1a2} \delta Q/T = \int_{1b2} \delta Q/T. \quad (13.10)$$

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

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (13.11)$$

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

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (13.12)$$

Приращение энтропии в отличие от  $\delta Q$  является полным дифференциалом.

Первое начало термодинамики тогда переписывается в виде

$$TdS = dU + pdV. \quad (13.13)$$

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

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

Для любого равновесного циклического процесса

$$\oint dS = 0. \quad (13.14)$$

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

### 13.6. Закон возрастания энтропии

При адиабатическом процессе энтропия в соответствии с уравнением (13.12) остается постоянной (этот процесс называется еще изоэнтропическим); при других обратимых процессах знак ее приращения совпадает со знаком  $Q$ .

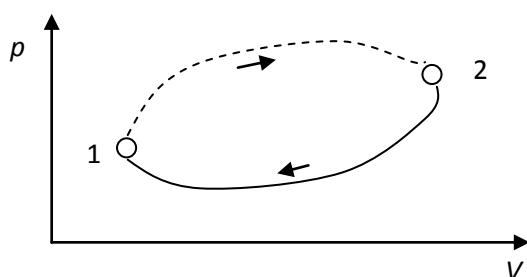


Рис. 13.7.

Из неравенства Клаузиуса (13.9) следует, что в необратимых процессах энтропия возрастает. Действительно, пусть система каким-либо образом (обратимым или необратимым) переходит из состояния 1 в состояние 2. Этот процесс показан на  $pV$ -диаграмме на рис. 13.7 прерывистой линией. Если вернуть ее любым обратимым путем в исходное состояние (пример такого процесса на рис. 13.7 показан сплошной линией), то для полного кругового процесса можно написать неравенство Клаузиуса (13.9) в виде:

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

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

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

получается неравенство

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \delta Q / T. \quad (13.15)$$

Это есть математическое выражение второго начала термодинамики с использованием понятия энтропии.

Для адиабатически изолированной системы  $\delta Q = 0$ , и из неравенства (13.15) следует:

$$S_2 \geq S_1. \quad (13.16)$$

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

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

Для процесса с бесконечно малыми изменениями параметров неравенство (13.15) принимает вид

$$dS \geq \delta Q / T. \quad (13.17)$$

Оба неравенства – в интегральной форме (13.15) и в дифференциальной форме (13.17) – являются математическим выражением второго начала термодинамики для любых процессов (обратимых и необратимых). Закон возрастания энтропии в дифференциальной форме имеет вид

$$dS \geq 0. \quad (13.18)$$

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

Первое начало термодинамики для обратимых и необратимых процессов с использованием энтропии для бесконечно малого процесса изменения параметров записывается в виде

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (13.19)$$

### 13.7. Энтропия и передача тепла

Пусть два тела с разными температурами  $T_1$  и  $T_2$  приводятся в тепловой контакт – см. рис. 13.8. Пусть оказалось так, что первое тело получило от второго небольшое положительное количество теплоты  $\delta Q$ , а от второго тела это количество теплоты соответственно убавилось. Так как  $\delta Q$  мало, можно считать, что температура обоих тел

изменилась незначительно. Процесс передачи тепла необратимый, энтропия должна возрасть. Общее для двух тел изменение энтропии есть

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

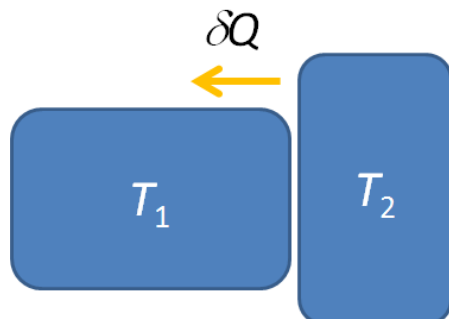


Рис. 13.8.

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

### 13.8. Энтропия идеального газа

Изменение энтропии согласно для идеального газа есть

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{vc_v dT + pdV}{T}. \quad (13.20)$$

Определим изменение энтропии в изотермическом процессе перехода из начального состояния с объемом  $V_1$  в конечное состояние с объемом  $V_2$  см. рис.13.9. Здесь изменения внутренней энергии не происходит, теплота от термостата с температурой  $T$  расходуется на работу газа. В результате, с учетом уравнения состояния  $p = \nu RT / V$ , имеем:

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} pdV / T = \nu R \cdot \ln (V_2 / V_1). \quad (13.21)$$

При увеличении объема ( $V_2 > V_1$ ) изменение энтропии  $S_2 - S_1 > 0$ . Отметим, что энтропия всего газа пропорциональна числу молей.

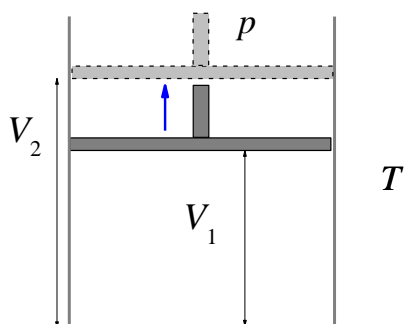


Рис. 13.9.

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

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

Тогда из (13.20):

$$dS = \nu c_v \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T} = \nu c_v \frac{dV}{V} + \nu c_v \frac{dp}{p} + \nu R \frac{dV}{V} =$$

$$\nu \left( c_p \frac{dV}{V} + c_v \frac{dp}{p} \right) = \nu c_v d \ln pV^\gamma$$

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

$$S(p, V) = \nu c_v \ln pV^\gamma + const = \nu c_v \ln \frac{pV^\gamma}{p_0 V_0^\gamma} + S(p_0, V_0). \quad (13.22)$$

Если объем термически изолирован, то энтропия содержащегося в нем газа при обратимых изменениях состояния должна оставаться постоянной. Тогда из выражения (13.22) следует полученное ранее уравнение (8.22) адиабатического процесса для идеального газа,  $pV^\gamma = const$ .

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

$$S(p, T) = \nu c_p \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{p}{p_0} + S(p_0, T_0) \quad (13.23)$$

Эта формула также может быть получена из общей формулы (13.22) путем замены  $pV = \nu RT$ , с учетом того, что  $(\gamma - 1)c_v = R$ .

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

$$S(V, T) = \nu c_v \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} + S(V_0, T_0) \quad (13.24)$$

### 13.9. Процесс Гей-Люссака. Смешение газов. Парадокс Гиббса

Рассмотрим процесс расширения в пустоту. Пусть сосуд с жесткими адиабатическими стенками объема  $V_2$  разделен перегородкой на объемы  $V_1$  и  $V_2 - V_1$ . В первом объеме находятся  $\nu$  молей идеального газа при температуре  $T$ , в другом – вакуум (см. рис. 13.10). Перегородка убирается, газ приходит в движение и заполняет весь объем. Этот процесс расширения газа в пустоту называется процессом Гей-Люссака.



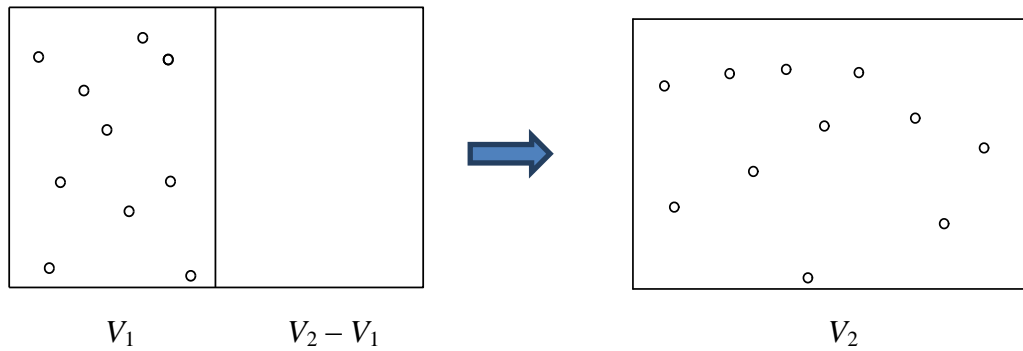


Рис. 13.10

Процесс этот необратимый. Вначале приходят в движение слои газа вблизи убранной перегородки, разные участки сосуда имеют разные локальные давления и температуры, разные скорости движущихся макроскопических слоев. В конце концов однако устанавливается равновесие, при котором локальные давления и температуры выравниваются, макроскопические скорости исчезают. Поскольку процесс необратимый, то пользоваться уравнением (13.22) для адиабатической системы здесь нельзя.

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

Изменение энтропии для изотермического процесса дается формулой (13.21):

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

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

Теперь пусть сосуд с жесткими адиабатическими стенками разделен перегородкой на объемы  $V_1$  и  $V_2 - V_1$ , в которых находятся различные идеальные газы при одинаковых температуре и давлении. Перегородка убирается, происходит диффузия (рис. 13.11). Так как взаимодействия между молекулами газа нет, здесь процесс полностью аналогичен предыдущему случаю процесса Гей-Люссака, который для каждого из газов надо рассматривать отдельно:

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

Энтропия – аддитивная величина. Ее изменение для системы равно  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$ .

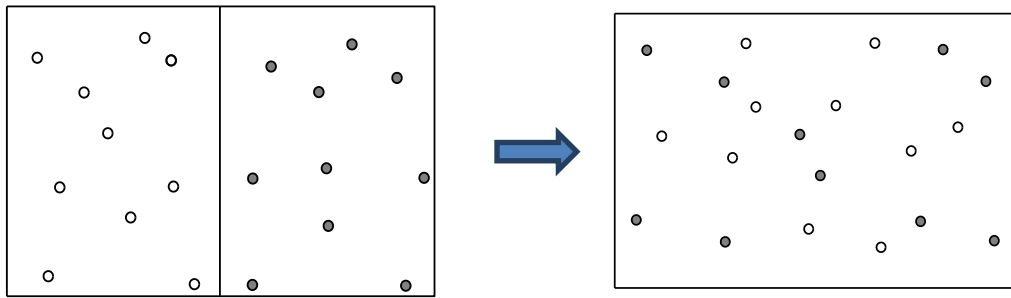


Рис. 13.11.

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

$$\Delta S = v R \ln 2 + v R \ln 2 = 2v R \ln 2 > 0. \quad (13.25)$$

Энтропия увеличилась, хотя подвода теплоты нет. Причем давление, температура и объем на рис. 13.10 слева и справа одинаковы. Можно понимать так, что изменение энтропии характеризует поэтому лишь изменение во взаимном расположении частиц – в разупорядоченном состоянии справа энтропия больше, чем в упорядоченном состоянии слева. Говорят иногда поэтому, что энтропия является мерой беспорядка, а также мерой взаимного пространственного расположения частиц. Но здесь возможно и другая интерпретация – увеличение энтропии есть просто результат расширения доступного для каждого газа пространства, так же, как это было для процесса Гей-Люссака. Также можно говорить об изменении энтропии в результате смешения двух разных веществ.

Если применить теперь формулу (13.25) для одинаковых газов, то получается на первый взгляд парадоксальный вывод. Конечное состояние системы макроскопически ничем не отличается от начального состояния. Перегородка не играет никакой роли, ее можно мысленно ставить и убирать. Поскольку энтропия – функция состояния, ее изменение должно равняться нулю. По формуле же (13.25) энтропия возрастает. Этот вывод получил название парадокса Гиббса.

Для разрешения парадокса необходимо учесть, что все молекулы одного сорта тождественны, принципиально неразличимы. Поэтому по отдельности рассматривать их в данном случае неправильно. Также, если понимать под изменением энтропии изменение доступного для молекул пространства, то для газа из одинаковых молекул здесь такого изменения не происходит. Поэтому и изменение энтропии в этом случае должно равняться нулю. К такому же выводу придем, если будем иметь в виду отсутствие процесса смешения в данном случае.

## Глава 14. Статистический смысл энтропии

### 14.1. Изменение энтропии при отклонении от равновесия

Пусть в общем объеме  $V$ , разделенном перегородкой на две равные части (рис. 14.1) находится в равновесии идеальный газ с общим числом частиц  $N$ . Рассмотрим два случая. В первом количестве молекул слева и справа одинаковы,  $N_1 = N_2 = N/2$  (рис. 14.1А), в другом  $N_1$  и  $N_2 = N - N_1$  разные (рис. 14.1В). Во втором случае соответственно будут разными и плотности. Если перегородку убрать, во втором случае начнется перераспределение числа частиц между двумя частями сосуда. То есть во втором случае после того, как убрана перегородка, система оказывается неравновесной. Рассмотрим, как отличаются энтропии в этих двух случаях.

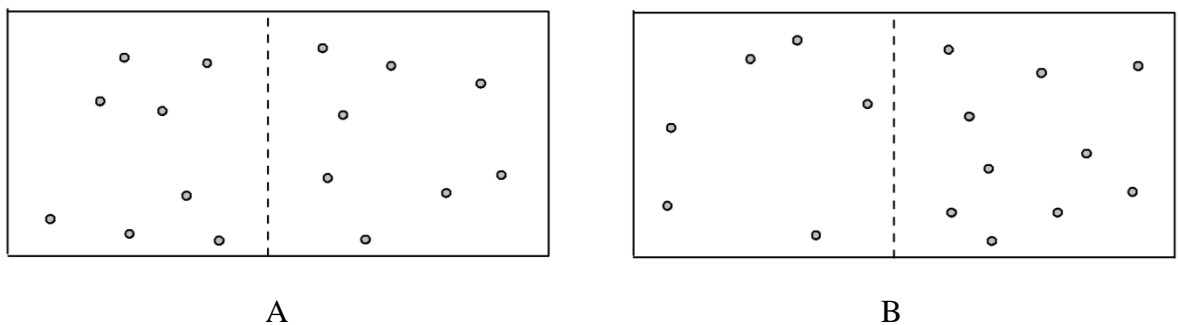


Рис. 14.1.

Для ответа на этот вопрос рассмотрим отдельно следующий опыт. Такой же в точности сосуд с тем же полным числом частиц разделим подвижным поршнем – см. рис. 14.2А – так, чтобы при одинаковой плотности слева и справа слева было  $N_1$  молекул, а справа  $N_2$ . Эти объемы тогда есть:

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

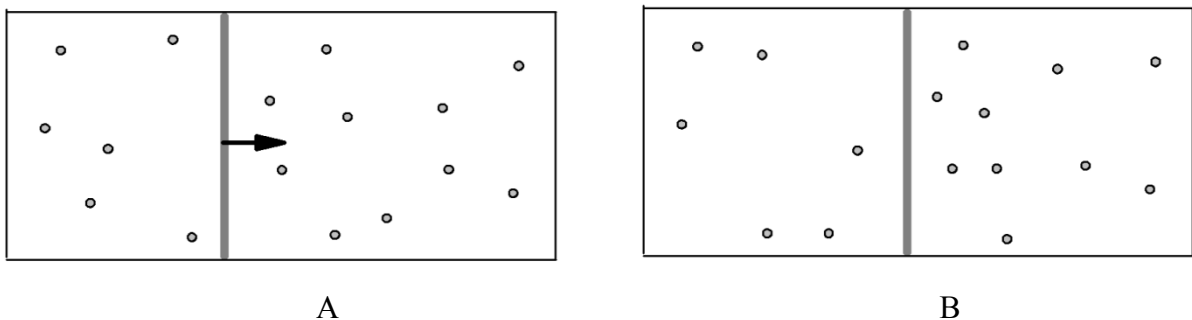


Рис. 14.2.

Энтропия газа здесь такая же, как и в случае рис. 14.1А, так как, кроме появления поршня, ничего больше не изменилось.

Теперь рассмотрим обратимый процесс изотермического передвижения поршня под действием внешней силы слева направо, до серединного его положения – см. рис. 14.2В. В итоге тогда перейдем в интересующее нас состояние, показанное на рис. 14.1В. Для этого процесса изменение энтропии согласно (13.21) есть

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

$$Nk \ln N - N_1 k \ln N_1 - (N - N_1)k \ln(N - N_1) - Nk \ln 2 \quad (14.1)$$

Экстремум этого выражения определяется из условия равенства нулю производной

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

что достигается при  $N_1 = N/2 = N_2$ . При этом согласно (14.1)  $\Delta S = 0$ . Вторая же производная

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

всегда отрицательна, т.е. найденный экстремум является максимумом. Другими словами, отличие  $N_1$  от  $N_2$  приводит к уменьшению энтропии, и максимальное значение энтропии достигается в равновесном состоянии системы.

## 14.2. Принцип Больцмана

Теперь для двух одинаковых отсеков некоторого объема идеального газа определим вероятность реализации случая, в котором в одном отсеке находится  $N_1$  частиц, в другом –  $N_2$ , при постоянном их суммарном значении  $N = N_1 + N_2$ . Каждая отдельная такая реализация называется микросостоянием. Искомая вероятность согласно правилам комбинаторики пропорциональна числу сочетаний (см. также раздел 10.5 «Одномерные блуждания: распределение по величинам перемещений»):

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

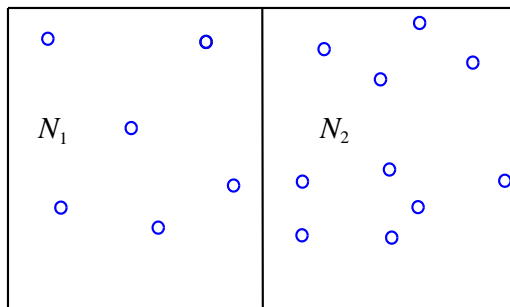


Рис. 14.3.

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

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

$$\ln \Omega \approx N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln(N - N_1) \quad (14.2)$$

(Здесь мы учли,  $N_2 = N - N_1$  и перешли к одной переменной  $N_1$ ). Это выражение аналогично (14.1), его максимум достигается при условии  $\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_1} = 0$ , то есть также при  $N_1 = N/2 = N_2$ . При этом в точке максимума

$$\ln \Omega_{\max} = N \ln 2 \quad (14.3)$$

Если принять, что

$$S = k \ln \Omega, \quad (14.4)$$

то тогда разность

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

полностью соответствует (14.1).

Формула (14.4) называется формулой (принципом) Больцмана. Это принцип связывает понятие энтропии данного состояния идеального газа с вероятностью его реализации. Здесь он был проиллюстрирован совпадением результатов термодинамического рассмотрения по формуле (14.1) и статистического подхода на основе формулы (14.4).

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

Величина же

$$p = \frac{1}{2^N} \Omega \quad (14.5)$$

определяет математическую вероятность данного состояния. При этом сумма всех вероятностей (14.5) для разных реализаций  $N_1 + N_2 = N$  равна единице по формуле бинома Ньютона.



Рис. 14.4.

Для подробного описания системы объем сосуда должен быть разбит не на два отсека, а на большое число равных мелких отсеков – см. рис. 14.4. Когда число отсеков  $M$ , для полного числа сочетаний имеем:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_M!}, \quad (14.6)$$

где  $N_i$ , – число частиц в  $i$ -м отсеке (заселенность отсека),  $i = 1, 2, \dots, M$ . Будем искать максимум логарифма этого выражения при условии

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

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

$$\Phi(N_1, N_2, \dots, N_M) = (\sum N_i) \ln(\sum N_i) - \sum N_i \ln N_i + \alpha(\sum N_i - N), \quad (14.7)$$

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

Дифференцируя (14.7) по некоторой заселенности  $N_i$  (то, что индекс  $i$  является также и индексом суммирования, путаницы вызвать не должно), получаем  $M$  уравнений:

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

Отсюда

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

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

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

То есть все частицы распределены по отсекам здесь также равномерно.

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

Рост энтропии в системе, предоставленной сама себе, происходит из-за стремления к наиболее вероятному состоянию. Таким образом, второе начало термодинамики имеет чисто статистический, вероятностный характер. Этим оно отличается от первого, в котором речь идет о строгом сохранении энергии в термодинамическом процессе.

На отсеки может быть разбито также и пространство скоростей (импульсов), то есть разбиение можно провести по отсекам  $6$ -мерного пространства координаты-импульсы. Объем этих элементарных отсеков определяется законами квантовой механики и равен  $h^3$ , где  $h$  – постоянная Планка. Об этом пойдет подробно речь в курсе

статистической физики. Сейчас же заметим, что и в пространстве скоростей система должна стремиться к наиболее вероятному состоянию. Для изолированного объема газа таким состоянием является состояние с распределением Максвелла по скоростям (см. ниже, п. 14.4), при контакте двух объемов с разной температурой – выравнивание температур.

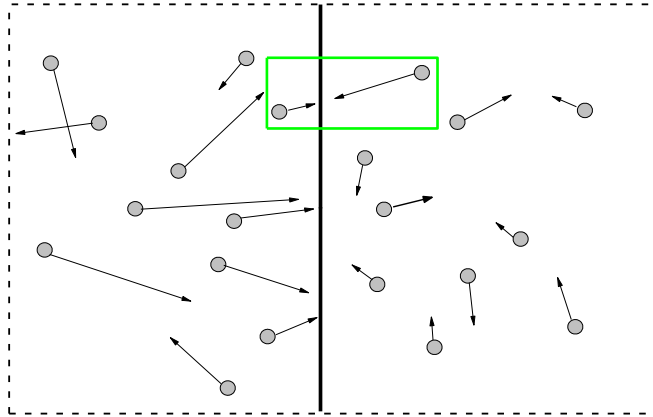


Рис. 14.5.

Проиллюстрируем вероятностный принцип второго начала термодинамики как раз на примере контакта двух тел с разной температурой – см. рис. 14.5. Переход тепла от более нагретого к менее происходит из-того, что молекулы первого тела являются более быстрыми и передают свою энергию при столкновениях более медленным молекулам второго тела. Но этот процесс имеет вероятностный характер – могут происходить также и случайные столкновения более медленных молекул первого тела с более быстрыми молекулами второго. Просто вероятность таких случайных событий меньше, и при большом количестве молекул такая возможность передачи тепла от холодного тела к горячему является практически нереализуемой.

### 14.3. Флуктуации

Как было показано выше (п. 10.5), для  $n = N_1 - N_2$  при  $|n| \ll N$  имеет место приближенное равенство:

$$\frac{1}{2^N} \frac{N!}{N_1! N_2!} \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left(-\frac{n^2}{2N}\right) = p_N(n). \quad (14.8)$$

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

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_N(n) dn = 1.$$

Для сравнения  $p_N(n)$  при разных  $N$  удобно рассматривать произведение  $Np_N(n)$  в зависимости от отношения  $n/N$ . Аргумент такой зависимости меняется всегда в одних и

тех же пределах, от -1 до 1, условие же нормировки при этом выглядит как  $\int_{-1}^1 N p_N(n) d(n/N) = 1$ . Данная зависимость показана на рис. 14.6 для значений  $N = 10^2, 10^3, 10^4$ . Видно, что с ростом  $N$  эта функция резко сужается.

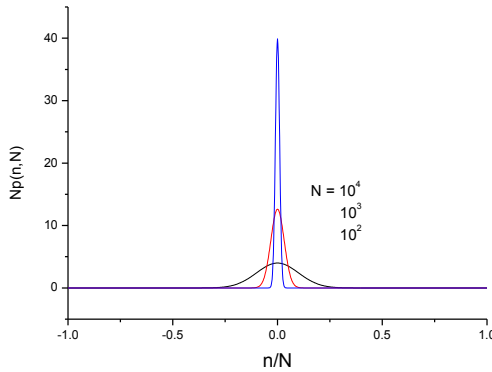


Рис. 14.6.

Напомним, что в одном моле вещества находится примерно  $6 \cdot 10^{23}$  молекул. Таким образом, для реальных молекулярных систем отклонение от среднего значения очень маловероятно. Поэтому энтропия наиболее вероятного состояния системы лишь незначительно отличается от ее полной энтропии.

Вероятность состояния с большим отклонением  $n$  от нуля, как это видно из (14.8), становится очень малой. То есть такие состояния на практике не реализуются. Энтропия такого состояния согласно (14.2) и (14.4) меньше энтропии для наиболее вероятного состояния.

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

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

Для среднеквадратичного отклонения от среднего  $\sqrt{\overline{n^2}}$  получаем, что его отношение к полному числу частиц есть

$$\frac{\sqrt{\overline{n^2}}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (14.9)$$

Величина  $n$  характеризует флуктуации числа частиц в двух частях сосуда. Видно, что при большом числе частиц  $N$  отношение (14.9) становится очень малым. Таким образом, отклонение от равновесия становится очень маловероятным.



#### 14.4. Распределение Максвелла-Больцмана как наиболее вероятное распределение с учетом энергии

Пусть молекулы распределены, как и прежде, между  $M$  одинаковыми отсеками, но теперь эти отсеки пусть будут неэквивалентны с энергетической точки зрения – в  $i$ -м отсеке частица имеет потенциальную энергию  $\varepsilon_i$ . Примером является система квантовомеханических осцилляторов (см. п. 5.4), для которой отсеки являются просто дискретными уровнями – см. рис. 14.7.

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

$$\sum_{i=1}^M N_i \varepsilon_i - U = 0 \quad (14.10)$$

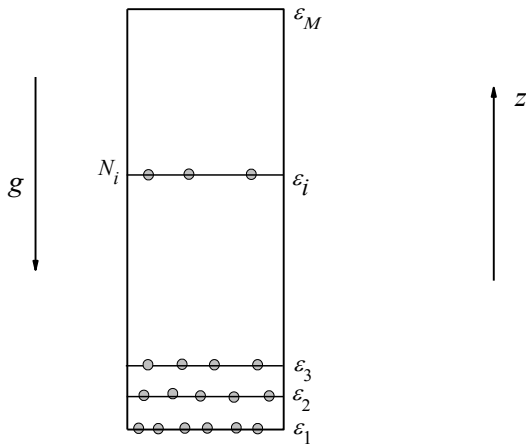


Рис. 14.7.

Определим теперь, как это условие повлияет на наиболее вероятное распределение частиц по отсекам. Вместо (14.7) для этой задачи ищем экстремум выражения

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

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

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

Отсюда получаем

$$\frac{N_i}{N} = e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}. \quad (14.11)$$

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

Тогда

$$Z = \sum_{i=1}^M e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (14.12)$$

И переписываем (14.11) как

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (14.13)$$

Данное соотношение определяет вероятность заполнения  $i$ -го уровня. Существенно, что при ее выводе считалось, что в отсутствие потенциальной энергии все уровни были равновероятными.

Энтропия  $S = k \ln \Omega$  при таком наиболее вероятном распределении принимает значение:

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega = kN \ln N - k \sum N_i \ln N_i = kN \ln N - k \sum N_i (\ln N - \ln Z - \beta \varepsilon_i) \\ &= kN \ln Z + k\beta \sum N_i \varepsilon_i = kN \ln Z + k\beta U \end{aligned} \quad (14.14)$$

Теперь определим, чему соответствует  $\beta$ . Для этого заметим, что из уравнения  $TdS = dU + pdV$  следует, что

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \quad (14.15)$$

Тогда рассмотрим аналогичную производную выражения (14.14):

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = kN \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial U} \right)_V + k \left( \frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_V U + k\beta \quad (14.16)$$

Постоянство объема при дифференцировании означает неизменность положения уровней  $\varepsilon_i$  и их количества  $M$  (то есть в приведенном выше примере конфигурация столба газа в поле тяжести и его разбиение на отсеки не меняется). Тогда из (14.12) следует, что

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

А с учетом (14.13) тогда имеем

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

Подстановка этого выражения в (14.16) приводит к простому результату

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

Сравнение этого выражения с (14.15) тогда дает:

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (14.17)$$

Таким образом, распределение (14.13) есть распределение Больцмана, причем  $Z$  есть статсумма для этого распределения.

Если расстояние между уровнями энергии становится много меньше  $kT$ , тогда от уровня к уровню энергия меняется слабо, и мы должны перейти в пределе к непрерывному распределению вероятности заполнения уровней. В качестве примера рассмотрим столб идеального газа в поле сил тяжести, действующей вдоль оси  $z$ , тогда  $\varepsilon_i = mgz_i$ . Разобьем ось  $z$  на  $M$  малых интервалов, обозначив за  $a$  величину разбиения, так что  $z_i = ia$  и  $mga \ll kT$ . Очевидно, эти уровни в отсутствие поля должны быть заселены равновероятно и все предыдущее рассмотрение для них справедливо. Выберем приращение  $dz$ , достаточно малое, чтобы для него также было  $mg dz \ll kT$ , но чтобы выполнялось неравенство  $dz \gg a$ , что достижимо при достаточно малом  $a$ . Тогда в интервале  $dz$  будет находиться примерно  $dz/a$  уровней энергии и статсумма будет  $Z = \frac{1}{a} e^{-\alpha}$ . Энергию в этих условиях можно считать непрерывной функцией  $\varepsilon(z)$ , и формула (14.12) с учетом (14.17) тогда превращается в интеграл:

$$Z = \int e^{-\frac{\varepsilon(z)}{kT}} dz. \quad (14.18)$$

При этом отношение  $\sum_{z < z_i < z+dz} \frac{N_i}{N}$ , где суммирование ведется по всем уровням в интервале от  $z$  до  $z + dz$ , дает вероятность нахождения в данном интервале значений  $z$ :

$$dW(z) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon(z)}{kT}} dz. \quad (14.19)$$

Полученные выражения (14.18) и (14.19) полностью соответствуют аналогичным формулам (3.12) и (3.13) для распределения Больцмана.

Аналогичным образом можно получить распределение и в пространстве скоростей. Для простоты будем рассматривать «одномерный» газ с движением только вдоль оси  $x$  пространственной системы координат. В одномерном пространстве скоростей надо также провести разбиение на дискретные уровни с близкими значениями кинетических энергий. По аналогии с разбиением координатного пространства, будем считать, что внутри слоя малой толщины  $dv_x$  будет находиться  $\sim dv_x/b$  уровней энергии, где  $b$  – интервал разбиения оси  $v_x$ .<sup>1</sup> Кинетическая энергия такого движения в  $i$ -м отсеке есть  $\varepsilon_i = \frac{mv_{ix}^2}{2}$ , и вместо (14.10) тогда надо написать

<sup>1</sup> В отличие от разбиения на уровни потенциальной энергии, данное утверждение для уровней кинетической энергии очевидным не является. Подробно этот вопрос рассматривается в курсе статистической физики, здесь мы примем сделанное утверждение как постулат.

$$\sum_{i=1}^M N_i \frac{mv_{ix}^2}{2} - U = 0$$

Для статсуммы вместо (14.12) тогда получится

$$Z' = 2 \sum_{i=1}^M e^{-\beta \frac{mv_{ix}^2}{2}} \quad (14.20)$$

(двойка здесь учитывает наличие равновероятных положительных и отрицательных скоростей). Для распределения по скоростям вместо (14.13) имеем:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{2}{Z'} e^{-\beta \frac{mv_{ix}^2}{2}} \quad (14.21)$$

При переходе к непрерывным переменным по аналогии с предыдущим случаем величина  $Z$  превращается в интеграл

$$Z' = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}} dv_x = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}}.$$

А дискретное распределение (14.21) переходит в выражение

$$dW(v_x) = \frac{1}{Z'} e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}} dv_x. \quad (14.22)$$

В отличие от предыдущего случая пространственного распределения здесь относительно легко получить значение константы  $\beta$ . (При этом предыдущее рассмотрение, приводящее к (14.17), здесь также справедливо.) Действительно, для средней кинетической энергии молекулы аналогично формуле (4.8) легко получить, что

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{2\beta}$$

С другой стороны, так как согласно (1.30) эта средняя энергия равна  $kT/2$ , то отсюда сразу получаем соотношение (14.17). Тогда распределение (14.22) полностью соответствует распределению (1.32) Максвелла в пространстве скоростей.

Таким образом, распределения Максвелл и Больцмана соответствуют наиболее вероятному состоянию системы молекул при условии постоянства их суммарной энергии.

Перемножением распределений вида (14.13) и (14.19) получается распределение Максвелла-Больцмана.

При устремлении температуры к нулю,  $T \rightarrow 0$ , из распределений (14.13) и (14.19) следует, что населенным будет только один, самый нижний, уровень:  $N_1 \approx N$  (уровни нумеруем в порядке возрастания их энергии). Населенности же более высоких уровней будут малы. Для такой ситуации число микросостояний  $\Omega$  согласно (14.6) становится равной единице, а определенная по формуле Больцмана (14.4) энтропия становится

равной нулю. Стремление энтропии к нулю при стремлении к нулю температуры называется третьим началом термодинамики, или теоремой Нернста. Эта теорема была получена опытным путем, на основе обобщения значительного количества экспериментальных данных, в которых было установлено, что при приближении к нулевой температуре энтропия любой системы стремится к некоторому постоянному значению, не зависящему ни от каких переменных параметров (давления, объема и т. п.). Это постоянное значение можно принять равным нулю.

Наконец, введем функцию  $F = U - TS$ . Для нее из (14.14) получаем

$$F = U - TS = -kTN \ln Z \quad (14.19)$$

Эта функция называется свободной энергией (потенциалом) Гельмгольца; данным соотношением она оказывается связанной со статсуммой.

## Глава 15. Термодинамические потенциалы

### 15.1. Внутренняя энергия как потенциал, энтальпия, свободная энергия, потенциал Гиббса

Сделаем следующее важное замечание о взаимосвязи различных термодинамических параметров. Выше мы ввели и рассматривали пять таких параметров – давление  $p$ , объем  $V$ , температуру  $T$ , внутреннюю энергию  $U$ , энтропию  $S$ . Однако не все они независимы. Первые три параметра –  $p$ ,  $V$  и  $T$  – связаны уравнением состояния, внутренняя энергия определяется калорическим уравнением состояния, энтропия – вторым началом термодинамики. Уравнения, связывающие эти параметры, для удобства систематизированы в таблице 15.1.

Таблица 15.1. Связь между  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $U$ ,  $S$ ,

	Название	Уравнение	Пример: идеальный газ
1	Уравнение состояния	$f(p, V, T) = 0$	$pV - \nu RT = 0$
2	Калорическое уравнение состояния	$U = U(V, T)$	$U(V, T) = \nu \int c_V(T') dT'$
3	Второе начало термодинамики	$TdS = dU + pdV$	$TdS = \nu c_V dT + pdV$

Всего таким образом имеется две независимые переменные, которые должны определять остальные три величины. Например, такими парами переменных могут быть  $V$  и  $T$ ,  $p$  и  $T$ ,  $V$  и  $T$ ,  $V$  и  $S$ ,  $p$  и  $S$ .

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

$$dU = TdS - pdV \quad (15.1)$$

Выберем в качестве двух независимых переменных энтропию  $S$  и объем  $V$  и допустим, что известен явный вид внутренней энергии  $U = U(S, V)$  как функции энтропии и объема. Тогда дифференцирование  $U(S, V)$  по  $S$  и  $V$  позволяет получить оставшиеся два параметра – температуру и давление:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (15.2)$$

Говорят, что параметры  $S$  и  $V$  являются естественными переменными для энергии  $U$ .

Далее, из (15.1) следует, что произведенная в адиабатических условиях ( $dS = 0$ ) работа равна разности величин внутренней энергии системы до и после начала процесса. В этом отношении имеется полная аналогия с потенциальной энергией в механике. Поэтому внутреннюю энергию  $U$  называют также адиабатическим потенциалом.  $U$

является также и потенциалом и в отношении к полученная системой в изохорическом процессе ( $dV = 0$ ) теплоты.

Кроме внутренней энергии, есть еще другие потенциалы, для которых естественными переменными являются другие термодинамические параметры, и которые также определяют все термодинамические свойства системы. Всех их можно получить путем формальных преобразований основного уравнения (15.1). Если к (15.1) добавим и вычтем  $Vdp$ , то получим:

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

Отсюда

$$d(U + pV) = dH = TdS + Vdp, \quad (15.3)$$

где

$$H = U + pV \quad (15.4)$$

есть термодинамический потенциал, называемый энтальпией. Естественные переменные для энтальпии – энтропия  $S$  и давление  $p$ , т.е.  $H = H(S, p)$ .

Дифференцирование энтальпии по  $S$  и  $p$  позволяет получить остальные параметры – температуру и объем:

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (15.5)$$

Отметим, что из (15.4) следует, что

$$U = H - p \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (15.6)$$

Энтальпия определяет количество тепла, получаемое (или выделяемое) системой при постоянном давлении. Значимость этого потенциала определяется в первую очередь тем, что многие практически важные тепловые процессы происходят при постоянном атмосферном давлении. Другие названия энтальпии – тепловая функция, теплосодержание.

Теперь преобразуем основное уравнение термодинамики (15.1) добавлением и вычитанием к правой части  $SdT$ . Тогда аналогично предыдущему случаю получаем

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

Отсюда

$$d(U - TS) = dF = -SdT - pdV, \quad (15.7)$$

где

$$F = U - TS \quad (15.8)$$

есть новый термодинамический потенциал, который называют свободной энергией или потенциалом Гельмгольца. Естественными переменными здесь являются температура и объем, т.е.  $F = F(T, V)$ . Из (15.7) следует, что оставшаяся пара переменных определяется из равенства

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (15.9)$$

Причем выражение для давления в (15.9) представляет собой уравнение состояния в явном виде.

При изотермических процессах работа совершается системой как раз за счет свободной энергии:

$$\delta A = pdV = -(dF)_T.$$

Потенциал  $F$  называют поэтому еще изотермическим потенциалом.

Внутренняя энергия из потенциала  $F$  определяется с использованием (15.8) и (15.9) как

$$U = F - T(\partial F / \partial T)_V. \quad (15.10)$$

Это уравнение называется уравнением Гиббса-Гельмгольца.

Теперь к (15.7) добавим и отнимем  $Vdp$ . Получим, что

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

Отсюда

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

где

$$G = U - TS + pV = H - TS = F + pV \quad (15.11)$$

есть еще один новый потенциал. Он называется потенциалом Гиббса. Его естественными переменными являются температура и давление, т.е.  $G = G(T, p)$ . Согласно (15.11), оставшаяся пара переменных – энтропия и объем – находятся из

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (15.12)$$

Термодинамический потенциал Гиббса и энтальпия связаны друг с другом уравнением, получаемым из соотношений (15.11) и (15.12) (еще одно уравнение Гиббса-Гельмгольца):

$$H = G - T(\partial G / \partial T)_p. \quad (15.13)$$

Если известна какая-либо информация об одном из этих потенциалов ( $H$  или  $G$ ), то это уравнение позволяет получить сведения и о другом потенциале.

Формула (15.13) может быть переписана еще в следующем удобном для ряда полезных применений виде:

$$H = -T^2 \left( \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_p \quad (15.14)$$



Табл. 15.1.

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

### 15.2. Условия термодинамической устойчивости

Термодинамическая система является неустойчивой, если она способна к необратимому переходу в другое состояние. Простым примером является процесс Гей-Люссака (см. п. 13.9). Примерами посложнее могут быть пересыщенный пар, перегретая или переохлажденная жидкость и т.п., в которых небольшие флуктуации температуры, плотности или давления приведут также к необратимому переходу в другое состояние. Общие условия термодинамической устойчивости могут быть получены из интегральной формы второго начала термодинамики (см. 13.15):

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \delta Q / T. \quad (15.15)$$

Рассмотрим отдельно случаи адиабатических и изотермических процессов. Для адиабатического процесса  $\delta Q = 0$  и поэтому всегда

$$S_2 \geq S_1$$

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

Для упомянутого процесса Гей-Люссака расширения газа в пустоту (см. рис. 13.7) изменение энтропии согласно (13.21) равно  $\nu R \ln(V_2 / V_1) > 0$ . Очевидно, что новое состояние является устойчивым, и газ уже не может самопроизвольно опять собраться в прежнем отсеке общего объема.

Другой пример такого типа был рассмотрен в п. 14.1, где говорилось о сосуде с газом, разделенном подвижной перегородкой (поршнем). При одинаковом числе частиц в обеих частях сосуда, положение перегородки посередине соответствует максимуму энтропии,

Перейдем теперь к системе, помещенной в термостат с постоянной температурой. Неравенство (15.15) здесь принимает вид

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

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

$$Q = U_2 - U_1 + \int pdV,$$

так что

$$S_2 - S_1 \geq (U_2 - U_1 + \int pdV)/T. \quad (15.16)$$

Для этого изотермического процесса рассмотрим две ситуации, когда постоянными являются также объем или давление. В первом случае (постоянный объем) имеем  $\int pdV = 0$ , и неравенство (15.16) принимает вид

$$U_2 - TS_2 \leq U_1 - TS_1.$$

Так как  $U - TS = F$ , то данное неравенство можно переписать следующим образом:

$$F_2 \leq F_1. \quad (15.17)$$

Таким образом, необратимые процессы в системе, в которой поддерживаются постоянными объем и температура, идут с уменьшением свободной энергии  $F$ . По достижении этой энергии минимума они прекращаются.

В качестве простой иллюстрации приведенного принципа рассмотрим газ, находящийся в термостатированном сосуде постоянного объема, разделенного на две части подвижной перегородкой (рис. 15.1).

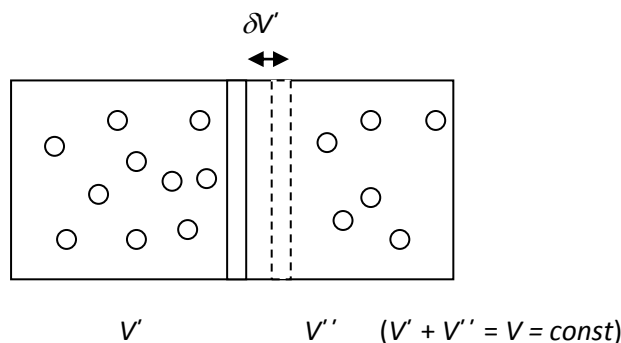


Рис. 15.1

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

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

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

В неравновесной ситуации – при таком положении перегородки, при котором где  $p'$  и  $p''$  друг от друга отличаются, – оказывается возможным получение полезной работы от этой замкнутой системы, в соответствии с  $dA = dF = (p'' - p')\delta V'$ . Таким образом, свободная энергия Гельмгольца определяет возможную полезную работу системы, находящейся при постоянной температуре и объеме. В этом качестве данный термодинамический потенциал играет роль, аналогичную потенциальной энергии в механике. Причем приход в равновесное состояние приводит к исчезновению этой работы.

Теперь пусть в изотермическом процессе поддерживается постоянным давление термостата  $p$ . Тогда при изменении объема от  $V_1$  до  $V_2$ :

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

и тогда из (15.16) можно получить, что

$$U_2 - T S_2 + p V_2 \leq U_1 - T S_1 + p V_1$$

или

$$G_2 \leq G_1 \tag{15.18}$$

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

В качестве простой иллюстрации рассмотрим газ, находящийся в термостате в сосуде с двумя движущимися перегородками – см. рис. 15.2. Давление справа поддерживается постоянным и равным  $p_0$ .

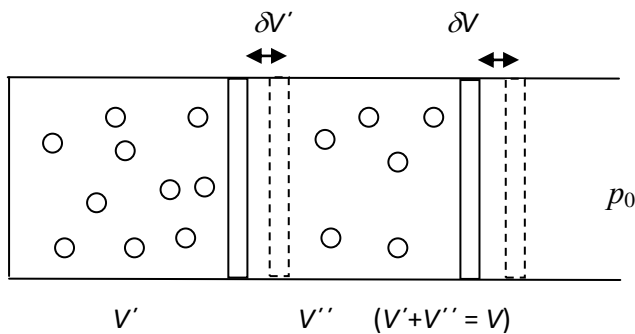


Рис. 15.2.

Пусть произойдут две независимые малые флуктуации, из-за которых объем левой части увеличится на  $\delta V'$ , а общий объем – на величину  $\delta V$ . Общее изменение потенциала Гиббса системы представим как

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

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

Из данного выражения для  $dG$  видно, что в неравновесной ситуации – при таком положении перегородки, при котором где  $p'$  и  $p''$  друг от друга отличаются, – оказывается возможным получение полезной работы. И в равновесии полезная работа системы опять становится невозможной.

Как мы видим, различием неустойчивых и устойчивых состояний является то, что в неустойчивом состоянии система обладает возможностью производить работу: перегородки будут двигаться до достижения равновесия, и газ будет производить работу. После достижения равновесия перегородки передвигаться не смогут (за исключением малых флуктуаций относительно положения равновесия). То есть самопроизвольные процессы в изолированной системе идут в направлении исчезновения потенциально возможной работы.

### 15.3. Соотношения Максвелла

Обратимся к выражению полного дифференциала (15.1),  $dU = TdS - pdV$ . Из известного свойства полных дифференциалов функции нескольких переменных следует равенство соответствующих частных производных, т.е.:

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left[ = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right] \quad (15.19)$$

Аналогично, для других потенциалов.:

$$dH = TdS + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left[ = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \right] \quad (15.20)$$

$$dF = -SdT - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left[ = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right] \quad (15.21)$$

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[ = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right] \quad (15.22)$$

Соотношения между частными производными (15.19) – (15.22) величин  $T, p, S, V$  называются соотношениями взаимности, или соотношениями Максвелла. С помощью этих соотношений можно выводить формулы, определяющие связь между различными термодинамическими функциями или параметрами.

#### 15.4. Зависимость внутренней энергии от объема

В качестве важного примера применения соотношений Максвелла рассмотрим изменение внутренней энергии в обратимом изотермическом процессе. Из (15.1) имеем

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

На основании соотношения (15.21) отсюда получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (15.23)$$

Для идеального газа правая часть обращается в нуль, как это и должно быть в силу независимости внутренней энергии идеального газа от объема. Полученное соотношение (15.23) полезно тем, что оно позволяет устанавливать зависимость внутренней энергии от объема, если известно уравнение состояния вещества.

При известной теплоемкости при постоянном объеме,  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_V$ , соотношение (15.23) позволяет устанавливать зависимость внутренней энергии от объема и температуры (калорическое уравнение состояния),  $U = U(T, V)$ . Сложность здесь, правда, состоит в том, что теплоемкость сама может зависеть от температуры и объема, то есть может быть так, что  $c_V = c_V(T, V)$ . Но при этом необходимо заметить, что зависимость  $c_V$  от объема можно найти, используя (15.23):

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

#### 15.5. Термодинамическая температура из теплового расширения

Термодинамическую температуру можно найти, не используя непосредственно цикл Карно, а из величины объемного теплового расширения произвольного тела – реального газа, жидкости или твердого тела, опираясь при этом на формальные соотношения Максвелла. Из соотношения  $-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  следует, что

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

Отсюда

$$\left(\frac{\partial \ln T}{\partial V}\right)_p = -\frac{1}{\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T}, \quad (15.24)$$

С помощью (15.24) можно провести калибровку показаний термометра через изменение объема его рабочего тела при постоянном давлении.

Для иллюстрации полученного соотношения (15.24) рассмотрим случай, когда исследуемым рабочим телом является идеальный газ. С применением уравнения состояния  $pV = \nu RT_{\text{ид.газ}}$  получим, что  $\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T = -V$ . Тогда из (15.24) получаем соотношение пропорциональности  $T = C(p) \cdot T_{\text{ид.газ}}$ , где  $C(p)$  некоторая зависящая от давления постоянная интегрирования. Значение  $C(p)$  определяется из дополнительного калибровочного условия, что разность температур между двумя реперными точками должна равняться определенной величине (100 К для замерзания и кипения воды при атмосферном давлении), отсюда получится, что  $C(1 \text{ атм}) = 1$ .

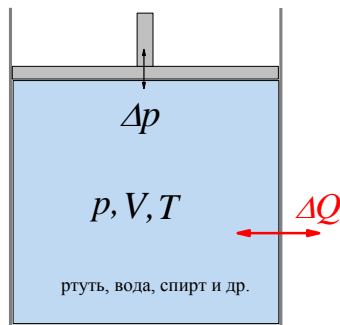


Рис. 15.3.

Покажем, как такая калибровка может выглядеть на практике. Пусть имеется сосуд с поршнем и с некоторым рабочим телом внутри, объем которого  $V$  при постоянном атмосферном давлении и должен послужить термометром – см. рис. 15.3. Рабочее тело находится первоначально при температуре  $T = T_0$  некоторой реперной точки (например, точки замерзания воды). Увеличим движением поршня давление в сосуде на малую величину  $\Delta p$  и измерим с помощью калориметра (см. п. 11.4) количество теплоты  $\Delta Q_1 < 0$ , которое необходимо от тела отнять, чтобы температура при этом не изменилась. Неизменность температуры можно проконтролировать с помощью любого некалиброванного термометра, систематическая погрешность его показаний в данном случае значения не имеет. Примем, что можно считать, что  $\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T \cong \frac{\Delta Q_1}{\Delta p}$ . Вернем давление движением поршня к атмосферному и затем тело немного подогреем, так, чтобы его объем изменился на заданную величину  $\Delta V$ . При малых  $\Delta V$  можно считать, что

$\left(\frac{\partial \ln(T)}{\partial V}\right)_p \cong \frac{\ln(T_1/T_0)}{\Delta V}$ , где  $T_1$  – неизвестная пока температура после этого нагревания.

Тогда из (15.24) следует, что

$$\ln(T_1/T_0) \cong -\frac{\Delta p}{\Delta Q_1} \Delta V,$$

или, при небольшом отличии  $T_1$  от  $T_0$ :

$$T_1 \cong T_0 - T_0 \frac{\Delta p}{\Delta Q_1} \Delta V$$

Таким образом новая температурная точка  $T_1$  будет достоверным образом установлена.

Если повторять эти действия, то после  $i$ -го измерения ( $i = 1, 2, 3 \dots$ ) будем аналогично иметь:

$$\ln(T_i/T_{i-1}) \cong -\frac{\Delta p}{\Delta Q_i} \Delta V.$$

После  $n$  измерений в результате суммирования  $n$  таких равенств по  $i$ :

$$\ln(T_n/T_0) = -\Delta p \Delta V \sum_{i=1}^n \frac{1}{\Delta Q_i} = f_p(V_n),$$

где  $f_p(V_n)$  есть полученная в этом эксперименте некоторая однозначная при данном постоянном давлении  $p$  безразмерная функция объема  $V_n$ . (Для идеального газа  $f_p(V_n) = \ln(V_n/V_0) + const$ , где  $const$  зависит от давления и выбранной шкалы температур.) При достижении при  $N$ -м измерении второй реперной точки (например, кипения воды) из этой зависимости получим  $T_N/T_0 = \exp(f_p(V_N))$ , где  $V_N$  – соответствующий объем. Положим теперь разность  $T_N - T_0$  равной разности реперных температур (100 К для точек кипения и замерзания воды); тогда из этих двух уравнений определяются обе величины  $T_N$  и  $T_0$ . В итоге получится калибровка зависимости измеренной в кельвинах температуры тела  $T$  от его объема  $V$  при постоянном атмосферном давлении в виде  $T = T_0 \exp(f_p(V))$ . Причем температура  $T$  совпадает с введенной п. 1.5 температурой идеального газа.

## 15.6. Метод циклов

Полезные термодинамические соотношения можно получать также с помощью так называемого метода циклов. В этом методе исследуемая система используется в качестве рабочего вещества в специально подобранном цикле Карно. Обычно это бесконечно малый цикл, для которого разницы между температурами нагревателя и холодильника и между минимальным и максимальными объемами системы берутся бесконечно малыми.

К качестве примера применения метода выведем еще раз зависимость (15.23) внутренней энергии  $U$  тела от его объема  $V$ . Будем рассматривать внутреннюю энергию тела как функцию температуры и объема:  $U = U(T, V)$ . Пусть температуры нагревателя и охладителя различаются на малую величину  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_1 - T_2 \rightarrow 0$ ), а объемы  $V_1$  и  $V_2$  на

малую величину  $\Delta V = V_2 - V_1 \rightarrow 0$ . Тогда все кривые на  $pV$ -диаграмме заменяются отрезками прямых, и цикл Карно (рис. 15.4) выглядит как параллелограмм 1234.

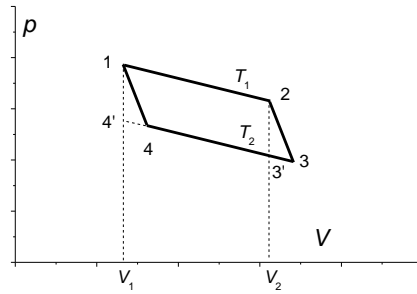


Рис. 15.4

Работу за весь цикл ввиду ее малости будем обозначать как  $\delta A$ , соответственно полученную от нагревателя при расширении  $1 \rightarrow 2$  теплоту за  $\delta Q_1$ . В соответствии с теоремой Карно (см. п. 15.2), и формулами (15.1), (15.5) для цикла Карно

$$\delta A = \delta Q_1(1 - T_2/T_1) = \delta Q_1 \Delta T/T_1. \quad (15.25)$$

Полученная теплота при постоянной температуре  $T = T_1$  согласно первому началу термодинамики есть

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

(изменением давления здесь пренебрегается, его учет привел бы к появлению величин второго порядка малости).

С другой стороны, работа  $\delta A$  равна площади цикла, т.е. площади параллелограмма 1234. Видно, что его площадь равна площади другого параллелограмма – 123'4' – см. рис. 15.4. Тогда работа  $\delta A$  есть:

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

(ввиду малости  $\Delta T$  разность давлений заменяется производной, умноженной на  $\Delta T$ ).

Тогда подстановка полученных выражений для  $\delta A$  и  $\delta Q_1$  в (15.25) и сокращение на  $\Delta V$  и  $\Delta T$  дает

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

что соответствует (15.23).

Заметим в заключение, что, используя это выражение, разности теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$  из соотношения (15.17)

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

можно придать вид



$$c_p - c_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (15.26)$$

Итак, если уравнение состояния известно, то можно найти зависимость внутренней энергии от объема, а используя (15.26), вычислить разность теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$ . Для идеального газа уравнение состояния имеет вид  $pV = \nu RT$  и

$$(\partial U / \partial V)_T = 0, \text{ а } c_p - c_v = R.$$

(Здесь теплоемкости  $c_p$  и  $c_v$  молярные.) Таким образом, для идеального газа справедливо соотношение Майера (11.18).

## Глава 16. Приложение: термодинамика фотонного газа

### 16.1. Фотонный газ, черное излучение

Любое тело при температуре выше абсолютного нуля испускает электромагнитное излучение. Излучение испускают молекулы и атомы вещества при переходах между своими электронными, колебательными и вращательными уровнями – см. рис. 16.1. Из-за дискретности уровней излучение имеет квантованный характер. Видимое излучение или просто свет – излучение в спектральном диапазоне примерно от 380 до 750 нм, его испускают все тела при нагревании до температур порядка нескольких тысяч градусов. Возникает также невидимое ультрафиолетовое (УФ) излучение, с длиной волны меньше 380 нм. Видимое и УФ излучение обусловлено переходами между электронными уровнями в атомах и молекулах. При обычных температурах тела испускают излучение в невидимом инфракрасном (ИК) диапазоне, с длиной волны более 0,7 микрон. Это излучение обусловлено переходами между колебательными и вращательными уровнями молекул. Излучение с длиной волны более 1 мм относится к терагерцовому и микроволновому диапазонам, оно вызвано коллективными колебаниями и вращениями молекул, изгибными колебаниями длинных молекул и т.п.

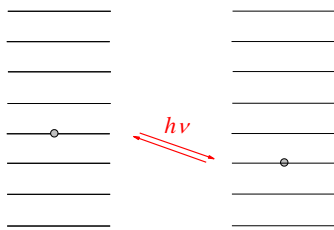


Рис. 16.1

Электромагнитное излучение можно трактовать как поток частиц – фотонов. Для термодинамического анализа свойств излучения необходимо его рассматривать в равновесных условиях. Такие условия реализуются внутри находящейся при постоянной температуре замкнутой полости с излучающими и поглощающими стенками – см. рис. 16.2. В такой корпускулярной модели излучение сходно с газом. Из-за линейности уравнений электродинамики взаимодействие между фотонами можно считать полностью отсутствующим, что соответствует модели идеального газа. Отличием является однако то, что фотоны могут рождаться и исчезать, – соответственно излучаться стенками полости и поглощаться ими. Поэтому число фотонов константой не является, оно зависит от температуры и объема.

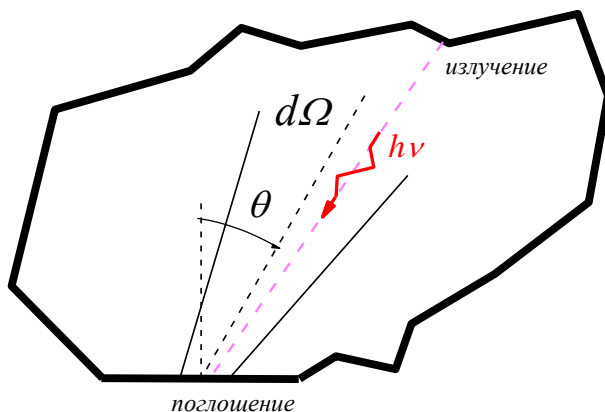


Рис. 16.2.

Пусть полость изготовлена из массивного материала, так что наружу излучение не проходит. Удобно рассматривать случай отсутствия отражения света от стенок, когда есть только два процесса – поглощение и излучение. Это так называемый случай излучения абсолютно черного тела, а само такое равновесное излучение называется черным. Экспериментально излучение абсолютно черного тела можно наблюдать через малое отверстие в полости с обычными стенками, которые могут также отражать излучение – см. рис. 16.3. Действительно, любой луч света в этой полости может выйти наружу лишь после многократного отражения от стенок, за счет чего излучение практически полностью поглощается; излучение же наружу через отверстие обусловлено только излучением самих стенок полости.

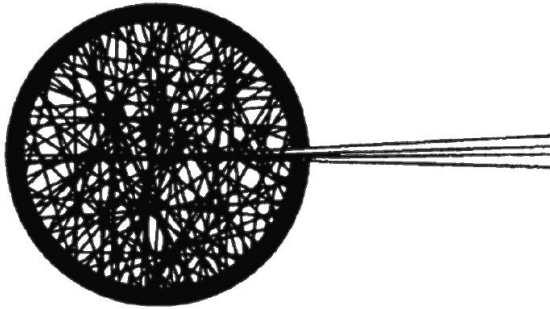


Рис. 16.3

Будем рассматривать некую полость из полностью поглощающего материала – см. рис. 16.2. В равновесном состоянии во всех точках полости установится стационарная плотность энергии излучения  $u(T)$ . Из-за изотропии излучения на поверхность полости в элементе телесного угла  $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$  (от азимутального угла  $\varphi$  ничего не зависит и по нему проведено интегрирование) на единицу площади в единицу времени падает дифференциальный поток энергии

$$dI_0(T) = cu(T) \cos\theta \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{1}{2} cu(T) \sin\theta \cos\theta,$$

где  $c$  – скорость света. Введем излучательную способность поверхности стенок  $E_0(T)$  при температуре  $T$  как величину полной энергии, излучаемой во все стороны в полость в единицу времени с единицы площади. Другими словами,  $E_0(T)$  является потоком излучаемой с поверхности энергии. В равновесии этот поток и падающий поток  $I_0(T)$  должны быть равны:

$$E_0(T) = I_0(T) = \frac{c}{2} u(T) \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta = \frac{c}{4} u(T), \quad (16.1)$$

что связывает излучательную способность стенок  $E_0(T)$  и плотность энергии излучения  $u(T)$  внутри полости. Отметим аналогию этой формулы с формулой (2.4) для потока молекул идеального газа на стенку сосуда.

Наконец заметим, что полная энергия фотонного газа в полости объемом  $V$  есть

$$U(T, V) = u(T)V \quad (16.2)$$

## 16.2 Закон Кирхгофа, спектральный состав черного излучения

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

$$u(T) = \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) d\nu \quad (16.3)$$

Если ввести «парциальную» излучательную способность стенок  $e_0(\nu, T)$  как энергию, излучаемая во все стороны в единицу времени с единицы площади при температуре поверхности  $T$  и в интервале частот от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ , то для нее можно написать аналогичное (16.1) соотношение:

$$e_0(\nu, T) = i_0(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T), \quad (16.4)$$

где  $i_0(\nu, T)$  есть «парциальная» интенсивность падающего света.

Рассмотрим теперь случай, когда материал стенок полости не только поглощает излучение, но и отражает его. То есть материал не является абсолютно черным. В этом случае условие баланса падающей и поглощенной энергии выглядит как

$$e'_0(\nu, T) = \alpha(\nu, T) i'_0(\nu, T), \quad (16.5)$$

где  $\alpha(\nu, T) \leq 1$  – безразмерный коэффициент поглощения (для абсолютно черного тела  $\alpha(\nu, T) = 1$ ). Пусть теперь есть соединенные световодом две полости, одна из которых изготовлена из абсолютно черного материала, материал же другой полости может как поглощать, так и отражать – см. рис. 16.4. Так в равновесии потоки света в обоих направлениях должны быть одинаковы,  $i_0(\nu, T) = i'_0(\nu, T)$ , то комбинацией (16.4) и (16.5) получаем:

$$\frac{e'_0(\nu, T)}{\alpha(\nu, T)} = \frac{c}{4} \rho(\nu, T) \quad (16.6)$$

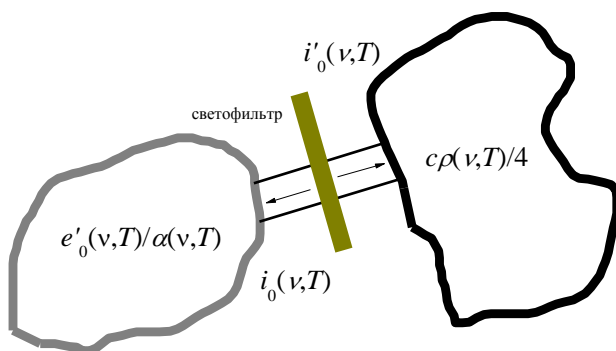


Рис. 16.4.

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

Если речь идет только об абсолютно черных телах, закон Кирхгофа означает, что спектральная плотность энергии излучения  $\rho(\nu, T)$  должна иметь универсальный вид, независимо от материала стенок. Этот вид определяется законами квантовой механики и статистической физики. (Без учета квантовых эффектов интеграл (16.3) расходится; эта расходимость в ранних теориях получила название «ультрафиолетовой катастрофы»). Приведем здесь без вывода выражение для спектральной плотности  $\rho(\nu, T)$  (формула Планка):

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (16.7)$$

где  $h$  – постоянная Планка.

Зависимость как  $e'_0(\nu, T)$  так и  $\alpha(\nu, T)$  от частоты  $\nu$  (эта зависимость называется спектром) для реальных тел имеет пилообразный вид – см. рис. 16.5. Такой вид объясняется дискретностью переходов – см. рис. 16.1. Но их отношение, как это следует из формул (16.6) и (16.7), является плавной функцией.

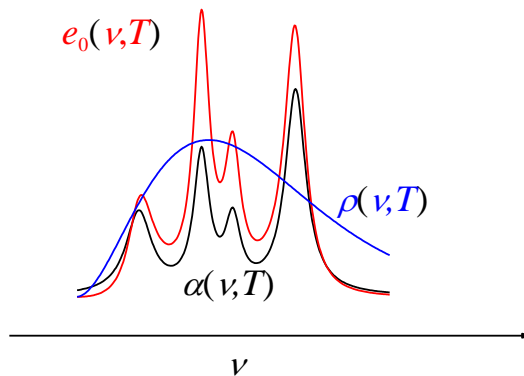


Рис. 16.5.

Функция (16.7) имеет максимум при частоте  $\nu_m$ , определяемой из условия  $h\nu_m = 2.822 kT$  (закон смещения Вина). При повышении температуры максимум плотности  $\rho(\nu, T)$  смещается в область больших частот. Если формулу Планка записать как функцию длины волны света, то тогда максимум спектральной плотности будет определяться из соотношения  $\lambda_m T \approx 3000$  мкм К. При комнатной температуре ( $T = 300$  К) получим, что  $\lambda_m \approx 10$  мкм, что соответствует инфракрасному диапазону излучения.

### 16.3. Давление фотонного газа

Падающее на стенки полости излучение оказывает на них давление. Так как процессы поглощения и излучения фотонов можно объединить в один эффективный процесс, аналогичный удару и отражению молекулы в газе, для газа фотонов будут иметь место аналогичные (2.12) соотношения. Выражение (2.13) для давления идеального газа

$$p = mn\overline{v_x^2}$$

можно представить в виде

$$p = mn\overline{v_x^2} = n\overline{P_x v_x},$$

где  $P_x$  – проекция импульса фотона на ось, перпендикулярную стенке. Для давления газа фотонов с учетом того, что импульс фотона  $P$  равен  $\varepsilon/c$ , где  $\varepsilon$  – энергия,  $c$  – скорость света, скорость  $v = c$ , получаем аналогичное (2.14) выражение:

$$p = n\overline{\varepsilon \cos^2 \theta} = \frac{1}{3} n\overline{\varepsilon} = \frac{1}{3} u(T). \quad (16.8)$$

Таким образом, равновесное излучение в полости действительно можно рассматривать как термодинамическую систему, обладающую температурой (температура стенок), объемом (объем полости) и давлением (определяется (16.8)). В табл. 16.1 для удобства систематизированы термодинамические и кинетические параметры идеального газа молекул и аналогичные параметры газа фотонов. Отметим, что для одноатомного идеального газа аналогичным (16.8) уравнением было бы

$$p = \frac{2}{3} n\overline{\varepsilon} = \frac{2}{3} \frac{U(T)}{V}$$

Табл. 16.1. Идеальный газ молекул в сравнении с газом фотонов

<i>Идеальный одноатомный газ</i>	<i>Газ фотонов</i>
Объем сосуда $V$	Объем полости $V$
Температура сосуда $T$	Температура стенок полости $T$
Число молекул $N = const$	Число фотонов зависит от $T$ и $V$
Плотность молекул $n$	Плотность энергии фотонов $u(T)$
Распределение Максвелла по скоростям молекул $v$ и энергиям $mv^2/2$	Скорости фотонов одинаковы, равны $c$ , энергия распределена по формуле Планка
Поток молекул на стенку $J = \frac{1}{4} n\bar{v}$	Поток энергии на стенку $I_0(T) = \frac{c}{4} u(T)$
Давление $p = nkT = \frac{2}{3} \frac{U(T)}{V}$	Давление $p = \frac{1}{3} u(T)$
Энергия $U(T) = N \frac{3}{2} kT$	Энергия $U(T, V) = u(T)V$

#### 16.4. Закон Стефана-Больцмана

Для нахождения функции  $u(T)$  используется термодинамическое соотношение (15.23):

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

Подстановка в него давления (16.5) и внутренней энергии (16.2) приводит к обыкновенному дифференциальному уравнению первого порядка относительно  $u(T)$ :

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

Отсюда получаем

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

После интегрирования имеем

$$u(T) = aT^4, \quad (16.9)$$

где  $a$  – так называемая радиационная постоянная. Тогда

$$p = \frac{a}{3} T^4 \quad (16.10)$$

(уравнение состояния фотонного газа).

С учетом (16.1) для потока энергии излучения имеем

$$E_0(T) = \frac{ca}{4} T^4 = \sigma T^4, \quad (16.11)$$

где величина  $\sigma$  называется постоянной Стефана–Больцмана. Уравнение (16.11) называется законом Стефана–Больцмана. Из закона Кирхгофа следует, что  $\sigma$  не зависит от природы материала, то есть является универсальной константой (как и радиационная постоянная  $a$ ). Она может быть определена экспериментально, либо рассчитана методами статистической физики. Ее рассчитанное значение:

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5,67 \cdot 10^{-5} \text{ Вт/см}^2 \text{K}^4 \quad (= 5,67 \cdot 10^{-12} \text{ Вт/см}^2 \text{K}^4). \quad (16.12)$$

Отсюда, например, следует, что 1 квадратный метр поверхности при  $0^\circ\text{C}$  излучает около 300 ватт энергии.

Отметим, что закон Стефана–Больцмана может быть применен не только для равновесного излучения в полости (полость понадобилась здесь только для проведения термодинамических расчетов), но к находящимся при постоянной температуре любым излучающим поверхностям. Его можно также применить к излучению поверхности солнца. (Это звучит парадоксально, но солнце является абсолютно черным телом – оно поглощает все падающие на него лучи).

### *Упражнение для самостоятельной работы*

Показать, что для фотонного газа

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

.

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

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