

Теория равновесных систем

И.А.КВАСНИКОВ

1

ТЕРМОДИНАМИКА

Издание второе,
существенно переработанное и дополненное

Было допущено Государственным комитетом СССР по народному образованию в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по специальности «Физика».

Книга удостоена Ломоносовской премии, присужденной Ученым советом МГУ им. М.В.Ломоносова «за создание уникального курса лекций и учебного пособия по статистической физике и термодинамике».



Москва • 2002

URSS

Рецензенты:

акад. Л. В. Келдыш,
кафедра физики МПГУ им. В. И. Ленина

Квасников Иридий Александрович

Термодинамика и статистическая физика. Т.1: Теория равновесных систем: Термодинамика:
Учебное пособие. Изд. 2-е, суш. перераб. и доп. — М.: Едиториал УРСС, 2002. — 240 с.
В 3-х т.

ISBN 5-354-00077-7

В основу учебного пособия, написанного в соответствии с программой по теоретической физике, положен курс лекций, читаемый автором на физическом факультете МГУ. Первый том включает в себя материал по аксиоматике макроскопической термодинамики, общим проблемам теории и основным прикладным вопросам.

Пособие разделено на две части: основную, отражающую главным образом материал, включаемый в лекционный курс, и дополнительную — задачи по основному материалу и оформленные в виде задач дополнительные вопросы, не выходящие за рамки тематики, установленной программой.

Для студентов физических специальностей вузов.

Издательство «Едиториал УРСС». 117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября, д. 9.
Лицензия ИД № 05175 от 25.06.2001 г. Подписано к печати 18.02.2002 г.
Формат 70×100/16. Тираж 2100 экз. Печ. л. 15. Зак. № 20.
Отпечатано в АООТ «Политех-4». 129110, г. Москва, ул. Б. Переяславская, 46.



ISBN 5-354-00076-9 (Полное произведение)
ISBN 5-354-00077-7 (Том 1)

© Едиториал УРСС, 2002

Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, если на то нет письменного разрешения Издательства.

Предисловие ко второму изданию	5
Предисловие к первому изданию	6
Глава 1. Аксиоматика макроскопической термодинамики и некоторые общие вопросы теории	17
§ 1. Объект исследования	17
§ 2. Задание термодинамической системы и ее состояния в макроскопической теории	27
§ 3. Физические ограничения термодинамической теории	35
§ 4. Начала термодинамики	40
а) I начало термодинамики	41
б) II начало термодинамики	43
в) III начало термодинамики	47
г) Замечания к I, II, III началам термодинамики, некоторые общие следствия и немного истории	48
д) II начало термодинамики для неравновесных процессов (или вторая часть II начала термодинамики)	62
§ 5. Термодинамические потенциалы (общее рассмотрение и два примера их использования в конкретных задачах равновесной теории)	64
а) 1-я группа термодинамических потенциалов	65
б) 2-я группа термодинамических потенциалов	69
в) 3-я группа термодинамических потенциалов	70
г) Определение термодинамических потенциалов в рамках макроскопической теории	71
д) Аддитивная структура термодинамических потенциалов многокомпонентных систем	74
е) Равновесное электромагнитное излучение	77
ж) Гальванические и топливные элементы	87
§ 6. Экстремальные свойства термодинамических потенциалов, условия термодинамического равновесия и термодинамической устойчивости систем	90
а) Условия равновесия и устойчивости пространственно однородной системы	93
б) Условия равновесия однофазной термодинамической системы во внешнем поле $U(\vec{r})$	99
в) Общие условия равновесия фаз в термодинамических системах	104
г) Фазовые переходы 1-го рода	106
д) Правило Максвелла	110
е) Метастабильные состояния фаз	113
ж) Фазовые переходы 2-го рода	117
з) Фазовые переходы λ -типа	119
и) Полуфеноменологическая теория фазовых переходов 2-го рода	123
к) Обобщение полуфеноменологической теории. Критические индексы	126
§ 7. Обсуждение	143

Задачи и дополнительные вопросы	145
§ 1. Некоторые математические вопросы	145
§ 2. Оценки времен релаксации	152
§ 3. Работа в квазистатической термодинамике	155
§ 4. Калорические свойства системы, политропические процессы	160
§ 5. Термодинамическое задание системы и расчет ее характеристик	165
§ 6. Условия устойчивости равновесного состояния термодинамической системы	174
§ 7. Циклы тепловых установок	177
§ 8. Стационарное течение идеального газа	182
§ 9. Безэнтропийные методы в термодинамике	189
§ 10. Энтропия смешения	193
§ 11. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса и фазовые переходы 1-го рода	197
§ 12. Фазовый переход в системе Ван-дер-Ваальса	201
§ 13. Слабые растворы. Химическое равновесие	212
§ 14. Фазовые переходы 2-го рода, поведение систем вблизи критической точки и λ -переходы	221
Именной указатель	236
Предметный указатель	237

Для ориентировки в общем плане всего учебного пособия и понимания встречающихся ссылок на материал последующих томов, приводим общую схему этих томов (только названия глав, без конкретизации параграфов).

Том 2. Термодинамика и статистическая физика.

Теория равновесных систем. Статистическая физика

**Глава 1. Основные положения статистической механики равновесных систем.
Распределения Гиббса**

Глава 2. Идеальные системы в статистической механике

**Глава 3. Статистическая механика неидеальных равновесных систем
(некоторые вопросы теории)**

Том 3. Термодинамика и статистическая физика.

Теория неравновесных систем

Глава 1. Теория флуктуаций

Глава 2. Брауновское движение

Глава 3. Некоторые вопросы теории случайных процессов

Глава 4. Термодинамическая теория необратимых процессов

Глава 5. Кинетические уравнения в статистической механике

(Все главы включают разделы задач и дополнительных вопросов.)

Предисловие ко второму изданию

Предлагаемое вниманию читателей новое трехтомное издание курса по термодинамике и статистической физике представляет собой полностью переработанный материал двух книг, вышедших в издательстве МГУ в 1987 и 1991 гг.: *И. А. Квасников. «Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем»* (М.: Изд-во МГУ, 1987. 560 с.) и *И. А. Квасников. «Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем»* (М.: Изд-во МГУ, 1991. 800 с.).

Первый том настоящего издания включает в себя первый раздел учебного пособия по теории равновесных систем. Разделение пособия на две части было связано исключительно с решением технических проблем: после исправления в издании 1991 года всех неточностей, неизбежно возникающих при традиционном для того времени ручном наборе, рациональной переработки некоторых фрагментов пособия и включения целого ряда дополнений, объем и без того достаточно толстой книги увеличился бы до неудобных в эксплуатации размеров.

Признавая целесообразность такого решения, следует отметить, что с точки зрения идейных позиций, установившихся в XX веке, такое разделение, мягко говоря, неестественно, так как макроскопическая теория представляет собой неотделимую от статистической физики науку. Хотя она и является предтечей последней и первоначально развивалась как бы автономно, общность исходных положений и задач теории, использование макроскопических понятий в микроскопической теории и проникновение микроскопических представлений о природе теплового движения в макроскопическую термодинамику делает по крайней мере равновесную теорию единым теоретическим разделом современной физики.

В 1992 году Ученый совет Московского государственного университета расширил тематику присуждаемых Ломоносовских премий, включив в состав претендентов также и авторов учебных пособий. Первое издание двухтомного курса по термодинамике и статистической физике стало первым учебным пособием, удостоенным этой премии с формулировкой «за создание уникального курса лекций и учебного пособия по статистической физике и термодинамике». Небольшой по тем временам тираж, а также постоянный читательский спрос превратили пособие в букинистическую редкость, что и повлияло на возникновение идеи о его переиздании.

Активную роль в этом мероприятии сыграло издательство УРСС, возглавляемое Доминго Марин Рикой, физиком по образованию, выпускником физического факультета МГУ. Его научный подход к подбору публикуемых материалов обеспечил появление ряда интереснейших изданий по теоретической физике и математике. Автор приносит ему искреннюю благодарность за проведенную работу и то внимание, которое он оказал автору лично и которое было оказано при подготовке данной публикации.

Автор также выражает признательность сотрудникам издательства, успешно доработавшим представленный материал, который и предлагается теперь вниманию заинтересованных читателей.

Предисловие к первому изданию

Предлагаемая читателям книга¹⁾ образует общий цикл с вышедшим в 1987 г. в Издательстве МГУ учебным пособием автора «Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем», представляя его первую часть. В целом курс «Термодинамика и статистическая физика» является последним из общих разделов теоретической физики (он следует за разделами «механика», «электродинамика» и «квантовая механика») и читается на дневном отделении физического факультета МГУ для студентов IV курса всех специальностей в течение двух семестров. Материал, включаемый в этот раздел теоретической физики, не только обширен, но еще и в известной степени разнороден: за период становления термодинамики и статистической физики как науки, охватывающий наиболее продуктивные в научном плане годы XIX и XX столетий, произошло заметное расслоение первоначально единой «теории теплоты» на отдельные разделы, которые стали развиваться затем как вполне самостоятельные теоретические направления. Предназначенный для общей студенческой аудитории курс включает только самые основные, традиционные и ставшие как бы обязательными и определяющими индекс общей теоретической грамотности разделы статистической физики и не охватывает, к сожалению, целого ряда важных вопросов современной теории, относящихся к квантовой статистике, теории конденсированного состояния, теории твердого тела и другим, которые уже включаются в программы специальных курсов и кандидатских минимумов.

Данная книга посвящена изложению равновесной теории статистических систем. Это отражено в ее подзаголовке. В учебном плане этот материал предшествует неравновесной теории: он читается на физическом факультете МГУ в осеннем семестре, а неравновесная теория — в следующем за ним весеннем. В связи с этим при немногочисленных ссылках на уже вышедшее пособие, имеющее, как мы видели выше, достаточно пространное наименование, мы будем сопровождать его римской цифрой II и писать ТД и СФ-II²⁾ (это единственное используемое в книге сокращение) с последующим указанием главы и параграфа. Инверсия в последовательности опубликования пособий по первой и второй частям курса, произошедшая не преднамеренно, а в силу обстоятельств, как всегда в подобных случаях весьма далеких от обсуждаемых в книге проблем, не означает, что автор уступил мнению ряда авторитетных специалистов, полагающих, что изучение статистической физики надо начинать именно с неравновесной теории. Предлагают даже выводить распределение Гиббса (см. гл. II³⁾ данной книги) с помощью *H*-теоремы (см. ТД и СФ-II, гл. V⁴⁾, § 5), т. е. деформировать всю аксиоматику теории. Конечно, неравновесные состояния во времени предшествуют равновесным, и это одна из основных аксиом статистической теории, более того, равновесных систем в буквальном понимании в окружающей нас природе вообще нет. Студент IV курса, который уже получил

¹⁾ Имеется в виду: Квасников И. А. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. М.: Изд-во МГУ, 1991. 800 с.

²⁾ Том 3 настоящего издания.

³⁾ Том 2, гл. 1 настоящего издания.

⁴⁾ Том 3, гл. 5 настоящего издания.

предварительную подготовку по вопросам молекулярной теории в рамках общего курса физики и представляет предмет в общих чертах, в вопросах методики обычно пассивен, его не удивить примерами показательного строительства, которое начинается с верхнего этажа и крыши. Однако даже при выборе такого варианта нулевой цикл строительства все равно необходим и, главное, ответственен. Принятие высказанных выше соображений в качестве основных при таком построении курса означало бы, что мы сочли целесообразным исследовать возбужденные состояния системы, не установив структуры того состояния, над которым эти возбуждения сформированы. В квантовой механике подобная «инверсия» вряд ли собрала бы большое число сторонников. Исторически развитие науки на первый взгляд как будто следовало этому обратному ходу. И дело здесь не в том, что начиная с древнейших времен рассмотрению движения в окружающей нас природе уделялось больше внимания, чем отдельным ее статическим состояниям, которые, как в механике, полагались частными случаями. Существенно то, что при становлении статистической механики как теоретической науки основные идеи кинетической теории были высказаны Больцманом почти на 30 лет раньше, чем Гиббс сформулировал (как раз на рубеже XX в.) основы равновесной статистической физики. Понятие статистического равновесия системы многих частиц оказалось сложнее, чем первоначальные кинетические представления о ней. Полное осознание парадоксальности этой исторической инверсии произошло уже в XX в.

Тематика первой части курса, достаточно подробно отраженная в оглавлении, естественным образом распадается на два больших раздела⁵⁾: макроскопическую термодинамику и статистическую механику равновесных систем. Благодаря тому что на физическом факультете удалось спланировать учебный процесс так, что часть обязательного материала переносится на семинарские занятия, которые проводятся по единой системе заданий, то, как правило, первые 7–8 лекций этого курса (осенний семестр включает обычно до 22 лекций) посвящены макроскопической термодинамике (ей же посвящается более трети всех семинарских занятий), а затем уже читается равновесная статистическая механика, представляющая основной материал этого семестра. Автор отказался от возможности объединить оба раздела (тома. — *Прим. ред.*), «растворив» материал первого во втором, чтобы не создавать иллюзии, что макроскопическая теория имеет характер предварительного введения, формулировки и положения которого в дальнейшем при рассмотрении микроскопической теории будут переосмысливаться, уточняться и т. д. Напротив, в этой части закладываются те основные и общие представления теории, без понимания которых развитие микроскопической теории было бы просто невозможным. К таким понятиям следует отнести в первую очередь понятие термодинамической системы с ее особенностями, понятие равновесного состояния такой системы и его свойств, понятия температуры, энтропии, химического потенциала (т. е. величин, не имеющих аналогов в механике) и т. д., наконец, основные начала термодинамики, которые и в микроскопической теории сохраняют свое аксиоматическое значение. Следует отметить, что сама аксиоматика макроскопической термодинамики за прошедшие полтора столетия настолько обговорена и продумана, что ее внутренняя органическая взаимосвязанность (речь идет о квазистатической теории) стала служить примером логического построения теории (после, конечно, теоретической механики). Особо отмечая эту ее особенность, Анри Пуанкаре заметил, что «в термодинамике нельзя сделать ни малейшей бреши, не разрушив всего ее здания» (H. Poincare, 1911).

⁵⁾ Тома 1 и 2 настоящего издания.

Каждая глава данного пособия разделена на две приблизительно равные части: первая, являющаяся основной, построена главным образом на лекционном материале, а вторая помимо несложных задач в основном представляет дополнительный материал к обсуждаемой в главе теме, частично включаемый автором в лекционный курс без вынесения его на экзамен и предназначенный для самостоятельной его проработки. Это позволило, во-первых, соблюсти известный принцип Ньютона: «При изучении наук примеры полезнее правил». Во-вторых, читатель получил возможность легко дифференцировать, какой материал пособия является основным, а какой дополнительным, в рамках которого можно в соответствии со своими интересами сделать выбор. И, в-третьих, оформление этих дополнительных сюжетов в виде отдельных задач, в которых условие выглядит иногда как развернутый заголовок, или небольших циклов из них может быть при рассмотрении развернутых вопросов и не всегда органично, но это позволило сохранить в целом удобную формальную структуру, принятую в вышедшем ранее пособии ТД и СФ-II⁶⁾.

Имея богатую и достаточно долгую историю, макроскопическая термодинамика и равновесная статистическая механика нашли свое отражение в достаточно большом числе посвященных им книг и различных руководств. Только в библиотеке физического факультета их можно набрать много десятков. И большинство из них по-своему оригинальны и интересны. Напомним, что существовала давняя традиция, бытовавшая в свое время и на физическом факультете, — посвящать термодинамике целых полгода, материал же по равновесной статистической физике, а также по кинетике вместе буквально уминался до размеров, позволявших разместить его в одном учебном семестре. Такой благоприятный для термодинамики вариант чтения курса, естественно, находил отражение в отдельных книгах по термодинамике и отдельных книгах по статистической физике, которые потом уже начинали самостоятельную жизнь. При принятом теперь на физическом факультете МГУ варианте, когда макроскопическая термодинамика читается практически месяц и когда эта глава не является самой трудной для ее понимания аудиторией (в математическом же отношении она откровенно примитивна) и доминирующей в курсе, возникает необходимость в соответствующим образом сбалансированном учебном пособии или списке рекомендованной литературы. Как-то не в духе времени рекомендовать студентам в качестве «дополнительного чтения» в течение семестра или при подготовке к экзаменам объемные руководства (при общей значительной загруженности учебными и не только учебными делами они в основном игнорируют подобные рекомендации или воспринимают их чрезмерность как форму насмешки). В связи с этим в своем обзоре автор ограничивается абсолютным минимумом дополнительной литературы, воспользовавшись для этого рекомендациями программы по данному курсу, ознакомившись с которым читатель поймет, что рассчитанный на семестр суммарный объем литературы только из этого списка превышает разумные нормы восприятия нормального студента даже в случае его исключительного прилежания. Однако следует заметить, что даже беглое знакомство с этими руководствами (просмотренными хотя бы по принципу рекомендованного рекламой ускоренного чтения страниц «наискосок») весьма поучительно с точки зрения расширения кругозора, так как у читателя появляется возможность сравнить предложенные автором подходы к изложению основного материала с бытующим в литературе.

Итак, по первому тому курса — *Базаров И. П.* Термодинамика. М., 1983. 343 с. — это достаточно популярный учебник университетского уровня, выдержавший несколько изданий. Из известного и неоднократно переиздававшегося цикла учебников

⁶⁾ Том 3 настоящего издания.

по теоретической физике Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица к нам непосредственное отношение имеет том V (Статистическая физика. М., 1970. 583 с.) (по второму тому курса), несколько сложный для студентов не теоретиков. Хорошо известны старшему поколению пособия М. А. Леонтовича «Введение в термодинамику» и «Статистическая физика», переизданные в виде одной книги в 1983 г. (первые два тома курса). Из зарубежных переведенных изданий упомянем два прекрасных руководства: *Хуанг К.* Статистическая механика. М., 1966 и *Кубо Р.* Статистическая механика. М., 1967. Автор считает, что огромную пользу приносит знакомство (пусть даже не доскональное) с оригинальным изложением основных вопросов теории, например, желающему полнее разобраться в методе корреляционных функций можно порекомендовать основополагающую работу акад. Н. Н. Боголюбова «Динамические проблемы в статистической физике» (М., 1946; последнее переиздание см.: *Боголюбов Н. Н.* Избранные труды по статистической физике. Изд-во МГУ, 1979), желающему ознакомиться с идеологией и формулировками самого Гиббса — его монографию «Основные принципы статистической механики» (см.: *Гиббс Д.* Термодинамика. Статистическая физика. М., 1982). Эти рекомендации можно было бы, уже выходя за рамки списка, предлагаемого программой, продолжить и далее, так как почти в каждой изданной у нас книге по статистической физике имеются яркие места и интересные находки, но мы условились выше ограничиться обзором лишь минимального их числа.

Покончив в основном с методическими вопросами, скажем несколько слов об истории предмета. Именно об истории термодинамики и статистической физики как научных направлений, а не о развитии представлений человека о тепле, холоде, огне и сырости. Конечно, современному исследователю идея Аристотеля, жившего в IV в. до н. э., о построении мироздания с помощью четырех изначальных стихий представляется, может быть, и образной, но не научной, и общая концепция его — совсем не материалистической. Все так. Но не надо также забывать, что именно он ввел в обиход слово «физика» (два из его научных трактатов назывались «*Physica*», от греческого *φύσις* — природа, и «*Mechanica*») и определил понятие движения в природе как изменения вообще. Трудно, конечно, теперь «думать за Аристотеля». Расплывчатость и общность формулировок и идей древних, а подчас и не очень древних мыслителей так и подталкивают использовать отдельные их положения в нужном для нас смысле, чтобы тем самым как бы подкрепить свою аргументацию их высоким авторитетом. Эти идеи высказывались достаточно неупорядоченно, и были притом самыми разнообразными. Про неправдоподобные и откровенно мистические человечество почти что забыло. Те же, которые оказались созвучными физическим представлениям XIX–XX вв., вспомнили, их повторяют, не переставая удивляться «прозорливости» древних философов (при этом в их расплывчатые формы подчас вкладывают смысл, о котором авторы прошедших времен и не подозревали). Вопрос о воздействии на систему и ее реакции (т. е. изменении ее состояния, ее движения в обобщенном понимании) был далеко не тривиальным, пока натурфилософы не додумались рационально разделить общее изменение состояния системы на отдельные виды движений: тело может смешаться (изменение механического состояния), тело может нагреваться (изменение термодинамического состояния) и т. д., включая и любые сочетания отдельных крайних случаев. Следует заметить, кстати, что предложенное Аристотелем смысловое разделение видов движений на естественные (происходящие самопроизвольно) и вынужденные (происходящие под действием сил), если его отнести к термодинамическим системам, не так уж бессмысленно: самопроизвольное изменение состояния в направлении достижения состояния равновесия составляет существо нулевого начала термодинамики, а пропорциональность скорости вынужденного движения приложенной силе характерна для движения тел в вязкой среде (Аристотель не представлял себе

свободного механического движения и не знал закона инерции, эти представления сформировались много позже, лишь в эпоху Галилея (G. Galilei, 1609)). Однако все же следует признать, что в целом, несмотря на образность и яркость отдельных высказываний, никто из натурфилософов античности разумных с современной точки зрения основ теории теплоты не заложил.

Если обратиться к теории теплоты как к дисциплине, которую проходят на IV курсе физического факультета, то это не часть натурфилософии, а раздел теоретической физики, имеющий достаточно определенное и четкое строение. Возникновение же теоретической физики обычно связывают с работами Ньютона. Именно он (I. Newton, 1687) более трехсот лет назад заложил основы первого ее раздела — теоретической механики, причем сформулировал ее как замкнутый аппарат, который позволил решать любые задачи о механическом движении тел на уровне математического расчета. По ньютоновскому образцу в последующее время стали строиться и другие разделы теоретической физики. В идеальном варианте структуру такого раздела можно представить следующим образом:

а) формируются аксиомы (или начала), исходные положения теории. При этом определяется не только условный язык, не только устанавливается определенная договоренность что и как называть и понимать (т. е. своеобразная «конвенция» взаимопонимания Пуанкаре), но и круг явлений, охватываемый этими началами, и общие ограничения данного теоретического направления (т. е. «конвенция» заключается не для удобства осуществления последующих мысленных экспериментов, а в соответствии с объективной реальностью и с полным пониманием области применимости принимаемых аксиом);

б) формируется математический аппарат теории, например принятые в а) аксиомы записываются в виде замкнутой системы уравнений со всеми условиями, необходимыми для получения (в принципе, конечно) однозначных их решений;

в) приложение этого аппарата для расчета конкретных физических задач (не исключено, что при этом будут разрабатываться специальные математические методы аналитического или численного исследования и т. д. и т. п.). Сопоставление получаемых в результате этих расчетов результатов с экспериментом служит той обратной связью, которая подтверждает, а иногда и корректирует систему исходных аксиом теории и ее ограничений.

Заметим, кстати, что при таком идеальном построении теории некоторые из ее выводов могут быть использованы в качестве части аксиом, которые при этом становятся уже «продуктом» теории (разные варианты обратных постановок проблем). Так что иногда бывает, что вопрос о том, какие именно положения следует выбрать в качестве исходных, а какие должны получаться как следствие, не имеет однозначного решения, и разные авторы подходят к вопросу об аксиоматике по-разному в соответствии со своим пониманием предмета, с принадлежностью к определенной школе и т. п.

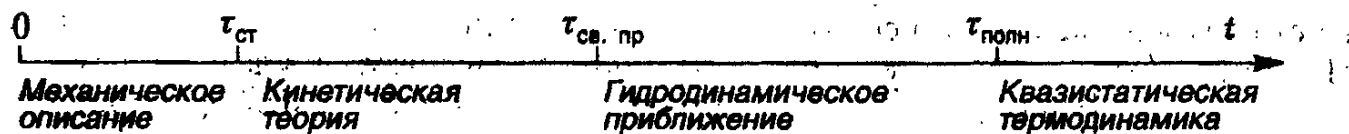
Все сказанное выше относится, естественно, к идеальному варианту воплощения формы построения какой-либо теории. Не надо забывать, однако, что и по отношению к аксиоматике какого-либо из разделов теоретической физики существует своя «проблема Гёделя». Конечно, в связи с развитием машинной техники, методы которой начинают вытеснять аналитический подход, в котором каждый шаг совершается и контролируется исследователем, проблема непротиворечивого построения системы исходных аксиом в математике, которую достаточно остро поставил Курт Гёдель (K. Gödel, 1931) по отношению к исходным ее разделам, становится особенно актуальной.

В теоретической физике дело обстоит все же спокойнее в основном благодаря иному, чем у математиков, подходу к самому процессу исследования. Обычно физики

даже и не обсуждают возможности появления геделевской проблемы (сознательно или делают вид, что не замечают ее) и берут некоторую исходную теоретическую схему (возможно, что и неполную или переопределенную, но освященную авторитетами), называя ее исходными уравнениями, началами или еще как-либо, и если потом по мере развития формализма применительно к конкретным физическим задачам возникает опасность появления нефизических решений, то они не воспринимают это как крах теории или трагедию замысла, а тут же усматривают те дополнительные условия, использование которых исключает появление нефизических результатов, молчаливо полагая, что эти уточнения, реализуемые обычно в виде определенных математических действий или просто рецептов, не имеют, как говорят юристы, обратной силы действия. Особенно ярко это проявляется при использовании физиками полуфеноменологических подходов, так раздражающих математиков, являющихся своеобразным противоядием и против несовершенства исходных позиций, и против непреодолимых трудностей последовательного рассмотрения какой-либо конкретной проблемы, когда считается вполне допустимым по мере ее рассмотрения добавлять необходимые для сохранения общей физической концепции предположения о структуре искомого решения, не всегда даже заботясь о доказательстве того, совместимы ли они с общими исходными положениями теории. И если какое-либо теоретическое построение исследователю с физическим строем мышления кажется достаточно убедительным и воспринимается как доказательство, то это не исключает того, что «математику» оно будет представляться лишь наводящим соображением, — дело в различии подходов: «физик» все время старается не упустить из виду реальность рассматриваемого им явления природы (обычно сложного, так как простые уже давно изучены), проверяя свои выводы на конкретных (иногда модельных) примерах и считая математические трудности по сравнению со смысловыми как бы менее важными, «математик» же, ограничиваясь исследованием даже простой физической ситуации, стремится так сформулировать исходные условия, предположения и аксиомы, чтобы их совокупность позволила бы все дальнейшее рассмотрение представить как последовательность дефиниций, теорем и следствий, т. е. в виде до предела формализованной абстрактной самостоятельно живущей математической схемы.

И еще несколько слов об аксиоматике рассматриваемого нами раздела теоретической физики. Во-первых, это не «один-два-три», где каждый счет — это самостоятельный логический шаг. Основные представления и начала термодинамики и статистической физики воспринимаются лишь в совокупности и целиком, хотя и излагаются в какой-либо последовательности, отвечающей вкусам автора, его опыту и т. д. Во-вторых, стремление математизировать макроскопическую термодинамику вряд ли до конца оправдано и не вызывается какими-либо внутренними заложенными в ней причинами, тем более что эта предпринимаемая некоторыми авторами формализация касается в основном квазистатической теории. Между тем именно квазистатический вариант теории, будучи предельным, физически никогда не реализуется: это самый последний (послегидродинамический) этап эволюции системы, когда фигурирующие в теории интервалы времени Δt значительно превышают время релаксации системы к состоянию полного ее равновесия. Небесполезно представить себе заранее (подробно этот вопрос рассматривается во второй части курса, см. ТД и СФ-II, гл. V⁷⁾) последовательность характерных для статистических систем временных масштабов в ее эволюции, которую для системы типа газа из нейтральных частиц можно представить в виде схемы (с.12), на которой указаны характерные временные масштабы: среднее время взаимодействия частиц $\tau_{ст}$, среднее время свободного пробега $\tau_{св. пр}$ и время установления

⁷⁾ Том 3, гл. 5 настоящего издания.



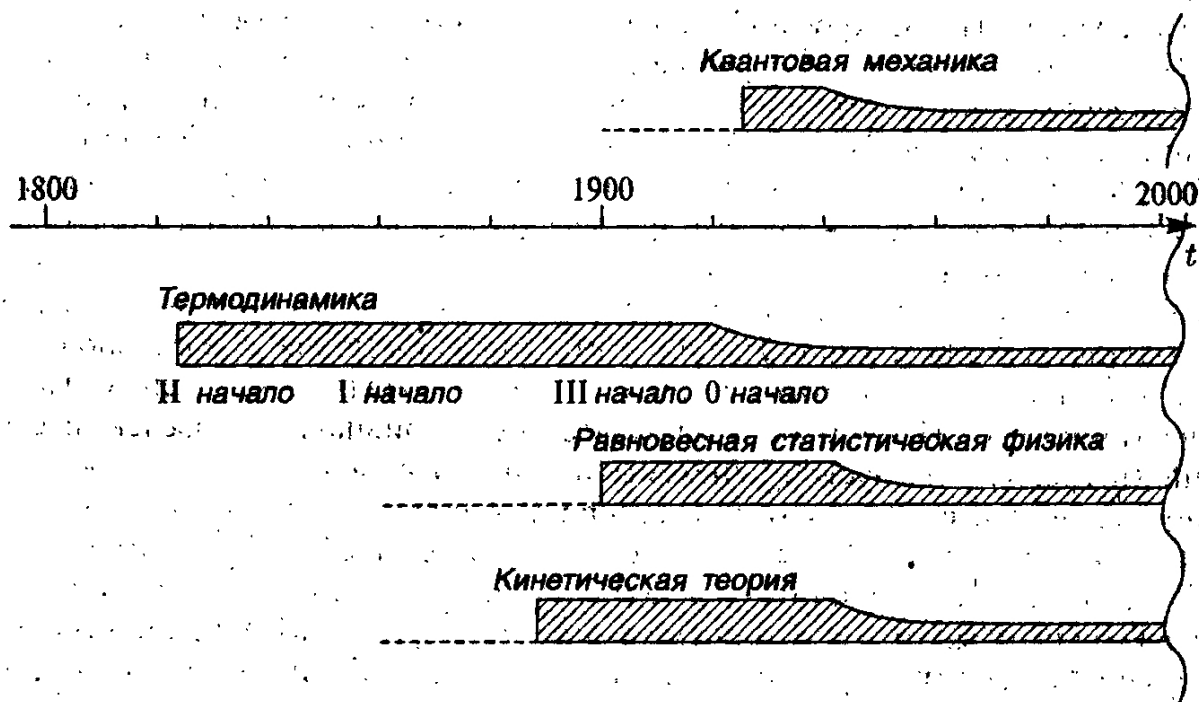
полного состояния термодинамического равновесия $\tau_{полн}$. Соизмеряя необходимые для описания эволюции системы временные интервалы Δt с этими масштабами, можно при $\Delta t \lesssim \tau_{ст}$ использовать аппарат механики, при $\Delta t \gg \tau_{ст}$ — кинетической теории, при $\Delta t \gg \tau_{св. пр}$ — гидродинамики и только при $\Delta t \gg \tau_{полн}$ — аппарат квазистатической термодинамики и равновесной статистической механики.

Заметим еще, что в термодинамике и статистической теории, рассматривая системы, соразмерные с наблюдателем (мы будем условно называть их системами лабораторных размеров), мы будем фиксировать их состояние не только во времени (т. е. писать t и $t + dt$, где, как уже отмечалось, в случае квазистатической теории $dt \gg \tau_{полн}$), но и в пространстве (или выделять отдельные части системы), т. е. писать x и $x + dx$. И тут следует снова напомнить различие в понимании математической символики в математике и физике. В математике dx и dt — бесконечно малые величины в традиционном идеальном их понимании. В физических теориях (даже в механике) они малы в масштабах, принятых для описания данной системы и происходящих в ней явлений, но при этом всегда остаются значительно больше каких-то характерных «микроскопических» масштабов δx и δt (в связи с этим величины dx и dt называют иногда физическими или макроскопическими бесконечно малыми величинами). Соответственно переосмысливаются понятия непрерывности функции, ее производной и т. д. Для статистических систем эти масштабы δx и δt достаточно четко определены, и мы будем об этом своевременно еще говорить.

В связи с проблемой математизации теории отметим еще одну особенность рассматриваемой нами теории. В ее аппарате фигурируют величины, не имеющие аналогов в механике, электродинамике и т. д., которые, так же как x и t , прямо или косвенно связаны с нашими ощущениями и показаниями приборов и которые характеризуют те свойства системы, которые появляются в ней в связи с ее многочастичностью. Причем речь идет здесь не о тривиальном введении средних величин (в среднем на частицу системы и т. п.), а о появлении качественно новых (по сравнению с механикой) характеристик системы, использование которых опять же накладывает определенные требования на минимальные масштабы δx и δt . Прежде всего из таких величин, характеризующих особенности систем, состоящих из большого числа частиц, следует отметить температуру T . Маленький ребенок, едва научившись говорить, объяснит вам, что такое градусник и что такое температура: ему все это совершенно понятно, и он уже не нуждается в разъяснениях. В зрелом возрасте мы тоже не требуем разъяснений по этому поводу, когда прислушиваемся к прогнозу температуры на завтра. Бытовое осмысление термодинамических понятий, стихийно провоцируемое повседневным общением с окружающим нас миром, притупляет внимание и требовательность по отношению к логическому построению макроскопической теории, к осмысленному выстраиванию в ряд термодинамических понятий. Несмотря на привычную в наше время обиходность температуры как параметра системы, это достаточно сложное понятие, появление которого в физике нового времени обычно связывают с построенным Галилеем (1592) прообразом термометра (не исключено, конечно, что это был не первый термометр на Земле, вспомним, что в древнейших захоронениях были обнаружены даже остатки электрохимических элементов тока явно не внеземного происхождения, появившиеся в Европе лишь в самом конце XVIII в.), а окончательное понимание того, что такое температура на уровне микроскопической теории, связавшей это понятие

со структурой смешанного состояния, произошло лишь в первой четверти XX века. На этом вопросе мы будем еще неоднократно останавливаться в дальнейшем.

При прохождении любого из разделов теоретической физики исторические сведения не только интересны сами по себе, но и необходимы, так как они ориентируют читателя, так сказать, во временном аспекте данной науки, причем тут нужны не только даты. Значительно важнее и поучительнее было бы раскрыть психологию процесса открытия, общую обстановку, остроту дискуссий, характеры отдельных личностей и т. д. Но подобный высокий исторический уровень не вписывается в наши задачи, мы будем излагать наш материал не в его историческом развитии, где что-то запаздывает, что-то опережает, а что-то является вообще заблуждением, а в современном рациональном его построении: последовательность в изложении основополагающих идей — это привилегия учебных пособий. Если же говорить об истории изучаемого предмета в целом, точнее, об общей ее хронологии (собственно история предмета будет раскрываться естественным образом по мере изложения материала), то необходимо заметить, что период становления термодинамики и статистической физики охватывает более столетия (для сравнения: идеология и аппарат нерелятивистской квантовой механики были разработаны за срок в десять раз более короткий). Общая хронология этого процесса представлена на схеме:



Мы видим, что история сложилась так, что в «создании» термодинамики приняло участие не одно (как в случае с квантовой механикой), а несколько поколений ученых-физиков (и среди них — много выдающихся), а отсюда — много точек зрения, различных подходов, формулировок, различных мнений об одних и тех же вопросах, пестрота обозначений и т. д. и т. п. Это объясняет и определенную неоднородность материала, своеобразное смешение микроскопических и макроскопических понятий, молекулярно-кинетических представлений и откровенной феноменологии. Это сказывается и на формальной структуре некоторых разделов изучаемого предмета, в частности термодинамики; в ней устойчиво сохраняется старая традиция (это особенно чувствуется в начальных параграфах гл. I), основывающаяся на использовании словесных логических построений (в данном случае оказывающихся даже более экономными, чем введение математической символики, обозначений, действий и т. п.), а также достаточно примитивный (по сравнению с используемым

в электродинамике и квантовой механике) математический аппарат, оперирующий лишь начальными сведениями из дифференциального и интегрального исчисления. Следует отметить, однако, что эта примитивизация возникает вследствие желания рассмотреть специфически термодинамические эффекты в «маленьком» пространственно однородном кусочке реальной макроскопической системы, и, конечно, сложив эти кусочки (при наличии пространственной неоднородности для учета градиентных эффектов необходимо будет привлечь также и методы неравновесной теории), мы придем к необходимости рассматривать систему уравнений в частных производных типа уравнений гидродинамики с вязкостью, химическими превращениями и т. п., решение которых с соответствующими начальными и граничными условиями в общем случае составит сложнейшую проблему математической физики.

История равновесной статистической механики получилась несколько иной: все основные ее положения и идеи были сформулированы (хотя и на уровне классической теории) одним человеком — Джосайей Гиббсом. Окончательное же оформление равновесной теории как будто бы ждало четверть века до появления квантовой механики, после чего она получила полное свое завершение как современная микроскопическая теория, выводы которой в конечном счете питают те общие проблемы, о которых мы только что говорили. В математическом отношении эта часть теории, использованная даже для рассмотрения пространственно однородного «кусочка» реальной физической системы, практически оказывается очень сложной хотя бы потому, что она должна включать в себя точное решение соответствующей квантовомеханической задачи большого числа частиц (в классической теории этой трудности нет). В связи с этим в статистической механике (и в нашем пособии тоже) уделяется достаточное внимание идеальным системам и моделям, для которых эта квантовомеханическая часть оказывается решенной и на первый план выступают специфические статистические проблемы. Кроме того, результаты рассмотрения точно решаемых моделей психологически воспринимаются как достоверные, так как каждый может воспроизвести самостоятельно все необходимые расчеты (чего нельзя сказать о результатах, получаемых численными методами для гораздо более сложных задач).

Теперь о самом предлагаемом вниманию читателя пособии. Содержание его достаточно подробно отражено в оглавлении, которое предшествует читаемому предисловию, и поэтому в пересказе не нуждается. Хочется сразу отметить, что основной материал всех его четырех глав⁸⁾ — это не совсем обработка читаемых лекций (их конспект составил бы тонкую тетрадку), а дополнительные их части — совсем не пособие к семинарским занятиям, так что все в целом — это не развернутая шпаргалка к экзаменам: в этом выпуске содержится больше, чем успевают сказать лектор и показать на доске преподаватель. На сколько материала надо давать больше или меньше — эту меру очень трудно установить в основном из-за того, что она для каждого изучающего данный предмет индивидуальна. Предлагаемый том вместе с ТД и СФ-II⁹⁾ — это не энциклопедия «Все о термодинамике и статистической физике от А до Я», а всего лишь учебное пособие, написанное в соответствии с действующей программой. По глубокому убеждению автора любое учебное пособие по профилирующей дисциплине (тем более написанное для студентов-физиков Московского университета) должно не ограничиваться оковами обязательного минимума, а предоставлять определенный простор и право выбора для тех, кто заинтересован не только в получении необходимой записи в зачетной книжке, но и в понимании основ изучаемого раздела теоретической физики и его реальных возможностей (те же, кто заинтересован

⁸⁾ Том 1, гл. 1; том 2, гл. 1–3 настоящего издания.

⁹⁾ Том 3 настоящего издания.

лишь в первом, могут позволить себе роскошь, имея такое пособие, отмечать галочкой, что прочел лектор, а что сократил).

В связи с вышесказанным становится понятным, почему автор пошел по пути подробного (а не конспективного) изложения материала, сопровождая его необходимыми словесными пояснениями и многими рисунками, отказался, как это уже было сделано в пособии ТД и СФ-II¹⁰⁾, от сплошной нумерации формул, столь неуместной в лекционном и учебном курсе, заменив номерные ссылки на предшествующий материал смысловыми, и постарался сделать каждый раздел в какой-то мере автономным (так, чтобы читатель не боялся, пропустив не понравившийся ему кусок текста, не разобратся в дальнейшем материале). Автор не пошел на якобы повышающую информационную емкость изложения систему сокращений типа ТП — термодинамический потенциал, ССР — состояние статистического равновесия и т. п., полагая, что подобное калечение языка себя не оправдывает, так как вводимая «по ходу дела» иероглифическая система записи требует сквозного постраничного чтения книги, и ее уже не раскрыть по мере надобности где-нибудь посередине без переносного вкладыша-словаря-переводчика. Автор полагает, что учебное пособие, используя уже известные примеры последовательных логических построений, должно служить развитию навыков к подобным построениям у студентов как будущих специалистов. Поэтому основное внимание в книге уделено пропаганде регулярных методов исследования, аналитическим построениям и анализу области применимости используемых приближений. В ней нет задач-ребусов и материала для телевикторин. В связи с этим во вторые части некоторых глав включены математические дополнения. Их тематика не выходит за рамки принятых программ по математике, и в общих чертах студенты в ней ориентируются (может быть, в нашем изложении сделаны лишь иные акценты и использованы другие обозначения). Автору не хотелось давать этот материал без вывода (со ссылками на математическую литературу), чтобы не прививать привычку бездумно верить математическим формулам, как это часто делают работники нефизических специальностей. В ходе изложения материала автор указывает имена ученых, которым традиционно приписываются формулировки тех или иных положений, получение соотношений, ставших впоследствии обиходными, и т. д. Вопросам приоритета, которые только в очень немногих случаях оказываются достаточно бесспорными, свойственно не иметь однозначного решения. Большинству из нас, не являющихся специалистами-историками, годами работающими в архивах, располагающими обширными личными картотеками и т. п., удобнее следовать в вопросах авторства установившимся традициям, когда приписывание какому-либо закону или формуле имени определенного исторического лица превратилось уже в терминологию. Вследствие известной человеческой инертности в мышлении исправление «исторических несправедливостей» оказывается очень сложным и часто неэффективным делом, и даже такому авторитетному ученому, как лорд Рэлей, вытащившему из архивного забвения имя Вотерстона (см. гл. II¹¹⁾, § 6, п. д)), не удалось поколебать «устоявшееся» авторство Максвелла по отношению к известному распределению по скоростям. Трудно представить, как бы видоизменилась история науки, если бы заговорили не только все уцелевшие в разных местах записи, но и не оставившие никаких архивных следов навсегда утраченные материалы, явившиеся вдруг в виде «не сгоревших» рукописей. Автор намеренно (так сказать, «в воспитательных целях») приводит упоминающиеся в тексте фамилии иностранных ученых в оригинальном их написании с целью указать (или хотя бы намекнуть) на правильное их

¹⁰⁾ Том 3 настоящего издания.

¹¹⁾ Том 2, гл. I настоящего издания.

звучание. Искажение фамилий при их «переводах» вошло в традицию, и оно обобщенное. Нас самих всегда коробят образцы «западной» обработки российских имен и фамилий. Конечно, вряд ли кому удастся когда-нибудь заставить, к примеру, литературоведов говорить «Хайне» вместо «Гейне» и т. д. (а уже напечатать «Айнштейн» вместо «Эйнштейн» ни за что не согласится ни одна редакция), но представителям точных наук, достаточно интенсивно общающимся друг с другом на конференциях и т. п., не к лицу коверкать имена известных зарубежных ученых (можно их и не произносить, если нет к тому расположения, но желательно хотя бы на слух знать правильные фонетические транскрипции).

Задачи высшей школы по подготовке научных кадров всегда были сложны и ответственны. Непрерывно возрастающий поток научной информации неизбежно приводит (даже при ее строгом отборе) к общей интенсификации процесса обучения и неизбежной его рационализации, связанной и с его уплотнением, и с повышением роли индивидуальных видов учебной работы. И если овладение техническими навыками невозможно без практической работы в научных лабораториях соответствующего профиля, то для изучения теоретических разделов, составляющих основы фундаментальных наук, необходимы соответствующие учебные пособия. Освоение студентами III и IV курсов физического факультета теоретических дисциплин (в число которых входит «Термодинамика и статистическая физика») составляет только начало постижения тех основ, без знания которых невозможны ни решения современных технических проблем, ни переход к фундаментальным исследованиям в области самых актуальных разделов современной науки.

Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность академику А. А. Логунову за внимание к автору и его работе, академику Н. Н. Боголюбову, заведующему кафедрой квантовой статистики, ведущему курс «Термодинамика и статистическая физика» на физическом факультете МГУ, и академику Л. В. Келдышу за рецензирование предлагаемого издания, полезное обсуждение и общую поддержку. Автор искренне признателен доценту В. Д. Кукину, который в течение многих лет являлся лектором параллельного потока. Многочисленные творческие дискуссии с ним способствовали окончательному формированию курса «Термодинамика и статистическая физика», читаемого на физическом факультете, им был предложен целый ряд интересных задач и оригинальных способов рассмотрения отдельных вопросов. С особой признательностью автор хочет отметить роль Р. А. Бунатян, редакционная работа которой послужила несомненному улучшению всего материала пособия в целом.

Аксиоматика макроскопической термодинамики и некоторые общие вопросы теории

§ 1. Объект исследования

Установим прежде всего, какие системы мы будем рассматривать методами термодинамики и статистической физики и каков круг физических явлений, которые исследуются и описываются методами этих теоретических дисциплин.

Как уже отмечалось в предисловии, термодинамика и статистическая физика — не всеобщая наука. Область ее применимости достаточно четко ограничена исследованием так называемых *термодинамических систем* (или *статистических систем* — равнозначный предыдущему термин, который мы будем использовать наравне с первым). Это в целом достаточно непростое понятие определяется не каким-то одним главным признаком таких систем, а целой совокупностью их основных физических особенностей. При этом они являются не просто характерными чертами, а скорее обязательными признаками тех систем, которые мы называем термодинамическими. Рассмотрим их в удобной для нас последовательности.

1. Это системы большого числа взаимодействующих друг с другом и внешними полями частиц (а не просто системы «лабораторных размеров», как мы говорили об этом в предисловии). Под словом «частицы» мы в силу сложившейся традиции подразумеваем молекулы, составляющие систему, если она типа газа или жидкости, или группы атомов, располагающиеся по узлам кристаллической решетки в твердом теле. Фигурирующее выше общепринятое и широко используемое словосочетание «большое число» в данном контексте представляет совершенно определенное понятие: это означает, что число частиц N в системе измеряется не штуками, а в масштабе числа Авогадро (A. Avogadro, 1811)

$$N_0 = 6,022045 \dots \cdot 10^{23} \approx 6 \cdot 10^{23},$$

т. е. количество вещества и его изменение dN в термодинамических системах определяются в масштабе числа молей $n = N/N_0$ и его долей. В литературе для таких систем часто используется выражение «системы N тел».

Вопрос о том, начиная с какого номера N система начинает проявлять особенности статистической системы, представляется все же не столь схоластическим, как вопрос, с какой по номеру песчинки начинается куча песка. Начиная с 20-х годов нашего века делались опыты со все возрастающим числом шаров, звеньев цепочки и т. д. по выявлению в поведении системы статистических закономерностей. В век ЭВМ бильярдные шары из слоновой кости уже не кидают. Гораздо эффектнее поиграть с ЭВМ, заставив ее решать механическую задачу о движении десятка или сотни упругих шариков. При этом выяснились совершенно поразительные вещи: в системе из сотни упругих «частиц» за время, в течение которого в системе в целом

произойдет сто столкновений (т. е. за время порядка среднего времени свободного пробега), практически полностью устанавливаются равновесное распределение по скоростям и равновесное распределение по координатам. Для систем из десятков частиц для этого требуется, естественно, большее время, но все равно такая система уже проявляет многие характерные для статистических систем свойства.

В этом пункте необходимо отметить также и вторую сторону вопроса — ограничение на N сверху. Так как $10^{23} \gg 1$, то мы при проведении формальных выкладок и обсуждении получающихся результатов будем пренебрегать по сравнению с единицей членами порядка $O(1/N)$, исчезающими при проведении предельной процедуры $\lim_{N \rightarrow \infty} f(N)$. Однако с физической точки зрения величина N всегда конечна, т. е. рассматриваемые в термодинамической теории статистические системы — это всегда соизмеримые с исследователем системы лабораторных размеров, для которых отношение N/N_0 конечно и которые мы в соответствии со сложившейся традицией называем *макроскопическими системами*.

В связи со сказанным в п. 1 напрашивается естественный вывод: с помощью аппарата механики (классической или квантовой), т. е. методами микроскопической теории, не имеет смысла пытаться целиком описывать поведение систем N тел, причем не только потому, что это технически неосуществимо (в механике аналитически решается задача двух тел; трех — уже в приближениях), но и вследствие того, что для описания макроскопического состояния термодинамической системы естественно использовать и макроскопические параметры, т. е. величины, измеряемые макроскопическими приборами и характеризующие какие-либо из свойств всей системы в целом (или свойства ее макроскопических частей). Чтобы «собрать» такую информацию о системе с микроскопической точки зрения (с точки зрения чисто механического подхода), такой прибор должен успеть за время измерения провзаимодействовать, естественно, с большим числом частиц системы.

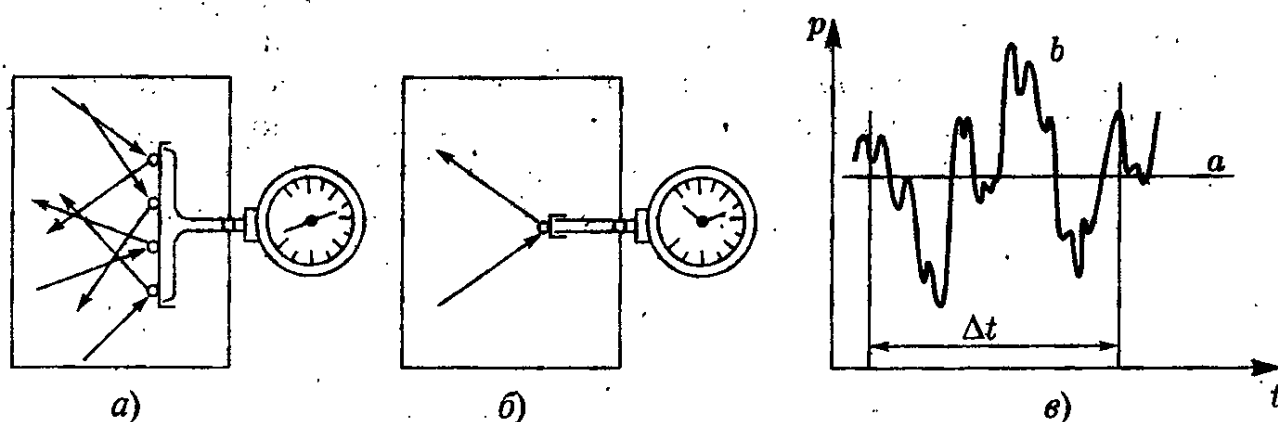


Рис. 1. Условные схемы приборов для измерения давления p : а) «грубого», взаимодействующего с большим числом частиц; б) «точного», взаимодействующего с частицами системы по одной. Их показания во времени t схематически представлены на графике в)

В качестве примера, поясняющего суть этого вопроса, приведем условную, но достаточно наглядную схему прибора для измерения «механического» параметра p — давления в системе типа газа. На рис. 1, а) и б) изображены два варианта мембраны некоторого идеального манометра. В «грубом» варианте мембрана большая; она сразу взаимодействует с большим числом частиц, и прибор сразу показывает некоторое среднее значение давления. В более «точном» исполнении мембрана воспринимает удары отдельных молекул, и, чтобы определить давление газа в системе (а не свойства отдельных его частиц), необходимо накопить сведения за многие соударения, т. е. производить измерение достаточно долго с тем, чтобы затем взять сред-

нее за этот промежуток Δt (рис. 1, а)). Не занимаясь здесь обсуждением вопроса, почему в системах большого числа частиц эти средние имеют одну и ту же величину, мы, во всяком случае с качественной точки зрения, вполне уясняем себе, что или макроскопический прибор, предназначенный для определения какой-либо характеристики всей статистической системы, должен одновременно взаимодействовать с большим числом частиц системы, выдавая соответствующие показания практически сразу, или измерение необходимо производить в течение достаточно долгого (по сравнению с характерной для данного случайного воздействия системы на прибор масштабной единицей времени) интервала времени Δt (более подробно эти вопросы обсуждаются в главах, посвященных теории случайных процессов в томе 3).

Кроме макроскопических параметров, имеющих, как, например, давление, механические аналоги, при описании состояний термодинамических систем используются и специфические термодинамические параметры, уже простых механических аналогий не имеющие. К таким параметрам прежде всего относится *температура*. Мы будем обозначать ее символом T , если она измеряется в традиционных градусах шкалы Кельвина, и θ , если для этого будут использоваться энергетические единицы,

$$\theta = kT, \quad k = 1,380662 \dots \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град} \approx 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град.}$$

Равная отношению универсальной газовой постоянной R_0 к числу Авогадро постоянная $k = R_0/N_0$ была введена в обиход Максом Планком (M. Planck, 1900), но так как за ним уже числилась постоянная Планка $h = 2\pi\hbar$, то «по понятным причинам» (слова Планка) константа k была названа *постоянной Больцмана*. Иногда удобно выражать температуру в электрон-вольтах. Напомним в связи с этим, что

$$1 \text{ эВ} \approx 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} \approx 1,16 \cdot 10^4 \text{ К.}$$

Понятие температуры θ в макроскопической термодинамике вводится, по существу, феноменологически. Мы еще специально остановимся на том, как это делается, в следующем пункте. Природа наградила нас осязанием, и какой предмет «горячее», какой «холоднее» мы часто можем определить просто на ощупь. Привычность этих понятий и повседневная обиходность температуры естественно порождают в нас иллюзию, что по поводу определения, что такое температура, не надо особенно и мудрить — она характеризует «степень нагретости» тел, совершенно бессознательно (или нарочно) забывая при этом, что для определения последней необходимо использовать понятие изменения температуры. Надежды на то, что понятие температуры наиболее последовательно может быть введено не в макроскопической термодинамике, а лишь в статистической механике (т. е. в микроскопической теории), не оправдываются. К примеру, достаточно распространено утверждение, что температура θ может быть определена с точностью до коэффициента как средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу системы, ϵ . Мало того, что в общем случае такого «совпадения» величин θ и ϵ , как мы убедимся в дальнейшем, просто не существует, не надо забывать, что для проведения подобных сопоставлений необходимо полностью проигнорировать (сознательно или нет) тот факт, что операция любого усреднения по равновесному распределению в статистической механике уже включает в себя понятие температуры. О структуре смешанного состояния в равновесной статистической системе мы будем еще говорить в следующих главах данного пособия, посвященных микроскопической теории. Сейчас же, находясь все еще в предварительной стадии обсуждения, заметим, что понятие температуры как макроскопического параметра вводится в макроскопической же теории, а в микроскопическую теорию (в статистическую механику) это понятие переходит, так сказать, по наследству.

2. Для каждой термодинамической системы существует состояние термодинамического равновесия, которого она при фиксированных внешних условиях с течением времени самопроизвольно достигает. Сформулированный тезис составляет так называемое нулевое начало термодинамики. Это свойство специфично для статистических систем и является для них обязательным без всяких исключений. В механике в ряде случаев рассматриваются системы, обладающие тем же свойством (например, маятник в апериодическом режиме, т. е. система с трением), однако в общем случае характерным для механических систем оно не является.

В приведенной формулировке нулевого начала фигурирует термин *состояние термодинамического равновесия*. Мы будем использовать его для обозначения такого состояния, когда *макроскопические параметры системы* (т. е. параметры, измеряемые с помощью макроскопических приборов) *не изменяются с течением времени и когда в системе отсутствуют потоки любого типа*. Заметим, что так как координаты системы, фиксирующие ее положение в пространстве, являются макроскопическими параметрами системы и перемещение системы в пространстве может быть истолковано как наличие макроскопического потока, то приведенное только что определение относится к равновесной системе, неподвижной относительно наблюдателя и его приборов. В простейших случаях обобщение термодинамического рассмотрения равновесных состояний на случай движущихся систем не составляет особого труда: для равномерно перемещающейся системы оно тривиально, а для систем,двигающихся с постоянным ускорением или равномерно вращающихся, проблема сводится к соответствующему введению сил инерции, «потенциал» которых, определенный в масштабах рассматриваемой системы, может быть отнесен к воздействию на систему внешнего статического поля. По поводу использования термодинамического описания состояний локальных областей в целом неоднородной и даже неравновесной системы мы сделаем соответствующее пояснение в конце § 3.

В макроскопической теории нулевое начало — это обобщение повседневного опыта и наблюдений за термодинамическими системами. В конце концов, системы, не удовлетворяющие этому началу, можно просто исключить из претендентов на звание термодинамических и этим «закрыть» вопрос. С микроскопической точки зрения это утверждение далеко не самоочевидно. Было даже доказано (Н. Роисаге, 1890), что механическое состояние, например, изолированной системы вовсе не переходит с течением времени в некое «устойчивое» состояние, принимаемое за равновесное, а воспроизводится с заранее обусловленной точностью через конечный промежуток времени. Правда, этот промежуток для системы, состоящей из моля вещества, по самым грубым оценкам включает фактор порядка 10^{10} , так что возраст Вселенной ($10^{17} - 10^{18}$ с) не составляет в этом масштабе даже и мига. Правда и то, что фиксируемые с помощью макроскопических приборов состояния уже не представляют собой чистых механических состояний. И несмотря на это, все же проблема, связанная с теоремой возврата, имеет несомненный теоретический и принципиальный интерес. Обсуждение этой проблемы (как и вывод теоремы Пуанкаре) — это достояние той части курса, которая посвящена неравновесной теории (см. том 3).

Отметим два важных свойства состояния термодинамического равновесия.

а) В отличие от равновесного состояния в механике состояние термодинамического равновесия в общем случае предполагает наличие беспорядочного теплового движения частиц. Состояние термодинамического равновесия — это *подвижное состояние*. С микроскопической точки зрения параметры такого состояния не фиксированы строго во времени — их значения флуктуируют около средних значений. Флуктуируют также и потоки (числа частиц, энергии и т. д.) около своего равно нулю среднего значения. И теперь становится уже более понятным, что ограничение на число N снизу связано с тем, что при малых значениях N флуктуации

в системе становятся столь значительными (в пространственном и во временном смысле), что мы не всегда можем, располагая заданным временем измерения (или наблюдения) Δt , зафиксировать самоненарушающееся (т. е. удовлетворяющее нулевому началу) равновесное состояние во всей системе (рис. 2) или ее части. При рассмотрении теории флуктуаций во второй части курса (см. том 3) мы покажем, что средняя величина флуктуаций термодинамических параметров в единицах, отнесенных к их средним значениям, оказывается порядка $N^{-1/2}$, т. е. для систем многих тел, когда $N \gg 1$, спонтанных нарушений состояния равновесия и отступлений от нулевого начала термодинамики практически не бывает.

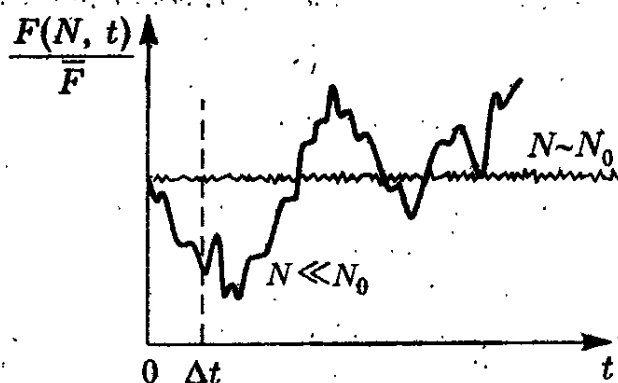


Рис. 2. Нарушения нулевого начала термодинамики в системах, состоящих из небольшого числа частиц, в масштабе времени наблюдения Δt , возникающие вследствие высокого уровня флуктуаций в них

Ограничение на число N сверху в свете обсужденного нами обязательного свойства 2 термодинамических систем естественным образом связывается с тем обстоятельством, что системы существенно больших масштабов, чем лабораторные, т. е. системы макрокосмических масштабов (Вселенная и ее части), не имеют равновесного состояния и хотя бы поэтому (есть и другие причины) в целом термодинамическими системами не являются. Несмотря на то что методы статистической механики используются при рассмотрении некоторых частных задач астрофизики, аппарат статистической механики и термодинамики для таких систем в целом неприменим по самому его построению: все используемые нами термодинамические представления и законы, в частности нулевое начало, установлены на основе многочисленных «земных» экспериментов для систем, которые мы называли макроскопическими, и попытки их экстраполяции на системы совершенно иного рода носят характер скорее «пробного» теоретического эксперимента, чем научного поиска.

б) Состояние термодинамического равновесия имеет своеобразное свойство *термодинамической транзитивности*.

Так как нам сейчас придется говорить о нескольких равновесных термодинамических системах (или частях системы) и их контактах друг с другом, введем несколько условный, но достаточно удобный язык для описания этих контактов. Как уже не раз отмечалось выше, термодинамические системы, являясь «лабораторными» объектами, имеют определенные размеры, которые определяются той емкостью, в которую они заключены. По традиции эту емкость называют сосудом. Сосуд имеет стенки. Возможны и перегородки внутри него, которые делят систему на макроскопические части. Конечно, с физической точки зрения стенка (если она не воображаемая) — это тоже система, состоящая из многих частиц и т. д., т. е. это тоже термодинамическая система, но нас будет интересовать не термодинамика материала, из которого изготовлена стенка, а термодинамика той системы, которая с помощью этих стенок ограничена. В следующем п. 3 обсуждения особенностей термодинамических систем мы специально отметим, что именно многочастичность ($N \sim N_0 \gg 1$) термодинамической системы обеспечивает независимость ее равновесных характеристик от особенностей находящихся с ней в состоянии термодинамического равновесия стенок (от материала, из которого они сделаны, обработки поверхностей, наконец, от формы самого сосуда и т. д.). Поэтому в нашем рассмотрении мы можем сохранить за стенками только их основную функциональную задачу — ограничивать

термодинамические системы пространственно и выделять в них (по мере надобности) макроскопические части. А эту их функцию можно реализовать уже с помощью модельных, с физической точки зрения идеализированных стенок, из которых нам достаточно будет использовать только три простейших варианта.

Вариант стенки α — стенка, не допускающая через себя ни потоков частиц, ни потоков энергии (в знак этого она изображена двойной — как бы стенка идеального дьюаровского сосуда), возможен только механический контакт систем (на рис. 3 α она изображена в связи с этим в виде подвижного поршня). Такую стенку называют адиабатической. Вариант β — стенка, не допускающая потока частиц, но допускающая через себя энергетические потоки и механические контакты. Такую стенку называют теплопроводящей, а контакт систем, разделенных этой стенкой, — тепловым контактом. Вариант γ — воображаемая стенка (по существу это геометрический объект), через которую проходят и потоки энергии, и потоки частиц, в связи с чем контакт систем (рис. 3 γ) оказывается и тепловым и материальным.

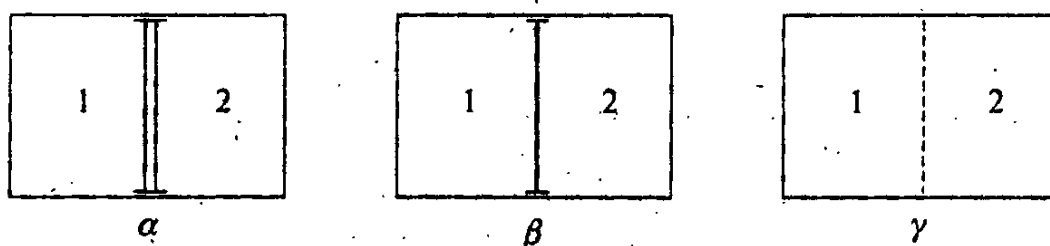


Рис. 3. Три основных варианта модельных стенок, наиболее часто используемых в термодинамике: α — адиабатическая; β — теплопроводящая; γ — воображаемая

С помощью введенных выше понятий свойство транзитивности состояния термодинамического равновесия можно представить уже в конкретной форме: *если равновесная термодинамическая система 1, находясь поочередно в тепловом контакте с равновесными же системами 2 и 3, не изменяет своего состояния термодинамического равновесия, то тепловой контакт систем 2 и 3 также не нарушит их равновесных состояний*. Эта формулировка условно изображена на рис. 4. Это свойство, имеющее

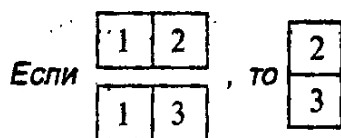


Рис. 4. Транзитивность состояния термодинамического равновесия

место не только для трех, но и для любого числа систем, позволяет установить общую для всех находящихся в состоянии равновесия друг с другом термодинамических систем единую и не зависящую от места и способа ее измерения характеристику этого равновесного состояния — *температуру*, количественное выражение которой можно определить по величине некоторого механического параметра системы 1, которую по каким-либо соображениям выбирают в качестве термометра.

Рассмотрим несколько подробнее эту проблему, используя немного упрощенный вариант рассуждения, предложенного Максом Борном (M. Born, 1921).

Прежде всего необходимо осознать, что фраза «система находится в состоянии термодинамического равновесия», которую мы обычно достаточно подробно поясняем соответствующими словами, имеет и свое математическое выражение. Положим, что состояние системы фиксируется с помощью некоторого набора макроскопических параметров (a_1, \dots, a_n) . Так как речь идет о состоянии конкретной физической системы, то набор величин a_i , (для определенности будем полагать, что он достаточен для фиксации данного равновесного состояния), как показывает практика, никогда не бывает произвольным. Макроскопические характеристики системы связаны друг с другом в том смысле, что изменение (имеется в виду бесконечно малое, виртуальное изменение δa_i) одного из них вызывает характерное

именно для данной системы бесконечно малое изменение других параметров. Чтобы обеспечить эту взаимообусловленность величин (a_1, \dots, a_n) , достаточно, не вдаваясь в глубины математического анализа этого вопроса, положить, что равновесные значения макроскопических параметров (a_1, \dots, a_n) связаны некоторым характерным для данной системы соотношением $\Phi(a_1, \dots, a_n) = 0$.

Пусть теперь ради наглядности системы 1, 2 и 3 суть системы типа газа. Тогда, желая фиксировать их равновесные состояния только с помощью макроскопических параметров механического происхождения (понятие «температура» и другие специфически термодинамические понятия нам как бы вовсе не знакомы), можно в качестве таких параметров использовать объемы этих систем V_i и давления в них p_i , ($i = 1, 2, 3$). Вследствие непроницаемости ограничивающих эти системы стенок числа частиц N_i фиксированы. Равновесие систем 1 и 2 означает, что существует связь между параметрами равновесной термодинамической системы $(1 + 2)$, выражающаяся с помощью некоторой функции Φ_{1+2} :

$$\Phi_{1+2}(p_1, V_1; p_2, V_2) = 0,$$

а равновесие в системе $(1 + 3)$ означает, что при тех же значениях p_1, V_1 существует некоторая функция Φ_{1+3} , выражающая их связь с величинами p_3, V_3 :

$$\Phi_{1+3}(p_1, V_1; p_3, V_3) = 0.$$

В соответствии с принципом транзитивности (рис. 4) как следствие существования этих соотношений должна существовать также и связь

$$\Phi_{2+3}(p_2, V_2; p_3, V_3) = 0,$$

причем не в каких-то исключительных или специально подобранных случаях, а всегда и автоматически для любых исходных данных и любой тройки взаимно равновесных термодинамических систем. Такая удовлетворяющая этим требованиям структура функции Φ_{i+j} математикам уже давно известна:

$$\Phi_{i+j}(p_i, V_i; p_j, V_j) = \varphi_i(p_i, V_i) - \varphi_j(p_j, V_j),$$

где φ_i — некоторая функция тех аргументов, которые описывают состояние только одной i -й системы. Действительно, из условий

$$\Phi_{1+2}(p_1, V_1; p_2, V_2) = \varphi_1(p_1, V_1) - \varphi_2(p_2, V_2) = 0,$$

$$\Phi_{1+3}(p_1, V_1; p_3, V_3) = \varphi_1(p_1, V_1) - \varphi_3(p_3, V_3) = 0$$

автоматически следует

$$\Phi_{2+3}(p_2, V_2; p_3, V_3) = \varphi_2(p_2, V_2) - \varphi_3(p_3, V_3) = 0,$$

а это в свою очередь означает, что в группе равновесных термодинамических систем, которых может быть не три, как в предыдущем рассмотрении, а сколько угодно (более того, в качестве этих систем могут фигурировать разные части одной и той же равновесной системы), равные друг другу функции $\varphi_i(p_i, V_i)$ так зависят от своих аргументов p_i, V_i , что все оказываются равными некоторой общей постоянной величине

$$\varphi_1(p_1, V_1) = \varphi_2(p_2, V_2) = \varphi_3(p_3, V_3) = \dots = \varphi_i(p_i, V_i) = \text{const} = \theta,$$

которую и можно принять за меру температуры данного равновесного состояния. Выбирая на роль термометра, например, систему 1, мы можем измерить θ по показаниям приборов, указывающих величины p_1 и V_1 , например если зафиксировать V_1 , то манометр p_1 можно отградуировать на градусы θ , если зафиксировать p_1 , то шкала положений поршня V_1 может быть использована в качестве шкалы θ и т. д. Если

система I не является системой типа газа, то в роли p_1 и V_1 будут фигурировать другие физические характеристики, но в конечном счете тоже измеряемые каким-либо макроскопическим прибором типа гальванометра или какого-либо иного электротехнического устройства. Заметим, что у всех находящихся в равновесии друг с другом систем, включая и любые их макроскопические части, одна и та же температура θ , но эмпирические шкалы ее могут быть самыми разнообразными в зависимости от выбора системы, используемой в качестве термометра, способа градуировки шкал и т. п.

Помимо сказанного выше из принципа термодинамической транзитивности следует, что для любой равновесной термодинамической системы существует связь параметров $\{a_i\}$ с температурой θ , в частности для каждой из рассмотренных систем типа газа мы получили

$$\varphi(p, V) = \theta.$$

Это соотношение (и ему подобные тоже) в термодинамике называют *уравнением состояния* данной системы.

Прежде чем перейти к следующему пункту, заметим, что для всех вопросов, обсуждаемых в данном и последующих за ним пунктах, существенно, что силы взаимодействия частиц, составляющих систему, либо короткодействующие с самого начала, либо электромагнитные, которые, как известно, экранируются частицами противоположных знаков и имеют эффективный радиус действия (т. е. те силы, которые на микроскопическом уровне вполне удовлетворительно объясняются и описываются методами квантовой механики и электродинамики). Неэкранируемые силы взаимодействия (имеются в виду гравитационные силы) в наших системах лабораторных размеров (напомним, что моль идеального газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л, который умещается в сосуде с линейными размерами порядка 30 см) совершенно несущественны по сравнению с упомянутыми выше, а макроскопические объекты, динамика которых вследствие значительной удаленности отдельных объектов друг от друга практически целиком связана именно с гравитационным взаимодействием, мы уже договорились методами термодинамики не рассматривать.

3. По отношению к термодинамическим системам имеет место *термодинамический принцип аддитивности*. Он состоит в утверждении, что все величины, характеризующие или описывающие термодинамические свойства статистических систем, могут принадлежать только к одному из двух классов аддитивности. Сам класс аддитивности определяется в соответствии с тем, как значение данной термодинамической величины реагирует на деление равновесной термодинамической системы на равновесные же макроскопические части. Это деление на части можно осуществить, ставя внутри системы перегородки, изображенные на рис. 3, или еще каким-либо образом, но для определенности все же будем представлять, что оно возникло вследствие вдвигания бесконечно тонкой теплопроводящей стенки β , разрезавшей исходную равновесную систему на подсистемы 1 и 2. Если исходная система и ее части являются термодинамическими системами, то для их характеристик в соответствии с принципом аддитивности реализуется одна из следующих возможностей.

а) Если значение термодинамической величины при делении системы на части ведет себя как

$$\mathcal{F}_{\text{общ}} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2,$$

то такая величина называется *аддитивной*, или величиной 1-го класса аддитивности (в литературе иногда используют более «заграничное» слово — *экстенсивной*). Примерами таких величин прежде всего являются число частиц в системе и ее объем:

$$N_{\text{общ}} = N_1 + N_2, \quad V_{\text{общ}} = V_1 + V_2,$$

а также такие величины, как полная энергия системы \mathcal{E} , теплоемкость системы C , намагниченность всей системы M и т. д.

б) Если значение термодинамической величины при делении статистической системы сохраняется для каждой ее части:

$$f_{\text{общ}} = f_1 = f_2,$$

то такую величину мы будем называть *неаддитивной*, или величиной нулевого класса аддитивности (в более «заграничном» варианте — интенсивной). Примером такой величины прежде всего является обсужденная нами в п. 2 температура θ , а также давление p в пространственно однородной системе и все удельные величины, удельная энергия (средняя энергия, приходящаяся на одну частицу системы) $\epsilon = \mathcal{E}/N$, удельный объем $v = V/N$, удельная теплоемкость $c = C/N$, намагниченность (магнитный момент единицы объема) $M/V = mn$, где $m = M/N$ — средний магнитный момент, приходящийся на частицу системы, а $n = N/V = 1/v$ — средняя плотность числа частиц, и т. д. (по возможности мы будем придерживаться правила обозначать величины 1-го класса большими, а нулевого класса — соответствующими маленькими буквами).

Других классов аддитивности в термодинамике просто нет (в нетермодинамических системах вполне допустимы, конечно, и иные варианты).

Прежде всего уясним, какое математическое отражение находит сформулированный нами на словах принцип аддитивности. Придерживаясь идеологии п. 2, мы полагаем, что рассматриваемые нами макроскопические характеристики термодинамических систем определяются как функции параметров $\{a_i\}$, которые фиксируют состояние системы и среди которых есть аддитивные и неаддитивные величины. Из сказанного выше в пп. а) и б) ясно, что величины типа f , имеющие одно и то же значение как для всей системы, так и для отдельных ее частей, не должны зависеть от параметров аддитивного типа вообще.

Чтобы представить себе это более конкретно, рассмотрим систему типа газа, для фиксации состояния которой естественно использовать величины θ , V , N . Для наших целей удобно эти параметры представить в таком виде, чтобы среди них сохранялся только один параметр аддитивного типа, например в виде тройки θ , v , N , где $v = V/N$. Так как неаддитивная величина f не зависит от того, сколько частиц попадет в каждую из подсистем, то число термодинамических параметров, от которых она зависит, не три, а на единицу меньше:

$$f(\theta, V, N) = f(\theta, v).$$

Это не значит, что величина f вообще не зависит от N , это значит только, что она зависит от N и V не порознь, а сразу от их отношения $v = V/N$.

Величины типа \mathcal{F} (такие, как $\mathcal{E} = \epsilon N$, $C = cN$, $M = mN$ и т. д.) пропорциональны числу частиц, попадающих в подсистемы 1 и 2, и их зависимость от выбранной тройки аргументов имеет вид

$$\mathcal{F}(\theta, V, N) = N f(\theta, v)$$

(отсюда и терминология: величина 1-го класса аддитивности пропорциональна 1-й степени числа частиц, $\mathcal{F} \sim N^1$, а нулевого класса — нулевой степени числа частиц, $f \sim N^0 = 1$).

С микроскопической точки зрения сделанные выше утверждения после всего того, что было сказано в предыдущих пунктах, не представляются неожиданными. Отметим сначала, что форма сосуда, если она не слишком экстравагантна, не является термодинамическим параметром. Действительно, если L — линейный

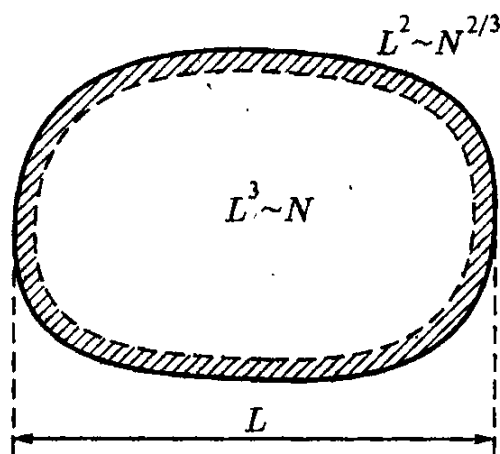


Рис. 5. Выделение в термодинамической системе области, в которой частицы начинают реагировать на наличие границы системы

размер системы (отметим сразу, что объем системы $V \sim L^3$), то число частиц, ощущающих наличие стенки или границы системы, определяется величиной области, выстилающей эту границу изнутри. И если площадь этого слоя (совпадающая с площадью стенок сосуда) пропорциональна квадрату линейного размера L , то его толщина от геометрии стенки и от L вообще не зависит, а определяется исключительно внутренними причинами (типом взаимодействия частиц, величиной радиуса корреляции, средней длиной свободного пробега и т. п.). Учитывая, что в среднем в единице объема находится $n = N/V$ частиц, получаем, что число частиц, ощущающих стенку, пропорционально числу частиц в степени $2/3$ (рис. 5):

$$N_{\text{ст}} \sim L^2 \sim V^{2/3} \sim N^{2/3}.$$

Если учесть, что $N \sim 10^{23}$, то относительная доля частиц, поведение которых хоть как-то связано с границей системы, оказывается величиной порядка

$$N^{2/3}/N = N^{-1/3} \sim 2 \cdot 10^{-8} \ll 1,$$

так что их вклад в общие термодинамические характеристики оказывается ничтожным (в двумерной системе, когда $N \sim L^2$, относительная доля приграничных частиц оказывается порядка $N^{-1/2}$, в одномерной — N^{-1}).

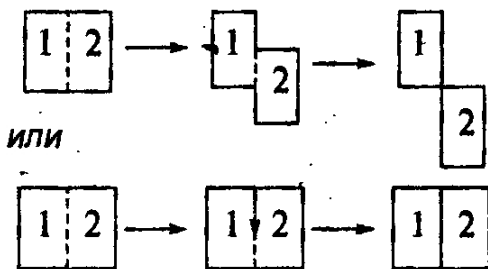


Рис. 6. Деление системы на части как следствие изменения формы сосуда

Заметим теперь, что изменение формы сосуда меняет лишь коэффициент при членах типа $N^{-1/3}$. Это относится и к процедуре деления системы на макроскопические части, которую легко представить как следствие изменения формы сосуда (рис. 6) (мы полагаем при этом, что появление стенок не вносит возмущения в те подсистемы, которые эти стенки начинают выделять). Таким образом, при пренебрежении членами порядка $N^{-1/3}$ по сравнению с единицей становится несущественным, производим ли мы это деление реально, мысленно или

вообще не производим, какие при этом используются стенки и т. д. Важным оказывается то обстоятельство, что возможность введения в качестве неаддитивных параметров термодинамической системы (помимо температуры θ) удельных величин $f = \mathcal{F}/N$, существование которых как термодинамических параметров системы эквивалентно утверждению термодинамического принципа аддитивности, появилась лишь вследствие того, что мы, учитывая многотельность системы, т. е. полагая $N \gg 1$ и допуская относительную ошибку порядка $N^{-1/3}$, сохранили лишь объемные члены в величинах как типа \mathcal{F} , так и типа f .

Чтобы автоматически обеспечить появление необходимой аддитивной структуры термодинамических величин, используют специальный прием, называемый *статистической предельной процедурой* (или статистическим предельным переходом). Он заключается в следующем:

а) все выражения, получаемые или используемые в теории (как в макроскопической термодинамике, так и в статистической механике), подвергаются формальной

предельной процедуре:

$$\left. \begin{array}{l} N \rightarrow \infty, \\ V \rightarrow \infty \end{array} \right\} \text{ при условии } v = V/N = \text{const};$$

б) в качестве гарантированной удерживается только главная по N асимптотика, именно

$$\lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ v = \text{const}}} F(\theta, V, N) = N f(\theta, v) (1 + O(N^{-1/3})) \stackrel{\text{as}}{=} N f(\theta, v)$$

для величин аддитивного типа или

$$\lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ v = \text{const}}} \Phi(\theta, V, N) = \varphi(\theta, v) (1 + O(N^{-1/3})) \stackrel{\text{as}}{=} \varphi(\theta, v)$$

для величин неаддитивного типа.

Отметим еще раз, что статистическая предельная процедура является не двух-, а однопредельной. Не согласованные между собой переходы $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$ не имеют физического смысла, например, произведя сначала переход $N \rightarrow \infty$, а лишь затем $V \rightarrow \infty$, мы получили бы результаты для сверхплотной системы, наоборот — для пустой, в то время как все реальные физические системы являются системами конечной плотности.

Заметим наконец, что, совершая статистический предельный переход и сохраняя лишь главную по N асимптотику при $N \gg 1$ (что гарантирует выполнение принципа термодинамической аддитивности), мы, естественно, теряем информацию о поверхностных эффектах, и если помимо объемных интересов также и ими, то надо будет исследовать и более слабые по N члены, например для величин типа \mathcal{F} не только члены $\sim N^1$, но и члены $\sim N^{2/3}$ (после выделения объемных эффектов эти члены как раз и станут главными).

4. По отношению к термодинамическим системам справедливы I, II и III начала термодинамики. По традиции их считают основными аксиомами термодинамики (а их выполняемость по отношению к какой-либо системе — признаком ее термодинамичности). Принятие их приводит к формулировке математического аппарата макроскопической термодинамики. Однако для окончательной формализации теории нам не хватает еще хорошо разработанного способа описания самих систем. Мы займемся этим вопросом в следующем параграфе, а затем уже, располагая возможностями математического описания изменений состояния термодинамической системы, сформулируем декларированные в данном пункте все три начала термодинамики.

§ 2. Задание термодинамической системы и ее состояния в макроскопической теории

В наших (т. е. проводимых в термодинамике) исследованиях процедуру задания системы рационально разделить на два момента.

1. **Выбор способа описания системы**, или, что то же, выбор какого-либо определенного набора термодинамических параметров, которые должны характеризовать состояние системы. По существу, этот выбор определяется тем, каким образом мы выделяем (реально или мысленно) исследуемый макроскопический объект из окружающей среды. Эта процедура, естественно, неоднозначна и во многом зависит от тех конкретных задач, которые мы перед собой будем ставить. Рассмотрим наиболее важные для нас и часто используемые способы «выделения» исследуемого нами термодинамического объекта.

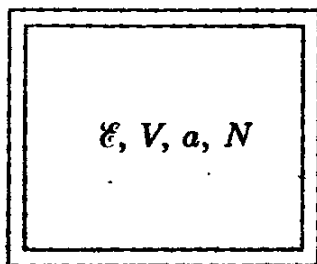


Рис. 7. Адиабатически изолированная система

α) *Адиабатически изолированная система* (рис. 7): система выделена из окружающего ее мира с помощью адиабатических стенок α (см. § 1, п. 2). Такое выделение системы фиксирует ее объем V , число частиц N (или, если система состоит из частиц нескольких сортов, числа частиц каждой из компонент, тогда $N = \{N_i\}$), внешнее поле a , проникающее через адиабатические стенки (если этих полей несколько, то $a = \{a_i\}$), и энергию системы \mathcal{E} (энергию всех частиц, составляющих рассматриваемую систему, находящихся внутри адиабатической оболочки). Заметим, что все фиксируемые адиабатическими стенками параметры являются «механическими» величинами, среди них нет ни одного специфического термодинамического параметра.

β) *Система в термостате* (рис. 8): система выделена с помощью теплопроводящих стенок β (см. § 1, п. 2). В рассмотрении участвует уже не одна, а по крайней мере две термодинамические системы: та, которая нас интересует, и система, которая находится с ней в равновесии и которая служит термометром (см. § 1, п. 2). Эту внешнюю (по отношению к интересующему нас объекту исследования) систему мы будем называть термостатом T . Свойства его могут быть какими угодно (он может быть большим, маленьким и т. д.), и этим произволом в выборе конкретного устройства термостата мы будем в дальнейшем пользоваться. Главное, что от него пока требуется, — чтобы он показывал свою температуру θ_T , которая согласно условию термодинамического равновесия совпадает с температурой интересующей нас системы $\theta = \theta_T$. Таким образом, этот способ выделения системы фиксирует следующие ее параметры: θ, V, a, N (вследствие отмеченных ранее свойств теплопроводящих стенок точное (в механическом понимании) значение энергии системы ими не фиксируется).

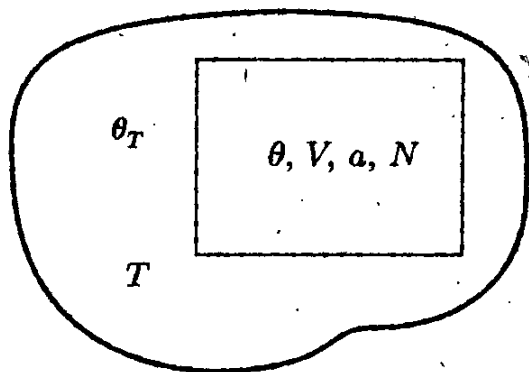


Рис. 8. Условное изображение системы в термостате

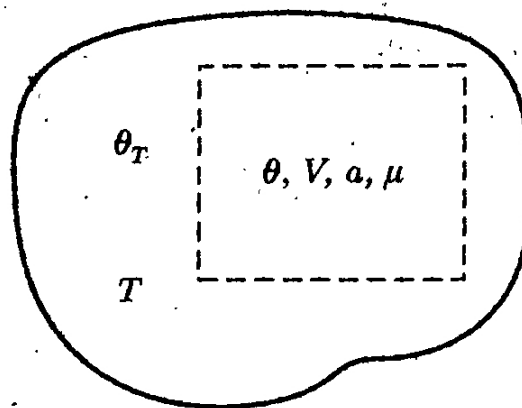


Рис. 9. Выделение объекта исследования с помощью воображаемых стенок

γ) *Система, выделенная воображаемыми стенками* (рис. 9): в некоторой «большой» равновесной термодинамической системе мысленно выделяем некоторую ее часть, которая и является объектом исследования. При этом фиксируются ее объем V (геометрический фактор), температура θ (совпадающая с температурой остальной части «большой» системы, играющей роль термостата), поля $a = \{a_i\}$. Точное число частиц N пунктирными стенками уже не фиксируется. Однако было бы наивным полагать, что при данном варианте выделения системы для фиксации ее состояния требуется меньшее число термодинамических параметров, чем в случаях α и β . Да и природа не столь наивна, чтобы ее можно было так просто «обмануть». Вместо параметра N в случае γ должен появиться другой параметр, смысл которого нам пока

еще не ясен (он будет установлен несколько позже). Мы обозначим его символом μ (в случае систем, состоящих из нескольких компонент, $\mu = \{\mu_i\}$).

б) Система под поршнем (рис. 10): система отделена от термостата теплопроводящими стенками, как в случае β , но одна из них подвижна, вследствие чего давление в термостате p_T передается системе. Таким образом, термостат играет по отношению к исследуемой системе роль не только термометра $\theta_T = \theta$, но одновременно и манометра $p_T = p$. Способ δ фиксирует параметры θ, p, a, N , (точная величина объема системы V не фиксируется вследствие подвижности поршня).

Можно, конечно, придумать еще ряд способов выделения системы, но для наших целей будет вполне достаточно этих четырех. Сделаем несколько замечаний по их поводу.

1) Может показаться, что при введении способов α, β и т. д. мы в отношении фиксации ряда переменных проявили излишнюю строгость, например можно в адиабатически изолированную систему α вставить через стенку очень маленький, практически не возмущающий состояния системы термометр (или соответствующий датчик), и мы будем знать помимо \mathcal{E}, V, a, N еще и температуру θ , в систему, ограниченную теплопроводящими стенками β , вставить миниатюрный манометр и так измерить еще и давление, и т. п. Однако, как показано на рис. 11, эти могут быть «незаметные», и, с точки зрения обывателя, несущественные вставки меняют принцип выделения объекта исследования, сразу переводя один способ в другой (при появлении термометра, приходящего в тепловой контакт с системой α , ее энергия \mathcal{E} перестает быть строго фиксированной; появление мембраны манометра в системе β переводит ее в класс δ и т. д.).

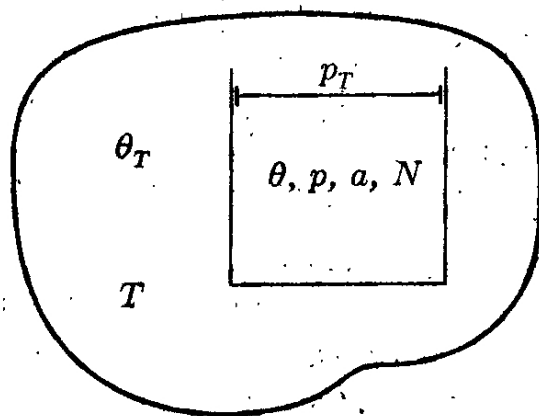


Рис. 10. Условное изображение системы, состояние которой фиксируется параметрами θ, p, a, N , как системы под поршнем

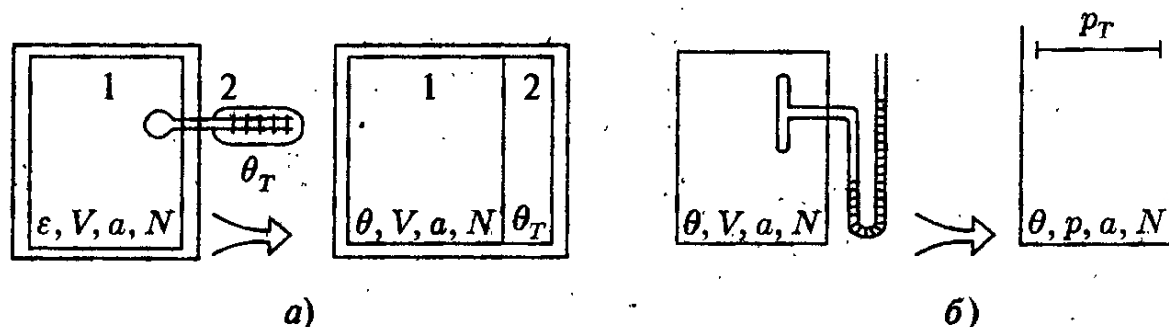


Рис. 11. Влияние включения измерительного прибора на способ выделения системы:

а) при введении термометра внутрь адиабатически изолированной системы α ;

б) при подсоединении манометра к системе в термостате β

2) С точки зрения формального механического подхода варианты α, β, γ и δ соответствуют выбору разных граничных условий, и естественно было бы ожидать, что одна и та же система, помещаемая в сосуды с различными условиями на границах, должна проявлять себя по-разному. Однако специфика термодинамического подхода к исследованию системы N тел состоит в том, что все варианты от α до γ и далее совершенно эквивалентны, что соответствующий этим вариантам выбор способа описания системы (который мы делаем по собственному усмотрению) не влияет на ее макроскопические характеристики или какие-либо макроскопические свойства.

Этот вопрос, по существу, нами уже обсужден в предыдущем параграфе (см. п. 3), где мы установили принцип термодинамической аддитивности и сформулировали процедуру статистического предельного перехода: расхождение в результатах, обусловленное различным устройством границ системы, оказывается в относительном выражении порядка $N^{-1/3}$ по сравнению с единицей, предельная статистическая процедура же вообще делает их неразличимыми. И это верно не только для стенок предложенных нами условных моделей, но и любых других, включая вполне «физические» (рис. 12), важно только то, что они выделяют равновесную термодинамическую систему (для неравновесных систем, в которых существуют подпитываемые через стенки внешними источниками энергетические и иные потоки и т. д., такого полного безразличия по отношению к граничным условиям уже, естественно, не возникает).

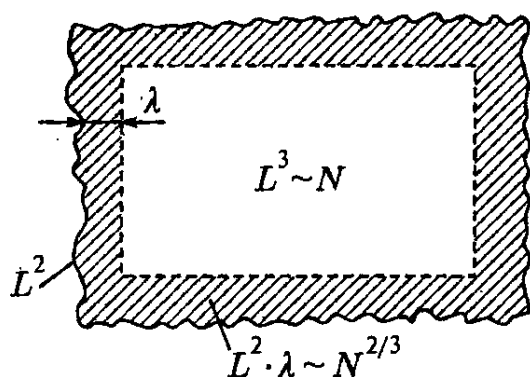


Рис. 12. Система многих тел в сосуде со стенками произвольного вида

3) Нечувствительность равновесного состояния термодинамической системы к вариантам выбора граничных условий может быть использована при введении в теоретический обиход целого ряда важных характеристик системы. Приведем только два характерных примера.

В варианте α параметр \mathcal{E} — это энергия системы N тел как она понимается в механике (т. е. это сумма кинетических энергий всех частиц плюс сумма энергий взаимодействия их друг с другом и с внешними полями, включая стенки сосуда). В варианте β эта же характеристика системы уже не является независимым термодинамическим параметром, а фигурирует как функция θ , V , a , N , и уже такой простой механической интерпретации не имеет (происходит постоянный обмен энергией с термостатом через стенки), но в главной по N асимптотике эта величина (уже в каком-то смысле средняя) должна совпасть в соответствии с замечанием 2) с величиной \mathcal{E} из варианта α :

$$\mathcal{E}^{(\alpha)} \stackrel{\text{as}}{=} \mathcal{E}(\theta, V, a, N) = N\epsilon(\theta, v, a).$$

Так понимаемую энергетическую характеристику системы \mathcal{E} в термодинамике называют *внутренней энергией системы*.

В вариантах α и β параметр N представляет собой точное число частиц (это звучит несколько парадоксально, но это является издержками идеализации стенок по типу α или β : никакие реальные стенки обеспечить точность числа частиц N вплоть до единиц не в состоянии в следствии их прилипания к стенкам, проникновения в поры и т. п.). В варианте γ в области V находится некоторое уже среднее число частиц (оно выражается как функция θ , V , a , μ), причем в соответствии с замечанием (2) оно должно совпадать в главной статистической асимптотике с тем, которое фигурировало в случаях α и β в качестве независимого аргумента:

$$N^{(\alpha)} = N^{(\beta)} \stackrel{\text{as}}{=} N(\theta, V, a, \mu) = Vn(\theta, a, \mu),$$

где $n = 1/v = N/V$ — средняя плотность числа частиц.

4) В термодинамике часто говорят о «внешних» и «внутренних» параметрах системы. Мы не будем придерживаться такой терминологии, так как это разделение совершенно условно. Например, внешним параметром (т. е. таким, значение которого определяется расположением внешних по отношению к системе макроскопических объектов, включая стенки и т. п.) в варианте β является объем системы V

а давление $p = p(\theta, V, a, N)$ является внутренним параметром, а в варианте б все наоборот, p — внешний параметр, а $V = V(\theta, p, a, N)$ — внутренний.

5) В соответствии с идеологией нулевого начала термодинамики мы будем полагать, что задание всех параметров состояния равновесной термодинамической системы полностью фиксирует ее макроскопическое состояние. Это в несколько категоричной форме сделанное заявление — не новая аксиома, а само собой разумеющийся вывод: если при одних и тех же значениях выбранного по каким-либо соображениям набора термодинамических параметров две системы (или состояния одной и той же системы) с макроскопической точки зрения чем-то отличаются друг от друга, то это просто означает, что данный набор параметров является неполным и в него надо добавить как раз те величины, которые фиксируют макроскопически обнаруживаемое различие этих систем (этих состояний системы). При этом совершенно не исключается возможность, когда по отношению к некоторым параметрам состояния термодинамические характеристики системы, так сказать, «вырождены», т. е. характеризуются одними и теми же величинами вне зависимости от значений этих параметров (например, вне зависимости от различных пространственных расположений самой системы в случае отсутствия внешних полей, от ее поворотов в случае отсутствия выделенных этими полями направлений и т. д.).

После установления способа описания системы наступает второй момент в процедуре задания статистической системы.

2. Собственно конкретизация системы. И если до сих пор все наши рассуждения и формулируемые положения относились к термодинамическим системам вне зависимости от того, какой подход, макроскопический или микроскопический, будет использоваться для их рассмотрения, то теперь пути этих подходов расходятся принципиально: если в микроскопической теории система задается так же, как в механике и электродинамике, то различие систем в макроскопической теории определяется на феноменологическом уровне (т. е. фиксируется с помощью макроскопических приборов) по их реакции на внешнее макроскопическое же воздействие.

Естественно, что такое воздействие на систему реализуется через стенки (условные или реальные), фиксирующие определенное состояние системы, и так как они тоже являются термодинамическими системами, то их участие в общем энергетическом, материальном и т. д. балансе с практической точки зрения исключить невозможно. Однако, как мы уже договорились в § 1, п. 26), рассматривая термодинамику только выделенной этими стенками системы, мы совершенно не будем интересоваться, какие энергетические затраты идут на деформацию стенок, каково трение поршня о цилиндр (сухое, мокрое или его вообще нет), какова теплоемкость материала стенок, чем создаются внешние поля и другими чисто внешними по отношению к исследуемой системе аксессуарами. Поэтому вся используемая в термодинамике описательная часть относится именно к выделенной термодинамической системе (или их группе), включая и описание разных типов внешних воздействий и соответствующих этим воздействиям макроскопически фиксируемых характерных реакций самой системы (без учета реакции стенок).

Из всех таких воздействий на систему нас сейчас будут интересовать бесконечно малые возмущения равновесной системы, которые приводят и к бесконечно малым изменениям равновесных значений термодинамических параметров (мы остановимся на обсуждении этого вопроса в следующем параграфе, заметим только, что конечные изменения состояния рассматриваются уже в рамках неравновесной теории) типа виртуальных изменений, рассмотренных в § 1, п. 26). Так как в феноменологической термодинамике наряду с величинами, имеющими непосредственные аналоги в механике, фигурируют и специфические термодинамические параметры, эти реакции системы на воздействие соответственно разбивают на две группы: реакция

системы по отношению к изменению механических параметров системы, с которой связывают понятие работы термодинамической системы, и реакция системы по отношению к тепловому на нее воздействию — специфически термодинамическое понятие, связанное с возможностью воздействовать на систему через теплопроводящую стенку (механические параметры при этом могут и не изменяться) и понятием количества тепла. Рассмотрим эти возможности по очереди.

а) *Работа термодинамической системы* — это работа в механическом понимании против внешних сил, поддерживающих определенные значения термодинамических параметров системы. Если ради конкретности положить, что система находится в термостате (вариант выделения β), т. е. состояние фиксируется набором параметров (θ, x, N) , где $x = (V, a) = (x_1, \dots, x_k)$, то работа системы — это количество энергии, передаваемое системой окружающим ее телам при изменении ее макроскопических параметров $\{x_i\}$. Дифференциальное выражение для работы при бесконечно малом изменении $dx = (dV, da) = (dx_1, \dots, dx_k)$ записывается по аналогии с соответствующей формулой механики как

$$\delta W = X dx = \sum_{i=1}^k X_i dx_i.$$

Если, оставаясь под влиянием принятой в механике терминологии, называть величины x термодинамическими «координатами», то X_i естественно считать термодинамически сопряженными по отношению к ним «силами». Для бесконечно малого изменения параметра x мы используем математический символ дифференциала dx , хотя по отношению к нему справедливы все те замечания, которые были сделаны по этому поводу в предисловии (см. также следующий параграф), т. е. это малое, но измеряемое макроскопическими приборами изменение величины x (мы называли так понимаемое изменение dx макроскопической бесконечно малой величиной).

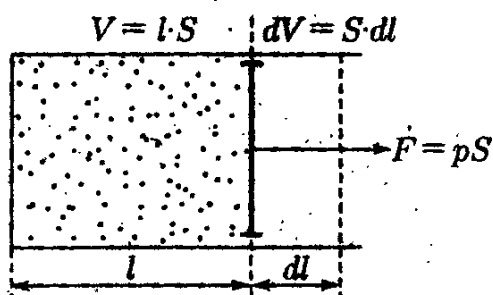


Рис. 13. Работа системы по отодвиганию поршня на величину dl :

$$\delta W = F dl = pS dl = p dV$$

В термодинамике сложилось традиционное понимание положительного и отрицательного знака величины работы δW : если $\delta W > 0$, то система совершает работу, если $\delta W < 0$, то над ней совершается работа

$$\delta W_{\text{внешн}} = -\delta W.$$

Наиболее часто используемый пример (у нас в иллюстративных целях он будет использоваться постоянно) выражения для δW — это работа системы, связанная с изменением ее объема (с отодвиганием «поршня», как это изо-

бражено на рис. 13, или некоторым более сложным изменением формы сосуда типа выпячивания стенки, которое можно представить как совокупность процессов, изображенных на рис. 13):

$$\delta W = p dV.$$

В разделе задач мы введем еще целый ряд выражений для δW , связанных с изменением электрических, магнитных полей и т. д., имеющих вид аналогичной дифференциальной формы

$$\delta W = A da.$$

Таким образом, мы приходим к выводу, что так как величина δW измеряется с помощью макроскопических приборов, то конкретизация системы по ее реакции

на изменение параметров $x = (x_1, \dots, x_k)$ сводится к заданию величин $X_i = \delta W / dx_i$ как параметров термодинамического состояния

$$X_i = X_i(x_1, \dots, x_k, \theta, N), \quad i = 1, \dots, k. \quad (9)$$

Эти соотношения называются *уравнениями состояния* термодинамической системы (иногда «термическими» уравнениями состояния). Например, для пространственно однородной системы типа газа имеется только одно уравнение состояния

$$p = p(\theta, V, N) = p(\theta, v)$$

(мы учли здесь, что давление является величиной неаддитивного типа).

Заметим, наконец, что конечная работа при переходе ее из равновесного состояния 1 в 2 (рис. 14) определяется суммой величин δW или соответствующим ей интегралом, величина которого зависит от пути перехода 1→2, определяемого уравнением кривой C , $X_C = X_C(x)$:

$$\Delta W = \int_1^2 \delta W = \int_{x_1}^{x_2} X_C dx = \Delta W_C,$$

а это значит, что с математической точки зрения в общем случае величина δW не является полным дифференциалом в переменных (x, θ, N) . Зная это заранее, мы использовали для этой бесконечно малой величины символ δW , а не dW .

б) *Тепловое воздействие на систему через теплопроводящие стенки.* Количественно меру этого воздействия (как и в п. а), бесконечно малого) связывают с понятием *количества тепла* δQ . Это специфически термодинамическое понятие возникло первоначально на основе многочисленных опытов по калориметрированию, во многих случаях достаточно хорошо описываемых уравнениями теплового баланса, которые естественным образом привели к представлениям о некотором «носителе» тепла — *теплороде* — термин, который был введен Антуаном Лавуазье (A. L. Lavoisier, 1770-е годы). В XX в. теплородная идеология терпит полный крах под ударами утверждающегося в науке закона сохранения энергии и молекулярно-кинетических представлений о природе тепла. Мы специально в § 4 остановимся на обсуждении этого всеобщего закона природы в термодинамике, а сейчас, так сказать «авансом», воспользуемся им для определения понятия количества тепла δQ .

Положим для простоты, что система выделена с помощью непроницаемых для частиц стенок, т. е. $N = \text{const}$. Если это стенки типа α , то в соответствии с законом сохранения энергии можно написать, что если система совершает работу δW , то ее величина точно соответствует убыли энергии этой системы:

$$\delta W = -d\mathcal{E}.$$

Это соотношение выражает известный закон сохранения энергии в механике. Если же для выделения системы используются теплопроводящие стенки β , то этот баланс величин δW и $d\mathcal{E}$ нарушается за счет потоков энергии через такие стенки, и мы получаем в общем случае

$$d\mathcal{E} + \delta W = \delta Q \neq 0.$$

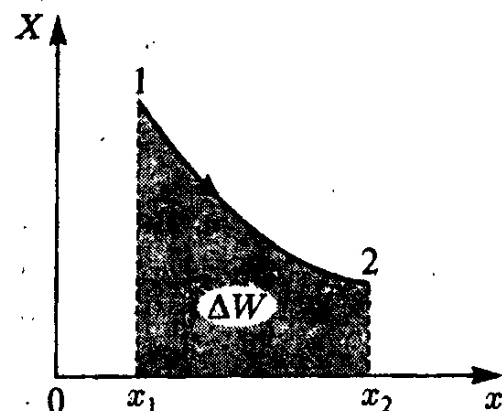


Рис. 14. Конечная работа термодинамической системы ΔW при переходе ее из состояния 1 в состояние 2 вдоль кривой C , изображающей промежуточные состояния системы

Эта энергия δQ и называется количеством тепла, которое система получает (в случае $\delta Q > 0$, или, как говорят, в случае нагревания системы) или отдает (в случае $\delta Q < 0$, т. е. в случае ее охлаждения) через теплопроводящую стенку, соединяющую ее с термостатом.

Количественное определение δQ может быть произведено, например, следующим образом: если запретить системе совершать работу δW , то тепловое воздействие на систему $\delta Q|_{\delta W=0}$ измеряется изменением ее внутренней энергии $d\mathcal{E}$. К примеру, в случае системы типа газа, когда $\delta W = p dV$, закрепив поршень, т. е. положив $V = \text{const}$, будем иметь

$$(\delta Q)_V = d\mathcal{E}.$$

Обычно нагревание и охлаждение системы связывают с изменением ее температуры θ и понятием теплоемкости C , введенным в практику еще Джозефом Блэком (J. Black, 1770) (в 1760 г. он ввел калорию как единицу количества тепла, в 1762 — понятие скрытой теплоты фазового перехода):

$$\delta Q = C d\theta.$$

Однако задание просто величины $\delta Q/d\theta = C(\theta, V, a, N)$ не имеет особого смысла, так как эта величина зависит не только от значений параметров состояния (θ, V, a, N) , но и от типа процесса, начинающегося из этого состояния. Интересны в этом отношении два случая, которые вообще не характеризуют систему:

- случай $\theta = \text{const}$ — так называемый *изотермический процесс*; если $\delta Q > 0$, то соответствующая теплоемкость $C_\theta = +\infty$, если же $\delta Q < 0$, то соответственно $C_\theta = -\infty$;
- случай $\delta Q = 0$ — так называемый *адиабатический процесс*, для которого ввиду $d\theta \neq 0$ имеем автоматически $C_{\text{ад}} = 0$.

Только из этих примеров становится ясно, что диапазон значений теплоемкости какой-либо термодинамической системы неограничен, $-\infty < C < +\infty$, и, для того чтобы характеризовать ее реакцию по отношению к нагреванию, надо выбрать некоторую определенную процедуру этого нагревания, не совпадающую с приведенными тривиальными возможностями. Естественнее всего (что чаще всего и делается) зафиксировать величины $x = (V, a)$ и N . Тогда реакция системы на тепловое воздействие будет определяться величиной теплоемкости

$$C_{VaN} = \left(\frac{\delta Q}{d\theta} \right)_{VaN} = C_{VaN}(\theta, V, a, N) = N c_{VaN}(\theta, v, a). \quad (6)$$

Это так называемое *калорическое уравнение состояния*.

Мы будем полагать, что *термодинамическая система полностью задана, если заданы ее уравнения состояния (а) и калорическое уравнение состояния (б)*.

Мы покажем в дальнейшем (см. § 4), что этот необходимый минимум — действительно все, что требуется для задания макроскопической системы в термодинамике, т. е. в этом задании, если, конечно, калорическое уравнение (б) совместимо с уравнениями состояния (а) (см. § 4), нет переопределения системы, т. е. нет излишней информации о ней, и что этих уравнений состояния достаточно для расчета с помощью аппарата макроскопической термодинамики всех остальных характеристик термодинамической системы (имеется в виду «прямая» постановка термодинамической задачи; возможны, конечно, и различные «обратные» ее варианты).

Использование удельных термодинамических величин в процедуре задания системы (например, для систем типа газа или жидкости — это два соотношения $p = p(\theta, v)$ и $c_{VN} = c_{VN}(\theta, v)$) при проведении термодинамических расчетов

оказывается весьма целесообразным. Если равновесная система пространственно однородна, то преимущества такого приема проблематичны. Однако термодинамические системы в подавляющем большинстве не свободны, а находятся под действием внешних сил, которые могут быть ответственны за пространственную неоднородность равновесной системы.

Мы будем полагать, что это силовое воздействие на систему можно, как это делается в механике, описать, задавая потенциал внешних сил. Прежде всего, это потенциал, создаваемый стенками, ограничивающими систему. Они «ощущаются» лишь теми частицами, которые находятся от них на расстоянии не более средней длины свободного пробега. Пространственной неоднородности внутри самой системы потенциал стенок не создает, а сам его конкретный вид практически произволен: как мы уже отмечали, особенности взаимодействия частиц со стенкой стираются при проведении предельной статистической процедуры, что позволяет (если в этом появляется необходимость) выбрать наиболее простой и удобный вариант потенциала стенок (см. том 2, гл. 1, § 1).

Пространственную неоднородность вызывают поля, силовое воздействие которых сказывается во всем объеме, занимаемом системой. Это, в частности, сила земного притяжения (если система рассматривается в неинерциальной системе отсчета, то силы инерции, см., например, задачу 20), электрические и магнитные поля, вызывающие поляризационные эффекты в системах, состоящих из заряженных частиц и частиц, обладающих электрическим или магнитным дипольными моментами и т. д. Мы покажем в дальнейшем (см. § 6), что на основе задания уравнений состояния и потенциала внешнего поля можно одними методами термодинамики рассчитать локальные значения плотности числа частиц $n(\vec{r}) = 1/v(\vec{r})$ во всей области внутри системы. Если теперь на основе использования только одних уравнений состояния с фиксированным локальным значением $v(\vec{r})$ (т. е. соотношений $p(\vec{r}) = p(\theta, v(\vec{r}))$ и $c_{VN}(\vec{r}) = c_{VN}(\theta, v(\vec{r}))$) методами термодинамики рассчитать все остальные интересующие нас термодинамические характеристики системы так, как будто этот расчет проводится для «большой» пространственно однородной системы (т. е. определить их как функции всюду одинаковой температуры θ и заданного значения $v(\vec{r})$), то через зависимость $v = v(\vec{r})$ мы будем знать также и локальные значения этих характеристик.

В связи со сказанным выше становится понятным, что рассмотрение пространственно однородных систем оказывается одной из первоочередных задач макроскопической теории. Вопрос же о допустимых размерах локальных областей в целом равновесной (или квазиравновесной) системы, в которых еще работают методы термодинамики, мы обсудим в следующем параграфе. После решения существенно термодинамической задачи для каждого «кусочка» неоднородной системы определение «интегральных» ее характеристик составит может быть и сложную, но уже чисто техническую проблему.

§ 3. Физические ограничения термодинамической теории

Термодинамика — не всеобщая и не универсальная теория. Сфера ее применимости и ее возможности ограничены. Часть этих ограничений, связанных главным образом с выбором объекта исследования и способа его описания, мы уже отмечали в предыдущих параграфах. Это прежде всего:

а) выбор в качестве объекта исследования только термодинамической системы (т. е. системы, удовлетворяющей всем четырем условиям, сформулированным в п. 1–4 § 1);

б) отказ (только в макроскопической теории) от описания флуктуационных процессов: у нас параметры термодинамического состояния, например, в варианте β величины (θ, x, N) измеряются с помощью макроскопических приборов, т. е. соответствуют средним значениям (см. § 1, п. 1).

Но это еще не все ограничения. Целый класс ограничений связан с тем, что при исследовании термодинамических систем мы в основном рассматриваем лишь простейшие типы происходящих с ними процессов. Остановимся на этом вопросе несколько подробнее.

Основной тип рассматриваемых в термодинамике процессов — это *квазистатические процессы*. Определяя их как бесконечно медленные процессы, состоящие из бесконечной последовательности равновесных состояний, предельно мало отличающихся друг от друга, мы ясно даем понять: это не реальный процесс,

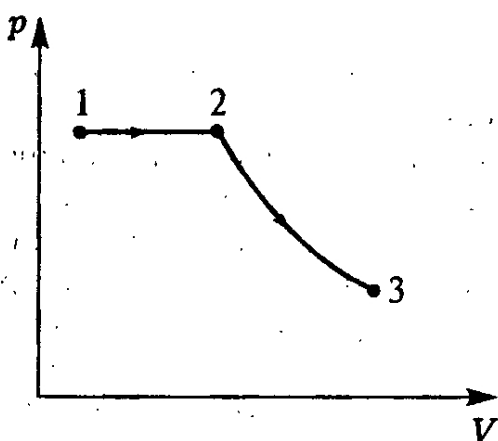


Рис. 15. Изображение квазистатического процесса 1→2→3 в виде p — V -диаграммы

а его специальный предельный случай. Основное преимущество процесса этого типа над другими, в которых может участвовать термодинамическая система — его обратимость, которая обусловлена тем, что согласно определению каждое промежуточное состояние системы, будучи равновесным, безразлично к направлению течения процесса. При этом время t как динамический параметр выпадает из теории, процесс становится как бы безынерционным. Изображая такие процессы графически, мы будем проводить сплошную линию (как это показано на рис. 15 для случая системы типа газа), каждая точка которой представляет собой равновесное состояние системы, и отмечать, если это нужно, стрелкой направление течения этого процесса.

В природе, конечно, таких процессов нет (как и вообще нет ничего идеального). Поэтому необходимо сформулировать критерий квазистатичности термодинамического процесса. Он состоит в требовании, чтобы практически заметные (на используемой нами макроскопической шкале, т. е. определяемые с помощью макроскопических приборов) изменения параметров состояния происходили за время Δt (обозначаемое даже как дифференциал dt), значительно превышающее время релаксации τ системы по отношению к изменениям этих параметров:

$$\Delta t \gg \tau.$$

Так как параметры состояния имеют различную физическую природу, то и характерных времен релаксации в общем случае тоже несколько, и они могут заметно отличаться друг от друга по величине. Естественно, что оценка этих параметров хотя бы по порядку величины выходит за рамки термодинамических методов (совершенно так же, как никакой из других существующих ныне теоретических разделов физики сам себя ни оценить, ни обосновать не в состоянии). Примеры таких физических оценок приведены в задаче 6. Остановимся здесь только на окончательных результатах.

Время установления давления или плотности в системе типа газа (волна давления описывается гидродинамическими уравнениями, которые в простейшем случае являются уравнениями гиперболического типа, т. е. второго порядка как по времени, так и по пространственным координатам) связано со скоростью распространения

возмущения в среде — со скоростью звука $c_{зв}$ и линейными размерами системы $L = \sqrt[3]{V}$ соотношением

$$\tau_p \sim \frac{L}{c_{зв}}.$$

Установление равновесных концентраций в двухкомпонентной системе (в смеси газов) — это процесс диффузионного типа, описываемый уравнениями параболического типа (первого порядка по времени и второго по координатам), и если D — коэффициент диффузии частиц одного компонента в другом, то

$$\tau_n \sim \frac{L^2}{D}.$$

Тот же вид имеет оценка для времени установления температуры в системе размеров L :

$$\tau_\theta \sim \frac{L^2}{K},$$

где K — коэффициент температуропроводности, значение которого, как и D и $c_{зв}$, можно найти в соответствующих справочниках физических величин.

Порядок этих величин τ для системы лабораторных размеров может варьироваться от долей секунды до многих часов. В связи с большим различием времен τ может оказаться, что условия и время проведения эксперимента удовлетворяют условиям квазистатичности по отношению к изменениям какого-либо одного параметра и совершенно не соизмеряются с другим. Тогда последний процесс можно считать как бы вообще не происходящим. Приведем только один пример подобной ситуации: кристалл в «вакууме» (т. е. в сильно разреженной среде) будет испаряться до тех пор, пока вокруг него не образуется насыщенный пар (тогда только наступит равновесие кристалл—пар, если же нет, то он в конце концов испарится целиком), но во многих случаях этот процесс испарения твердого тела протекает настолько медленно, что не только за время лабораторных исследований, но и за время существования человеческой цивилизации никаких заметных изменений в нем обнаружить не удастся. Весьма нагляден также пример с системами типа переохлажденной жидкости (стекла, аморфные смолы, сахарная карамель и т. д.), которые при достаточно кратковременном воздействии на них ведут себя как твердые тела, а при длительных — как вязкие жидкости и т. д. Таким образом, условия квазистатичности термодинамического процесса не абсолютны, они определяются свойствами как самой системы, участвующей в этом процессе, так и условиями его проведения.

Остановимся теперь на характере ошибок, вносимых фактической нестатичностью реальных процессов при их аппроксимации квазистатическими. Рассмотрим достаточно наглядный физический пример — расширение газа, находящегося в цилиндре с подвижным поршнем и помещенного в термостат (рис. 16). По оси абсцисс отложим координату поршня, указывающую на величину объема газа V , а по оси ординат — давление на этот поршень p' . При квазистатическом расширении в газе поддерживается всюду одна и та же температура $\theta = \theta_T$ и во всех его точках — одно и то же давление, включая его давление на поршень, $p' = p$. Работа, совершаемая газом при

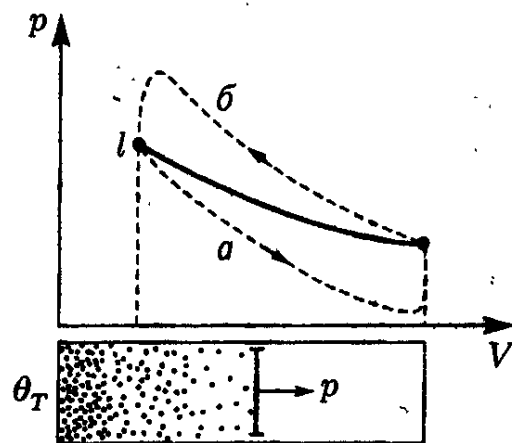


Рис. 16. Схема опыта по определению работы системы при нестатическом ее расширении (а) и сжатии (б)

его квазистатическом расширении, определяется величиной (уравнение состояния $p = p(\theta, V, N)$ газа считается заданным)

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p'(V) dV = \int_{V_1}^{V_2} p(\theta, V, N) dV.$$

Если же поршень отодвигается неквазистатично, т. е. настолько быстро, что этого выравнивания термодинамических параметров не происходит, давление газа на поршень при каком-то промежуточном его положении V оказывается меньшим величины $p(\theta, V, N)$ за счет образования вблизи быстро отодвигающегося поршня своеобразной зоны разрежения:

$$p'_{\text{расш}}(V) \leq p(\theta, V, N),$$

и совершенная газом работа при таком расширении $\Delta W'$ оказывается тоже меньшей величины ΔW :

$$\Delta W' \leq \Delta W$$

(равенство реализуется в случае квазистатического процесса). При нестатическом сжатии у поршня образуется зона повышенного давления и

$$p'_{\text{сж}}(V) \geq p(\theta, V, N),$$

внешняя работа, произведенная над системой, оказывается большей, чем при ква-

зистатическом сжатии, $\Delta W'_{\text{внешн}} \geq -\Delta W$, и мы, учитывая, что $\Delta W'_{\text{внешн}} = -\Delta W'$, вновь приходим к заключению, что при реальном сжатии $\Delta W' \leq \Delta W$.

Аналогичное качественное физическое рассмотрение можно провести и для оценки реально совершаемой системой работы, связанной с изменением также и параметров системы $a = (a_1, \dots, a_k)$.

Обратим теперь внимание на то, что при введении в § 2, п. а) дифференциальной формы для δW уже неявно использовалось предположение о квазистатичности «бесконечно малого» изменения объема dV (или какого-либо другого параметра da). Действительно, если в математическом анализе при рассмотрении величин типа $\delta W = p dV$ с точностью до членов, линейных по dV , где $dV = V_2 - V_1$, величину p , меняющуюся в диапазоне dV на величину тоже первого порядка $(\partial p / \partial V) dV$, можно взять равной исходному ее значению $p = p(V_1)$, то при использовании такого вида дифференциальной формы в термодинамике это можно сделать только в случае квазистатического изменения объема системы, который на рис. 17 обозначен сплошной линией. При очень быстром переходе 1→2 (но таком, что $V_2 - V_1 = dV$ — макроскопическая бесконечно малая величина) о поршень ударится меньшее число частиц, чем при медленном, эффективное давление на него p' будет меньше исходного p уже не на величину первого порядка по dV , а существенно меньше:

$$0 < p' < p,$$

и бесконечно малая работа системы $\delta W'$ будет также существенно отличаться от δW :

$$\delta W' = p' dV < \delta W = p dV$$

(при сжатии соответственно $dV < 0$ и $p' > p$, и написанное выше неравенство все равно сохраняется).

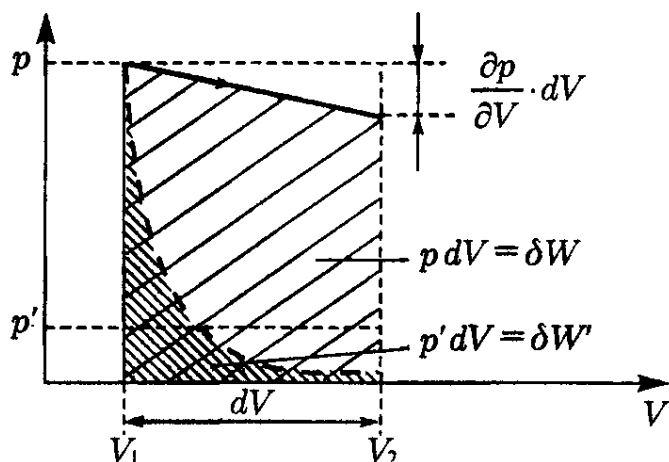


Рис. 17. Элементарная работа термодинамической системы при квазистатическом и нестатическом изменении ее объема на макроскопически бесконечно малую величину

Обобщая приведенное выше качественное рассмотрение (примеры которого можно лишь умножить) для любых видов производимой системой работы, мы естественным образом приходим к формулировке так называемого термодинамического *принципа максимальной работы*: при переходе термодинамической системы из состояния 1 в близлежащее состояние 2 она может совершить максимально возможную работу только в том случае, если этот переход является квазистатическим:

$$\delta W' \leq \delta W. \quad (a)$$

Подчеркнем еще раз, что сформулированный принцип является феноменологическим, это не вывод термодинамической теории, а, по существу, обобщение большого числа опытных данных и наблюдений за поведением термодинамических систем.

Аналогичное утверждение можно сделать и по отношению к количеству тепла δQ . Конечно, такое элементарное и наглядное рассмотрение, в котором все необходимые величины имели бы механический смысл и были непосредственно измеряемы, в данном случае затруднено. Вместо диаграмм процессов перехода $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 1$, изображенных на рис. 16, мы должны были бы рассмотреть ситуацию на основе рис. 20 и учесть возникающее при неквазистатическом нагревании расслоение системы на области с разными значениями θ и т. д. (хотя бы на две области, что сразу вызвало бы необходимость рассмотрения проблем типа тех, которые исследуются в задаче 45). Подобное рассмотрение даже на качественном уровне было бы сейчас преждевременным, так как необходимый для этого параметр S мы еще не вводили даже для квазиравновесных состояний системы. Ограничимся поэтому лишь одним частным случаем. Представим процесс квазистатического нагревания системы (рис. 18) как бесконечно медленный сдвиг системы вдоль источника тепла

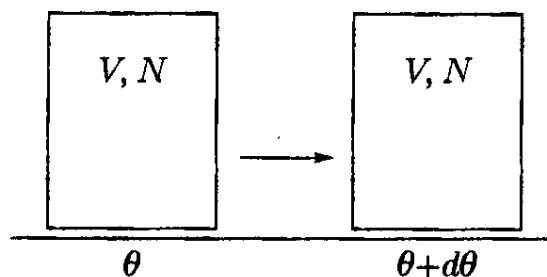


Рис. 18. Схема взаимодействия термодинамической системы с термостатом, меняющим свою температуру

(«термостата»), температура которого растет слева направо. Если же это «скольжение» по термостату происходит с конечной скоростью, то область, в которой температура системы сравнивается с температурой находящегося под ней участка термостата, составит только часть системы, а поэтому и тепло $\delta Q'$, сообщенное системе, будет меньше того количества тепла δQ , которое потребовалось для полного ее прогревания от температуры $\theta_1 = \theta$ до $\theta_2 = \theta + d\theta$, т. е.

$$\delta Q' \leq \delta Q. \quad (б)$$

Утверждение, составляющее неравенство (б), — это своеобразный *принцип максимального поглощения тепла*, как и принцип максимальной работы (а), он является феноменологическим, обобщающим повседневный опыт. Оба этих утверждения предвосхищают так называемую вторую часть II начала термодинамики, о которой мы будем еще специально говорить в следующем параграфе.

Помимо квазистатических процессов, происходящих с термодинамическими системами в целом, в ряде приложений рассматриваются такие уже неравновесные термодинамические системы, свойства которых можно характеризовать локальными значениями температуры θ , давления p , плотности $\rho = mn$ и т. д. Это в первую очередь относится к описанию стационарных явлений переноса методами макроскопической теории (величины $\theta(\vec{r})$, $p(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$ и т. д. зависят от координаты $\vec{r} = (x, y, z)$) и явлений, укладывающихся в схему механики сплошных сред, в которой фигурируют те же величины $\theta(\vec{r}, t)$, $p(\vec{r}, t)$, $\rho(\vec{r}, t)$ и т. д., но уже зависящие от времени (в уравнениях гидродинамики время t фигурирует уже как динамическая

величина). Более сложных явлений, существенно турбулентных и невоспроизводимых (в отличие от отмеченных выше) многократно во всех своих деталях, мы касаться не будем.

Необходимо в связи с этим четко представлять, как понимаются эти величины и когда вообще можно пользоваться не только понятием локальных термодинамических характеристик, но и установленными для них в макроскопической теории характерными соотношениями.

Итак, условимся понимать локальные термодинамические характеристики в том же смысле, как и для полностью равновесных макроскопических систем, но относить их величины к макроскопически бесконечно малому объекту исследования, имеющему размер $d\vec{r} = dx dy dz$ и квазистатически меняющему свое состояние за рассматриваемое время dt . Это означает, что частиц в объеме $d\vec{r}$ должно быть достаточно много:

$$dx \gg a = \sqrt[3]{V/N}$$

(для системы типа газа при нормальных условиях $a \sim 10^{-7}$ см). Но этого еще недостаточно для того, чтобы область $d\vec{r}$ могла характеризоваться такими же термодинамическими характеристиками, что и большая система. Для этого необходимо, чтобы частицы, находясь в $d\vec{r}$, успевали бы провзаимодействовать друг с другом (а не просто пролетали бы путь dx без столкновений), т. е. размер локальной области должен быть гораздо больше средней длины свободного пробега,

$$dx \gg \lambda_{\text{св. пр}}$$

(для системы типа газа при нормальных условиях $\lambda_{\text{св. пр}} \sim 5 \cdot 10^{-6}$ см). В соответствии со сказанным выше и фигурирующие в теориях гидродинамического типа интервалы времени Δt и dt должны значительно превышать время релаксации τ' , определяющее время образования локальных термодинамических характеристик. Механизм этой релаксации, естественно, совершенно иной природы, чем в большой системе (мы связывали эту релаксацию с распространением волн плотности, диффузией, теплопроводностью и т. д., т. е. с процессами, для описания которых уже используются локальные термодинамические параметры, и поэтому в масштабе τ' очень медленными), он связан с взаимодействием частиц друг с другом внутри области $d\vec{r}$ и поэтому измеряется в молекулярной шкале времени, в которой масштабной единицей является время свободного пробега:

$$dt \gg \tau' \sim \tau_{\text{св. пр}}$$

(для системы типа газа при нормальных условиях $\tau_{\text{св. пр}} \sim 10^{-10}$ с). Ограничиваясь здесь лишь качественным обсуждением проблемы локальных термодинамических переменных, заметим, что более подробно она будет освещена во второй части курса, посвященной кинетической теории (см. том 3, гл. 5). И последнее, не выходя в данном курсе за рамки макроскопической теории в ее изначальном понимании, мы не будем в нем обсуждать вопросов, выполняются ли указанные критерии существования локальных термодинамических характеристик в немакроскопических масштабах, используемых или при рассмотрении «газа» из звездных туманностей, или в теории элементарных частиц в субчастичном газе кварков и глюонов, сколь бы соблазнительными эти возможности не представлялись.

§ 4. Начала термодинамики

Перейдем теперь к формулировке основных законов термодинамики, т. е. завершим, наконец, программу, предусмотренную § 1, п. 4.

а) I начало термодинамики

Это закон сохранения и превращения энергии в самом общем его виде, т. е. учитывающий любые формы движения материи. В более образном выражении — это утверждение о невозможности существования вечного двигателя I рода, т. е. такого устройства, которое, воспроизводя свое первоначальное состояние, совершало бы полезную работу, не требуя при этом никаких энергетических затрат (т. е. как бы находясь в адиабатической оболочке α).

Непосредственным следствием I начала является вывод об однозначности внутренней энергии \mathcal{E} как функции термодинамического состояния. В соответствии с тем, как мы ввели это понятие в § 2, п. 3 в варианте α , величина \mathcal{E} просто является интегралом движения в том смысле, как это понимается в механике, и никаких фантазий относительно «неоднозначности» значения энергии \mathcal{E} не возникает. Если же такая мысль придет в голову при использовании, например, варианта β , т. е. что при одном и том же наборе переменных (θ, V, a, N) существуют два макроскопически (т. е. в главной по N асимптотике) различных значения внутренней энергии $\mathcal{E}'(\theta, V, a, N) > \mathcal{E}''(\theta, V, a, N)$, то без изменения термодинамического состояния рассматриваемой системы и окружающих ее тел мы могли бы выделить энергию $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}' - \mathcal{E}''$ и использовать ее с какой-либо целью, нарушив тем самым I начало термодинамики.

Однозначность внутренней энергии $\mathcal{E}(\theta, V, a, N)$ означает, что эта величина имеет свойство потенциала в том смысле, что изменение внутренней энергии при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 зависит только от начального и конечного состояний системы, сам же процесс перехода $1 \rightarrow 2$ (рис. 19) может быть любым, даже неквазистатическим (вспомним, что работа системы ΔW и количество тепла ΔQ этим свойством не обладают). В связи с этим в случае, когда состояния 1 и 2 «дифференциально» близки друг к другу (т. е. когда $V_2 - V_1 = dV$, $\theta_2 - \theta_1 = d\theta$ и т. д.), это изменение внутренней энергии $\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1$ мы будем обозначать дифференциальным символом $d\mathcal{E}$ (в отличие от δW и δQ).

Запишем теперь I начало термодинамики для частного случая перехода термодинамической системы из некоторого исходного состояния в близлежащее другое, параметры которого отличаются от исходного на макроскопические бесконечно малые величины. В нашем распоряжении пока три энергетические величины, из них δW и δQ характеризуют связи системы с окружающими ее телами, а $d\mathcal{E}$ — изменение внутренней энергии самой системы (все величины одинакового аддитивного типа). Итак, I начало применительно к процессу указанного типа представляется в естественной форме баланса энергии: *бесконечно малое изменение внутренней энергии $d\mathcal{E}$ происходит за счет того, что система поглощает количество тепла δQ , совершает работу δW и, если число частиц в системе N не фиксировано, за счет изменения его на величину dN :*

$$d\mathcal{E} = \delta Q - \delta W + \mu dN. \quad (I)$$

У нас таким образом появилась новая термодинамическая величина μ , смысл которой достаточно ясен: это изменение внутренней энергии \mathcal{E} , связанное с таким способом добавления одной частицы в систему, когда она при этом не совершает

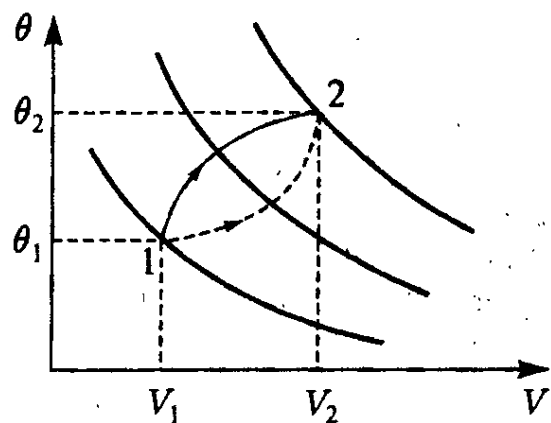


Рис. 19. Уровни постоянных значений внутренней энергии газа («эквипотенциальные» поверхности $\mathcal{E}(\theta, V, a, N)$)

работы и не получает тепла:

$$\mu = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} \right)_{\delta W=0, \delta Q=0}$$

(как и в § 2, если $N = (N_1, N_2, \dots)$, то $\mu = (\mu_1, \mu_2, \dots)$ и $\mu dN = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$). Эта величина была названа *химическим потенциалом* (химия тут в общем-то не причем, изменение может происходить и через проницаемую перегородку типа γ , а не только в результате химической реакции). Учитывая аддитивный характер внутренней энергии \mathcal{E} , можно подумать, что изменение энергии системы, связанное с добавлением в нее одной частицы, совпадает с удельной энергией $\varepsilon = \mathcal{E}/N$. Однако в общем случае это не так. Действительно, согласно виду выражения (I) для дифференциала $d\mathcal{E}$ сама величина \mathcal{E} может быть представлена как функция трех независимых величин аддитивного типа (для простоты мы положили все $a = 0$ и рассматриваем систему типа газа), так как величины δW , δQ и μdN — совершенно независимые друг от друга воздействия на систему: N , V (так как $\delta W = p dV$) и некоторого аддитивного параметра, который мы, забегая вперед, обозначим буквой S и приращение которого определяет аддитивную величину $\delta Q = \vartheta(S, V, N) dS$. Так как согласно принципу термодинамической аддитивности при выборе этих трех величин в качестве параметров состояния $\mathcal{E}(S, V, N) = N\varepsilon(s, v)$, где $s = S/N$, $v = V/N$, то

$$\mu = \frac{\partial}{\partial N} \mathcal{E}(S, V, N) \Big|_{\delta W=0, \delta Q=0} = \left(\frac{\partial}{\partial N} N\varepsilon \left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N} \right) \right)_{VS} = \varepsilon - s \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial s} \right)_v - v \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_s \neq \varepsilon.$$

Мы ограничимся пока только этим замечанием относительно химического потенциала, в дальнейшем мы будем неоднократно возвращаться к этой важнейшей в термодинамике величине (ближайшая задача — откуда взять ее — будет решена уже в этом параграфе).

Запишем теперь I начало термодинамики (I) для бесконечно малого изменения состояния системы в переменных (θ, V, N) (параметры a для сокращения формул опускаем), которые и достаточно наглядны, и наиболее часто используются в прикладных задачах. Учтем, что $\delta W = X dx = p dV + A da \rightarrow p dV$, и что в этих переменных

$$d\mathcal{E}(\theta, V, N) = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{VN} d\theta + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta N} dV + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} \right)_{\theta V} dN.$$

Тогда из (I) будем иметь дифференциальную форму

$$\delta Q = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{VN} d\theta + \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta N} + p \right] dV + \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} \right)_{\theta V} - \mu \right] dN. \quad (I')$$

Сделаем по ее поводу несколько замечаний.

Первое из них — чисто формальное: в термодинамике принято писать частные производные, указывая внизу, какие переменные при этом фиксируются, например

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta N} = \frac{\partial \mathcal{E}(\theta, V, N)}{\partial V}.$$

Это не роскошь, потому что, как мы уже не раз указывали, для описания термодинамических состояний могут использоваться разные наборы термодинамических переменных, и частная производная, записанная просто как $\partial \mathcal{E} / \partial \theta$, еще не определена, так как могут быть варианты, например

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{VN} = \frac{\partial \mathcal{E}(\theta, V, N)}{\partial \theta}, \quad \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{pN} = \frac{\partial \mathcal{E}(\theta, p, N)}{\partial \theta}, \quad \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{V\mu} = \frac{\partial \mathcal{E}(\theta, V, \mu)}{\partial \theta}$$

и т. д. — и все эти величины друг с другом не совпадают.

Второе: в правой части (I') нам кое-что известно, так как термодинамическая система считается заданной с помощью уравнений состояния, известно второе слагаемое первой квадратной скобки $p = p(\theta, v)$. Кроме того, полагая $V = \text{const}$, $N = \text{const}$, имеем

$$(\delta Q)_{VN} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{VN} d\theta,$$

откуда следует, что коэффициент при $d\theta$ в правой части (I')

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{VN} = \left(\frac{\delta Q}{\delta \theta} \right)_{VN} = C_{VN}$$

задан как калорическое уравнение состояния $C_{VN} = C_{VN}(\theta, V, N)$. Однако все остальные величины в (I') уравнениями состояния нам не заданы, что не дает возможности на основе (I') произвести даже самый простой расчет теплового эффекта какого-нибудь термодинамического процесса.

Третье: исключение составляет случай $V = \text{const}$, $N = \text{const}$ (состав системы неизменен и тепловое расширение системы столь невелико, что работой системы δW можно пренебречь). Тогда

$$(\delta Q)_{VN} = C_{VN} d\theta = (d\mathcal{E})_{VN}.$$

Условие сохранения энергии \mathcal{E} в процессах $V = \text{const}$, $N = \text{const}$ дает нам право использовать при расчете тепловых эффектов уравнения теплового баланса, когда для каждой из частей системы

$$\Delta Q_i = C_i \Delta \theta_i = N_i c_i \Delta \theta_i,$$

и в силу закона сохранения энергии для замкнутой системы, составленной из этих частей, будем иметь уравнение теплового баланса

$$\sum_i \Delta Q_i = 0.$$

(при учете возможных фазовых переходов этот баланс необходимо дополнить членами вида $\Delta Q_j = q_j \Delta N_j$, где q_j — скрытая теплота фазового перехода в расчете на частицу, ΔN_j — количество вещества, претерпевшего фазовый переход, химических реакций — членами $\Delta Q_k = \lambda_k \Delta N_k$, где λ_k — теплотворная способность соответствующей реакции и т. п.).

б) II начало термодинамики

Приведем его в аксиоматической формулировке Рудольфа Юлиуса Клаузиуса (R. J. Clausius, 1865): для любой равновесной (точнее, квазиравновесной, т. е. участвующей в квазистатическом процессе) термодинамической системы существует однозначная функция термодинамического состояния $S = S(\theta, x, N)$, называемая энтропией, такая, что ее полный дифференциал

$$dS = \frac{1}{\theta} \delta Q, \quad (\text{II})$$

или (с более математической точки зрения): дифференциальное выражение I начала термодинамики (I') всегда имеет интегрирующий множитель, равный обратной температуре $1/\theta$.

Физический анализ этого утверждения отложим до раздела обсуждений. Выясним сначала, что дает формула (II) с точки зрения аппарата макроскопической термодинамики.

Прежде всего в квазистатической теории появляется новая термодинамическая величина — однозначная функция термодинамического состояния (т. е. обладающая свойством потенциальности). Это величина аддитивного типа (так как δQ — аддитивная величина), т. е. (мы для простоты написания формул, как и ранее, опустим параметры a , сохранив из всех переменных x только объем V)

$$S(\theta, V, N) = Ns(\theta, v).$$

С появлением величины S в термодинамических формулах можно окончательно исключить символ δ , так как

$$\delta Q = \theta dS, \quad (\text{II}')$$

и тогда S будет фигурировать на равных правах с такими параметрами, как θ, p, V, μ, N и т. д., в качестве величины, сопряженной в термодина-

мическом смысле с температурой θ (появляются пары: $\theta-S$, $p-V$, $\mu-N$ и т. д.), а площадь, ограниченная кривой перехода 1→2 и вертикальными линиями на плоскости $\theta-S$ (рис. 20), определяет конечный тепловой эффект этого процесса

$$\Delta Q = \int_1^2 \theta dS$$

аналогично тому, как площадь, ограниченная $p-V$ -диаграммой процесса, определяла работу ΔW .

Но все это — чисто формальные моменты. Главное же значение формулы (II) определяется тем, что величина dS является полным дифференциалом в переменных, определяющих термодинамическое состояние системы: записав эту величину в двух вариантах

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_{VN} d\theta + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\theta N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{\theta V} dN = \\ &= \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{VN} d\theta + \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta N} + p \right] dV + \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} \right)_{\theta V} - \mu \right] dN \end{aligned}$$

и приравнивая смешанные производные

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S(\theta, V, N)}{\partial \theta} \right) = \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial S(\theta, V, N)}{\partial V} \right),$$

получим

$$\frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial V \partial \theta} = -\frac{1}{\theta^2} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta N} + p \right] + \frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \theta \partial V} + \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{VN},$$

откуда, учитывая, что вследствие потенциальности внутренней энергии

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}(\theta, V, N)}{\partial V \partial \theta} = \frac{\partial^2 \mathcal{E}(\theta, V, N)}{\partial \theta \partial V},$$

получаем

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta N} + p = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{VN}, \quad (*)$$

т. е. все квадратные скобки дифференциальной формы (1') (при восстановлении параметров a), кроме последней (с химическим потенциалом), являющиеся коэффициентами при приращениях dV и da , выражаются через уравнения состояния $p = p(\theta, V, a, N)$, $A = A(\theta, V, a, N)$:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a}\right)_{\theta V N} + A = \theta \left(\frac{\partial A}{\partial \theta}\right)_{Va N} \quad (*)'$$

Прежде чем обсудить, что дают формулы (*), обратим еще раз внимание на использованное выше при получении (*) равенство смешанных производных от внутренней энергии \mathcal{E} . Согласно (*) или (*)' первые производные внутренней энергии по V или a выражаются с помощью уравнений состояния $p = p(\theta, V, a, N)$ или $A = A(\theta, V, a, N)$, а ее производная по температуре определяет калорическое уравнение $(\partial \mathcal{E} / \partial \theta)_{Va N} = C_{Va N}(\theta, V, a, N)$, поэтому равенство ее вторых смешанных производных (или условие потенциальности внутренней энергии $\mathcal{E}(\theta, V, a, N)$) становится условием непротиворечивости уравнений состояния термодинамической системы с ее калорическим уравнением состояния:

$$\frac{\partial C_{Va N}}{\partial V} = \theta \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2}\right)_{Va N}, \quad \frac{\partial C_{Va N}}{\partial a} = \theta \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \theta^2}\right)_{Va N} \quad (*)''$$

Полученные выше как следствие II начала термодинамики в форме (II) соотношения (*) фактически замыкают аппарат макроскопической термодинамики, т. е. позволяют на основе термодинамического задания системы с помощью уравнений состояния рассчитать интересующие нас в макроскопической теории характеристики системы. Покажем это на примере системы типа газа (т. е. в случае $x = V$). Так как зависимость термодинамических величин от N нам заранее известна, то достаточно сформулировать процедуру расчета удельных величин ϵ , z и т. д. Итак, пусть система задана с помощью двух уравнений состояния

$$p = p(\theta, v), \quad c_{VN} = c_{VN}(\theta, v) = \frac{1}{N} C_{VN}(\theta, V, N).$$

Тогда в соответствии с I и II началами термодинамики имеем следующие следствия, представляющие расчетные программы для определения всех остальных термодинамических характеристик заданной этими уравнениями состояния системы:

а) система уравнений для удельной внутренней энергии

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \theta}\right)_v = c_{VN}(\theta, v), \\ \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v}\right)_\theta = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v - p \end{cases}$$

как система дифференциальных уравнений первого порядка в частных производных, правые части которых представляют собой известные (заданные) функции (совместность этих уравнений обеспечивается условием (*'')), определяет эту величину с точностью до не зависящей от θ и v постоянной ϵ_0 :

$$\epsilon = \epsilon(\theta, v) + \epsilon_0,$$

а всю внутреннюю энергию системы

$$\mathcal{E} = N\epsilon(\theta, v) + N\epsilon_0$$

— с точностью до аддитивной (т. е. пропорциональной N) постоянной $N\epsilon_0 = \mathcal{E}_0$. Определение энергии с точностью до постоянной — это общезначимая проблема, не специфическая только для термодинамики. Так как измеряемые физические величины связаны либо с конечными изменениями энергии $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1$, либо с ее производными, то проблема определения \mathcal{E}_0 решается на уровне договоренности о выборе какого-либо рационального начала отсчета энергии (например, энергии основного состояния системы);

б) система уравнений для удельной энтропии

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_v = \frac{1}{\theta} c_{VN}(\theta, v), \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\theta = \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v}\right)_\theta + p \right] = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v \end{cases}$$

определяет эту величину с точностью до постоянной

$$s = s(\theta, v) + s_0,$$

а всю энтропию системы — с точностью до аддитивной постоянной

$$S = Ns(\theta, v) + Ns_0.$$

Отметим сразу, что по отношению к этой аддитивной постоянной $S_0 = Ns_0$ у нас заранее нет никаких дополнительных соображений, а первых двух начал термодинамики для ее определения явно недостаточно. В тех задачах, для решения которых достаточно знать лишь изменения энтропии $\Delta S = S_2 - S_1$ или ее производные по θ и V , выбор величины S_0 , естественно, не играет роли. Однако в целом ряде проблем энтропийная константа существенна, и поэтому вопрос об однозначном определении энтропии на уровне I и II начал, которые не дают никаких рекомендаций относительно выбора «начала отсчета» для энтропии, пока остается открытым (вплоть до формулировки III начала термодинамики);

в) химический потенциал системы также может быть рассчитан. После введения этой величины мы получили для него

$$\mu = \epsilon - s \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial s} \right)_v - v \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right)_s.$$

Нет нужды более скрывать, что введенный нами аддитивный параметр S — это та энтропия, которая определяется соотношением Клаузиуса (II). Если мы теперь запишем соотношение (I) с учетом (II) в виде

$$d\mathcal{E} = \theta dS - p dV + \mu dN,$$

положим $N = \text{const}$ и разделим почленно на N , то получим для удельной внутренней энергии $\epsilon = \mathcal{E}/N$ характерное соотношение $d\epsilon = \theta ds - p dv$, из которого сразу следует

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial s} \right)_v = \theta, \quad \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right)_s = -p,$$

и мы получаем для химического потенциала формулу

$$\mu = \epsilon - \theta s + pv,$$

которая позволяет определить его величину в переменных (θ, v) , если, конечно, предварительно выполнены обе программы а) и б) по расчету внутренней энергии $\epsilon(\theta, v)$ и энтропии $s(\theta, v)$;

г) расчет теплоемкостей любых процессов также несложен. Обозначим буквой k некоторый процесс, заданный, например, в виде линии на поверхности термодинамических состояний, допустимых уравнением состояния $p = p(\theta, v)$. Тогда удельная теплоемкость системы, совершающей этот процесс, запишется как

$$c_k = \frac{1}{N} \left(\frac{\delta Q}{\delta \theta} \right)_k = \theta \left(\frac{\partial s(\theta, v)}{\partial \theta} \right)_k = \theta \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_v + \theta \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_\theta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_k.$$

Учитывая, что производные $(\partial s / \partial \theta)_v$ и $(\partial s / \partial v)_\theta$ выражаются через уравнения состояния (см. п. б)), получаем

$$c_k = c_{vN}(\theta, v) + \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_k.$$

В частности, если k — это изобарический процесс $p = \text{const}$, то мы приходим к известной формуле

$$c_{pN} - c_{vN} = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v^2 / \left(- \frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta,$$

связывающей разность теплоемкостей $c_p - c_v$ с уравнением состояния $p = p(\theta, v)$. Во втором варианте этой формулы мы учли, что следствием существования связи $p = p(\theta, v)$ является соотношение (см. задачу 1)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p = -1;$$

д) расчет любых тепловых процессов (включая $N \neq \text{const}$). Для этой цели необходимо использовать полную формулу закона (I')

$$\delta Q = d\mathcal{E} + p dV - \mu dN = C_{vN} d\theta + \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta N} + p \right] dV + \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} \right)_{\theta V} - \mu \right] dN,$$

который с учетом соотношения (*), являющегося следствием II начала термодинамики, можно записать как

$$\delta Q = \theta dS = C_{vN} d\theta + \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{vN} dV - \theta \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta} \right)_{vN} dN.$$

Коэффициенты при $d\theta$ и dV определяются в соответствии с заданными уравнениями состояния, а коэффициент при dN — выражением для химического потенциала, который необходимо рассчитать по программе в). Если помимо V система характеризуется переменными a , то в правой части появятся члены $\theta (\partial A / \partial \theta)_{vaN} da$, если система многокомпонентна, то последнее слагаемое необходимо заменить на сумму $-\sum_i \theta (\partial \mu_i / \partial \theta)_{vaN} dN_i$.

в) III начало термодинамики

В радикальной формулировке Макса Планка (M. Planck, 1910) имеет вид начального (граничного или предельного) условия для системы дифференциальных уравнений б), определяющих энтропию: полагается, что *при выключении температуры*, $\theta \rightarrow 0$, *энтропия системы также стремится к нулю*:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} S(\theta, V, a, N) = 0. \quad (\text{III})$$

Тем самым энтропийная константа $S_0 = N s_0$ в принципе оказывается определенной, а вся формальная схема макроскопической термодинамики — полностью замкнутой.

г) Замечания к I, II, III началам термодинамики, некоторые общие следствия и немного истории

I начало окончательно утвердилось в науке, став основой ее формирования в современном понимании более полутора столетий назад. История сохранила отдельные высказывания натурфилософов прошлого и ученых более позднего времени о сохранении неких свойств «движения» и т. п. Неточность представлений, о каких именно характеристиках этого движения идет речь, и «общность» высказываний позволили даже некоторым современным авторам подтянуть эти явно предварительные соображения, так сказать, задним числом до созвучия с законом сохранения энергии. Между тем закон сохранения энергии — это совершенно конкретное, ясное и не допускающее вариантов истолкования утверждение. Мы привыкли еще со школьной скамьи к понятию энергии и закону ее сохранения, поэтому сейчас, в наше время, трудно себе представить, что вплоть до середины XIX в. человечество (имеется в виду та его часть, которая занималась научными изысканиями) думало по-другому и совершенно искренне полагало, что необходимо еще чуть-чуть хитрости и оно, наконец, придет к созданию вечного двигателя (судя по сохранившимся рисункам, эта проблема волновала даже великого Леонардо).

Утверждение закона сохранения и превращения энергии как всеобщего закона природы явилось этапным моментом в истории познания и сыграло фундаментальную роль не только при формировании теоретического аппарата всей современной физики, но и при установлении материалистического мировоззрения в естествознании и философии.

И дело здесь не в формальном его признании, например, Парижской академией, решившей более не рассматривать проектов вечных двигателей (вспомним, что эта же академия объявила ненаучной идею внеземного происхождения метеоритов на том только основании, что на небе камням просто неоткуда взяться). Всеобщее признание этого закона, обогатившего само понятие материи, охватило к XX в. все отрасли естественных наук и было связано с постоянным его подтверждением в любых, даже на первый взгляд и парадоксальных, ситуациях (вспомним хотя бы историю сделанного на его основе теоретического открытия нейтрино при β -распаде).

Началось же это признание с довольно частной проблемы определения механического эквивалента теплоты, явившейся на уровне XIX в. ключевой в понимании универсальности понятия энергии в механике и теплотехнике. Решение этой проблемы связывают с работами Юлиуса Роберта Майера (J. R. Mayer, 1842), Джеймса Прескотта Джоуля (J. P. Joule, 1843, правильная фонетическая транскрипция [Dzu:l] — Джуль) и Германа Людвига Гельмгольца (G. L. F. Helmholtz, 1847, правильное — Хельмхольц). Именно им обычно и приписывается авторство открытия I начала термодинамики. Следует отметить, что если Джоуль и Гельмгольц, подойдя к этой проблеме с точки зрения физиков-профессионалов, сосредоточили свои усилия на возможно более точном определении величины механического эквивалента, придумывая для этого и затем совершенствуя экспериментальные установки, достаточно хорошо известные из курса общей физики, а также школьного курса, на установлении взаимоотношения исследуемого закона с идеями теоретической механики, достигшей в XVIII в. благодаря работам великих механиков уровня науки в современном понимании этого слова, претендующей в то время на роль всеобщей, то Майер воспринимал эту проблему намного шире. Начав свою трудовую деятельность в качестве корабельного врача, он, естественно, на фоне университетской ученой «элиты» выглядел дилетантом. Будучи целиком без остатка поглощенным проблемой баланса энергии, причем не только в физических, химических, биологических и т. п. системах лабораторных размеров, а в значительно больших масштабах, включающих

нашу планету в целом, Солнце и т. д., он болезненно переживал замалчивание своих работ, представлялся чудаковатым и даже маниакально одержимым, что превратило его в конце концов в мишень для насмешек (включая газетные), а затем привело к нервному расстройству и потере после соответствующего лечения всякого интереса к мучившей его до этого проблеме.

Вряд ли стоит приводить здесь словесные формулировки Майера, Джоуля и Гельмгольца (полученные Майером и Джоулем значения механического эквивалента составляют в кгм/ккал соответственно: 1842 г. — 365; 1845 г. — 425 и 1843 г. — 460; 1849 г. — 424, что близко к принимаемому теперь значению 427 кгм/ккал), их пришлось бы переводить на современный нам научный язык. Термин «энергия» (вместо повсеместно использовавшегося «движущая сила») был введен в научный обиход выдающимся английским (точнее, из Шотландии) теплотехником Вильямом Джоном Ренкиным (W. J. M. Rankine, с 1853 г.), а само это слово, встречающееся еще в трудах Аристотеля (т. е. еще в III в. до н. э.), происходит от греческого $\epsilon\rho\gamma\omicron\sigma$ — работа и приставки $\epsilon\nu$, означающей, как говорят, принадлежность корневого слова к чему-то объемному. Дифференциальное выражение I начала в форме (I) (для систем $V = \text{const}$) было также впервые использовано Ренкиным (1849), а затем уже Клаузиусом (1850-е годы) и др. Термин «внутренняя энергия» для величины \mathcal{E} начал использоваться Вильямом Томсоном (1852), Клаузиусом (1876), а затем уже и всеми другими.

II начало термодинамики не является всеобщим законом природы, это утверждение справедливо только по отношению к термодинамическим системам. Как подчеркивал Макс Планк, если «принцип сохранения энергии представляется в виде законченного целого... то этого никак нельзя сказать о том принципе, который был введен Клаузиусом под названием второго начала термодинамики».

Если быть исторически точным, то II начало было впервые сформулировано замечательным французским ученым Никола Сади Карно (N. L. S. Carnot, единственная опубликованная им, причем на собственные средства, работа вышла в 1824 г. и называлась «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развить эту силу»), как это ни парадоксально, почти за двадцать лет до официального появления I начала. Несколько позже мы скажем несколько слов, как это стало возможным, а сейчас обратимся к той форме II начала термодинамики, которую теперь называют *теоремой*

Карно, и ее связью с появившейся сорок лет спустя формулировкой Клаузиуса (II) (с помощью этой формы II начала в термодинамике можно построить безэнтропийный формализм, примеры использования которого приведены в задачах 25–32). Так как II начало мы уже сформулировали, то получим сначала теорему Карно как следствие (II). Для этого рассмотрим цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат — в переменных θ — S это просто прямоугольник (рис. 21).

Этот модельный цикл по традиции называется циклом Карно. Термостат, имеющий температуру θ_1 , по традиции называют нагревателем, а второй термостат, имеющий температуру θ_2 ($\theta_2 < \theta_1$), — холодильником. Заставим некоторую термодинамическую систему, называемую рабочим телом, совершать квазистатический процесс, следуя этому циклу в указанном на рис. 21 направлении, и определим коэффициент полезного действия этой тепловой машины как отношение разности полученного от нагревателя во время изотермического процесса $A \rightarrow B$ количества

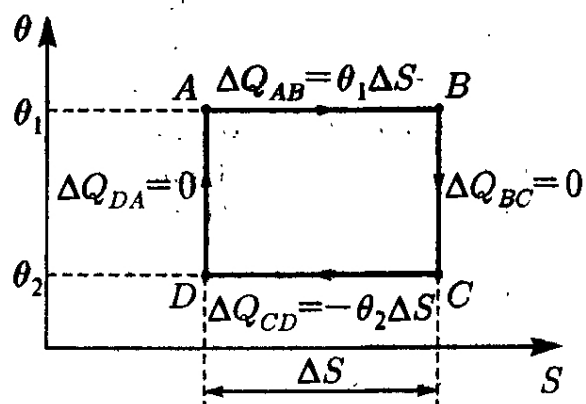


Рис. 21. Цикл Карно в переменных температура—энтропия

тепла $\Delta Q_{AB} = \theta_1 \Delta S$ и тепла $|\Delta Q_{CD}| = \theta_2 \Delta S$, отданного холодильнику (изотермический переход $C \rightarrow D$), к израсходованному его количеству ΔQ_{AB} :

$$\eta_C = \frac{\Delta Q_{AB} - |\Delta Q_{CD}|}{\Delta Q_{AB}} = 1 - \frac{|\Delta Q_{CD}|}{\Delta Q_{AB}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_{AB}},$$

где $\Delta W = \Delta Q_{AB} - |\Delta Q_{CD}|$ согласно I началу термодинамики есть та работа, называемая полезной, которую совершает за цикл рабочее тело:

$$\Delta W = \oint \delta W = \oint (\delta Q - d\mathcal{E}) = \oint \delta Q = \Delta Q_{AB} + \Delta Q_{CD} = \Delta Q_{AB} - |\Delta Q_{CD}|.$$

Самое замечательное в полученной формуле состоит в том, что величина ΔS , стоящая в числителе и знаменателе, вообще сокращается, и мы получаем

$$\eta_C = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1} = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1}, \quad (II'')$$

т. е. что КПД замкнутого цикла, составленного из двух изотерм $\theta_1 > \theta_2$, пересекаемых двумя адиабатами, называемого циклом Карно, зависит только от температур нагревателя θ_1 и холодильника θ_2 и совершенно не зависит от природы рабочего тела (выражение для η_C не включает никаких данных о термодинамической системе, совершающей этот цикл). Это и есть знаменитая теорема Карно, которую он, угадав на частном примере, принял как общий постулат теплофизики.

Идеи Карно не были оценены современниками (они просто к этому были не подготовлены, несмотря на то что «век паровой машины» начался за пятьдесят лет до теоретических разработок Карно): работу 1824 г. просто не заметили. Десять лет спустя (Карно уже не было в живых) ее «нашел» Бенуа Поль Клапейрон (В. Р. Е. Clapeyron, 1834) и в своей работе, в которой он с помощью теоремы Карно исследовал особенности фазовых переходов, подробно прокомментировал ее, и эту громадную его заслугу перед мировой наукой (помимо, конечно, всего остального) нельзя не отметить.

Покажем теперь, как из формулировки Карно следует утверждение Клаузиуса о существовании однозначной функции термодинамического состояния S , такой,

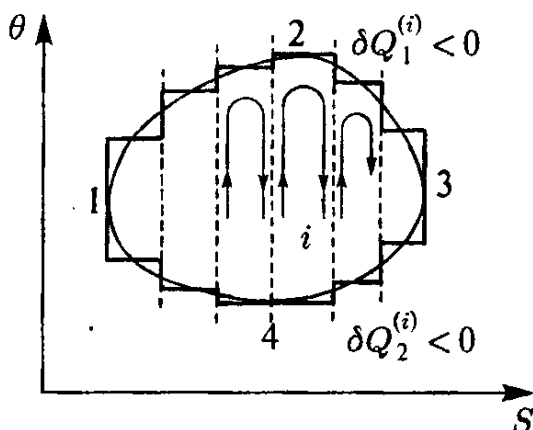


Рис. 22. Разбиение произвольного цикла на бесконечно узкие циклы Карно

что $dS = \delta Q / \theta$. Заметим сначала, что, учитывая правило знаков для δQ и обозначая $\Delta Q_{AB} = \Delta Q_1$ и $\Delta Q_{CD} = \Delta Q_2$, получим из определения КПД и формулы (II''), что для любого цикла Карно

$$\frac{\Delta Q_1}{\theta_1} + \frac{\Delta Q_2}{\theta_2} = 0.$$

Предположим теперь, что система совершает квазистатический процесс по произвольному циклу. Его можно изобразить в любых переменных (например, для газа — в переменных $p-V$), но ввиду прямоугольной структуры цикла Карно в координатах $\theta-S$ проще использовать именно их (хотя использование переменной S теперь как бы «незаконно»).

Разрежем этот цикл, как это показано на рис. 22, адиабатами, начиная от адиабаты, касающейся цикла в точке 1, до адиабаты, касающейся его в точке 3, и представим исходный цикл в виде ступенчатого, обозначенного на рис. 22 толстой линией. Чем мельче это разбиение, тем точнее эта ступенчатая аппроксимация. Исходный цикл

теперь можно представить как сумму очень большого (в пределе — бесконечного) числа сложенных друг с другом циклов Карно (проходимые в противоположных направлениях участки внутренних адиабат компенсируют друг друга), для каждого из которых как для цикла Карно

$$\frac{\Delta Q_1^{(i)}}{\theta_1^{(i)}} + \frac{\Delta Q_2^{(i)}}{\theta_2^{(i)}} = 0.$$

Суммируя по i и переходя к пределу бесконечного числа циклов, получаем

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta Q_1^{(i)}}{\theta_1^{(i)}} + \frac{\Delta Q_2^{(i)}}{\theta_2^{(i)}} \right) = \int_{123} \frac{\delta Q}{\theta} + \int_{341} \frac{\delta Q}{\theta} = \oint \frac{\delta Q}{\theta} = 0.$$

Последнее соотношение называется *равенством Клаузиуса* (1865). Равенство нулю интеграла по замкнутому контуру (напомним, что этот контур произвольный) означает, что стоящая под этим знаком величина представляет полный дифференциал некоторой однозначной функции, обозначая которую буквой S , мы получим $\delta Q/\theta = dS$, что и является формулировкой II начала, данной Клаузиусом (II).

Чтобы не возникало недоразумений по поводу произведенной процедуры, заметим, что интеграл по многоступенчатому замкнутому контуру в пределе $n \rightarrow \infty$ представляет собой криволинейный интеграл 2-го рода, записываемый в математических руководствах (см. также задачу 2 и далее) как

$$I = \oint (P(x, y)dx + Q(x, y)dy) = 0,$$

где в каждом горизонтальном кусочке Δx_i значение P_i берется ради наглядности, как это показано на рис. 22, в середине кусочка криволинейной дужки исходного контура и комбинация $P dx$ сверху (индекс 1) и снизу (индекс 2) имеет совершенно определенный физический смысл,

$$P_i \Delta x_i = \begin{cases} \frac{\delta Q_1^{(i)}}{\theta_1^{(i)}} & \text{на пути по дуге 1-2-3,} \\ -\frac{\delta Q_2^{(i)}}{\theta_2^{(i)}} & \text{на пути по дуге 3-4-1,} \end{cases}$$

в то время как все вертикальные кусочки ступенек Δy_i ввиду того, что это кусочки адиабат и $Q_i \Delta y_i = 0$, вклада в интеграл не дают. Обращение же в ноль интеграла I означает, что в данной ситуации функция P не может зависеть от y , а если учесть, что dx — это dS , то проще всего считать $P(x, y) = 1$ (или включить функцию $P(x)$ в первообразную, $P(x)dx = d\Phi(x)$ и тогда считать $\Phi(S)$ по-иному отградуированной энтропией), и равенство Клаузиуса возникает само собой (см. более подробно задачу 2).

Стоит остановиться хотя бы вкратце на феномене Карно как исторической личности. Его отец, Лазар Никола Карно, известный инженер и математик (член Парижской академии с 1796 г.), был и выдающимся политическим деятелем. Организатор вооруженных сил Республики, пэр Франции, один из директоров в период Директории, свое неприятие Бонапарта выразил отходом от политики (несмотря на выгодные предложения), в период реставрации эмигрировал в Магдебург. Своего сына Никола Леонара Сади (третье имя дано в честь персидского поэта XIII в. Мослеходдина Саади) шестнадцати лет отдал в Политехническую школу в Париже,

после окончания которой в 1814 г. Никола стал военным инженером. Работа над «Размышлениями» относится к периоду его пребывания у отца в Магдебурге до его кончины в 1823 г. После возвращения в Париж вновь начинается военная служба, которую Никола Карно оставляет в 1827 г. с целью посвятить себя целиком научной работе, которая захватывает его полностью. Однако ничего более не опубликовав, он умирает от холеры в 1832 г. Все его бумаги и личные вещи сжигаются. Единственно, что осталось, — это записная книжка, которая хранилась у его младшего брата Лазара Ипполита Карно, естественно, не подозревавшего о ее истинной ценности (он с переменным успехом занимался политической деятельностью и был далек от научных интересов Никола). Уже после того как работа 1824 г. получила признание, Ипполит Карно в 1878 г. частично опубликовал записи своего брата, и тут выяснились совершенно поразительные вещи.

Прежде всего оказалось, что Никола Садик Карно в своих исследованиях опирался на I начало. Точность и современность его формулировки закона сохранения энергии настолько впечатляют, что ее стоит привести, сохранив некоторую архаичность терминологии: «Тепло есть не что иное, как движущая сила или, вернее движение, изменившее свой вид; это движение частиц тел; повсюду, где происходит уничтожение движущей силы, возникает одновременно теплота в количестве, точно пропорциональном количеству исчезнувшей движущей силы. Таким образом, можно высказать общее положение: движущая сила существует в природе в неизменном количестве, она, собственно говоря, никогда не создается, никогда не уничтожается; в действительности она меняет форму, т. е. вызывает то один род движения, то другой, но никогда не исчезает. По некоторым представлениям, которые у меня сложились относительно теории тепла, создание единицы движущей силы требует затраты 2,7 единиц тепла». Вот мнение Анри Пуанкаре (1892) по поводу приведенного выше отрывка: «Можно ли яснее и точнее высказать закон сохранения энергии?! Заметим, что значение эквивалента, определенное Карно в 2,7 ккал на единицу работы, за которую Карно принимает 1000 кгм, соответствует 370 кгм/ккал, что недалеко от истины и совпадает с числом Майера». Не очень ясно, каким образом Карно пришел к этому числу, возможно, он использовал для этого данные по теплоемкостям газов c_p и c_v . Отпадают не только прижившиеся в некоторых руководствах обвинения в приверженности Карно концепции теплорода (что соответствовало его уровню 1824 г.), но как-то колеблется первенство Августа Крёнига (A. K. Krönig, 1856) и несколько позже Рудольфа Клаузиуса (1857) в провозглашении на уровне науки XIX в. кинетических представлений о природе тепла (напомним, что в России свой вариант подобных представлений активнейшим образом отстаивал М. В. Ломоносов еще в 1745 г.).

Публикация всех материалов записной книжки Карно, предпринятая Парижской Академией уже в середине XX в., и их смысловая расшифровка, в которой принимали участие многие французские ученые, в том числе Леон Бриллюэн, привела к новым открытиям. Оказалось, Карно понимал, что для описания тепловых явлений помимо традиционно используемого количества тепла необходима еще и другая величина, обладающая свойством однозначности (которую мы теперь называем энтропией), но не склонный к словотворчеству, он использовал для обозначения количества тепла и энтропии слова *chaleur* и *calorique* (в русском переводе означающие «жар», «тепло» — от латинского *calor*), он имел представление о том, что такое абсолютная температура (введена Томсоном лишь в 1841 г.) и т. д. и т. п. Обнаружение всех этих идей, которые буквально в муках рождались трудами многих ведущих ученых на протяжении нескольких десятилетий, поражает до сих пор (невольно вспоминается в связи с этим феномен тмутараканского камня). Конечно, непосредственной роли в утверждении всех основных представлений термодинамики эти записки не сыграли, и не исключено также, что в каком-нибудь древнейшем

кувшине вдруг обнаружится свиток с письменами, современная расшифровка которых обескуражит нас еще больше. Но все же, не будь эпидемии, проживи Карно еще хотя бы два года, и события в научном мире могли бы повернуться по-другому. К сожалению, человеческая история не подвержена повторным экспериментам, кроме того, она полна примеров (и в науке, и в искусстве) поразительных взлетов гения, их бессмысленной гибели, непризнания при жизни и всего того, что последующие поколения с такой охотой окружают мученическим ореолом.

Сделаем теперь краткий обзор формулировок II начала, предшествовавших данной Клаузиусом в 1865 г. и ставших в некотором смысле «историческими». Их словесная форма и откровенная наглядность подкупают, но эта литературная форма требует определенных пояснений и математической конкретизации, без которых их просто невозможно привести к рабочей форме (II). Заметим, что если при формулировке основ целого научного раздела необходимо принять некоторое число исходных (что значит недоказуемых в рамках данного подхода) положений (которые можно назвать аксиомами, началами, законами и т. п.), то с точки зрения дела безразлично, в какой форме это будет сделано, в категорической (как это любят делать математики) или в завуалированной и требующей дополнительных разъяснений. Ведь помимо всем нам известных законов сохранения в физике есть еще и общий исходящий из требований логики (если, конечно, она не «женская») закон сохранения идей исходных положений, и если какое-нибудь научное направление, отображающее определенный круг явлений природы, основывается на конкретных вложенных в него исходных положениях, то «незаметно» протащить хотя бы часть из них просто нельзя: можно обмануть людей, но не природу. Предпринималось много попыток вывести II начало из более общих представлений. Еще в прошлом веке упоминавшийся нами Ренкин потратил много сил, чтобы из I начала и своих представлений о природе теплового движения получить (II). В дальнейшем предпринимались попытки микроскопического подхода к этому вопросу (речь идет пока о равновесной теории и квазистатических переходах), но их действительная стоимость, пожалуй, эквивалентна стоимости попыток микроскопического объяснения, что такое температура. И не случайно поэтому в § 1 в качестве одного из основных признаков термодинамических систем мы поставили их свойство удовлетворять всем трем началам термодинамики.

Первая группа таких «литературных» выражений II начала восходит к формулировке Вильяма Томсона (он же лорд Кельвин, W. Thomson, 1851): *невозможно построить периодически действующую машину, которая совершала бы работу за счет охлаждения некоторого источника тепла*. Эта формулировка означает, что в нашем распоряжении имеется только один термостат, с которым рассматриваемая система может находиться в тепловом контакте, совершая, например, переход из состояния 1 в 2, как это показано на рис. 23 (система типа газа). Все процессы предполагаются, конечно, квазистатическими. Чтобы получился цикл ненулевой площади (т. е. чтобы система действительно работала, и $\Delta W \neq 0$), из состояния 2 надо вернуться в состояние 1 уже не по изотерме $\theta = \text{const}$, но так как с другими системами наше рабочее тело в контакт не вступает, то эта замыкающая линия может быть только адиабатой, вдоль которой $\delta Q = 0$. Если бы это было возможно хотя бы в каком-нибудь частном случае, то мы получили бы машину, которая работала бы на нас, черпая энергию от одного

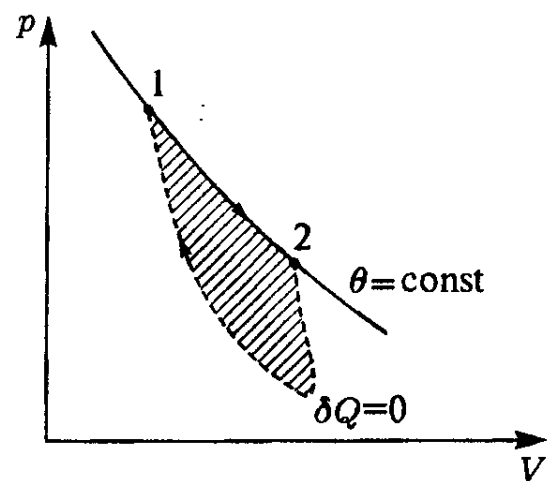


Рис. 23. Цикл вечного двигателя II рода

термостата (так сказать, «выкачивала» бы из него энергию). Подобный двигатель был назван Вильгельмом Оствальдом (W. F. Ostwald, 1851) вечным двигателем II рода. Формулировка Томсона запрещает их существование (как I начало запрещает вечные двигатели I рода, черпающие энергию ниоткуда). Так как подобных двигателей никогда никто не создавал и не наблюдал, то формулировка Томсона приобретает характер обобщения экспериментальных данных. С точки зрения формулировки Клаузиуса 1865 г. она является ее непосредственным следствием: энтропия, сохраняющаяся вдоль линии $\delta Q = 0$, как однозначная функция термодинамического состояния не может дважды пересечь одну и ту же изотерму, иначе было бы

$$\Delta Q_{12} = \theta \Delta S_{12} = \theta(S(\theta, V_2, N) - S(\theta, V_1, N)) = 0$$

и изотерма $\theta \neq 0$ совпала бы с адиабатой. Это свойство изотерм и адиабат позволило нам использовать их в качестве координатной сетки при построении диаграмм в θ — S -переменных (см. рис. 20–22). Обратное рассуждение несколько сложнее: из утверждения, что адиабаты (т. е. линии, вдоль которых $\delta Q = 0$) пересекают каждую изотерму только по одному разу, необходимо показать, что интеграл дифференциального уравнения $\delta Q = 0$ является однозначной функцией термодинамического состояния (т. е. уровни этой функции составляют семейство непересекающихся друг с другом кривых). Доказательство этого положения предоставляется читателю.

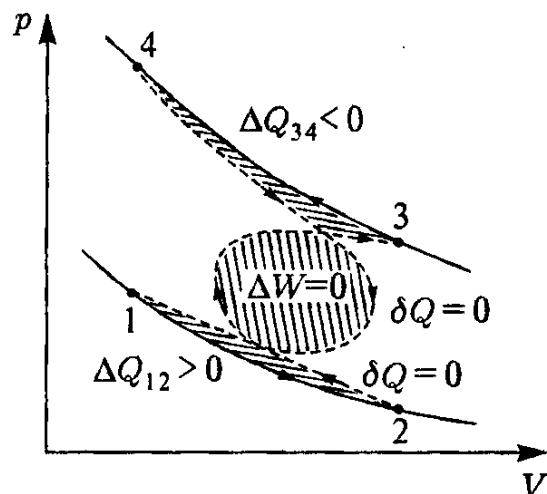


Рис. 24. Цикл, совершаемый системой, имеющей контакты с двумя термостатами и не производящей работы

Вторая группа формулировок связана с использованием уже двух термостатов: «Тепло не может само по себе перейти от тела менее нагретого к более нагретому» (Клаузиус, 1850). Выражение «само по себе» потребовало сразу же уточнения, которое сделал Томсон: *невозможно перевести тепло от более холодного тела к более нагретому без компенсации* (т. е. не изменив при этом самого рабочего тела и окружающих его систем). Остается, правда, еще договориться, как связать степень нагретости тела с его температурой, что мы сделаем несколько позже, определив понятие абсолютной температуры. И опять, формулировка представляется как обобщение огромного числа наблюдений над термодинамическими системами: действительно, никто и никогда не наблюдал указанного в этих формулировках явления

(в отличие от обратных). Итак, два термостата с температурами θ_1 и θ_2 (рис. 24, в качестве модели рабочего тела опять выбран газ), а значит, два отрезка изотерм 1–2 и 3–4, замыкающие же точки 2–3 и 1–4 линии — адиабаты, $\delta Q = 0$. Придадим теперь конкретный математический смысл (как бы «материализуем») выражению «без компенсации». Оно означает, что $\oint \delta W = \Delta W = 0$, т. е. система за цикл перекачивает из термостата θ_2 в θ_1 (причем $\theta_1 > \theta_2$) энергию $\Delta Q_{12} - \Delta Q_{34} > 0$, не изменяя своего состояния и не требуя, чтобы над ней производилась работа. Это могло бы случиться, если адиабаты 2–3 и 1–4 пересекались бы, как это изображено на рис. 24, что сразу привело бы к выводу о неоднозначности энтропии и рассуждениям, фактически повторяющим те, которые мы только что проводили (если же адиабаты не пересекаются, то $\Delta W < 0$, и цикл, перекачивающий энергию из θ_2 в θ_1 будет представлять обычный тепловой насос, функционирующий только тогда, когда внешние системы производят над нашим газом положительную работу, а следовательно, и изменяют свое состояние).

Ограничимся приведенными двумя, так сказать, «базовыми» историческими формулировками II начала и не будем разбирать различных их вариантов. Остановимся только еще на одной (и то, довольно коротко), уже после-клаузиевской, формулировке II начала, данной греческим математиком Константином Каратеодори (С. Caratheodory, 1909) и считающейся многими авторами наиболее совершенной: *вблизи каждого термодинамического состояния всегда есть состояния, перейти в которые с помощью адиабатического квазистатического процесса невозможно* (так называемый принцип адиабатической недостижимости Каратеодори). Итак, полагается, что в пространстве, точки которого фиксируют равновесные состояния термодинамической системы (например, (θ, a_1, a_2) при $N = \text{const}$), адиабатически достижимые состояния (естественно, только с помощью квазистатического процесса $\delta Q = 0$) образуют непересекающиеся множества. Если изобразить каждое из них в виде поверхности в трехмерном пространстве (рис. 25), то адиабатически достижимые состояния образуют множество таких поверхностей, непересекающихся друг с другом и являющихся решением дифференциального уравнения $\delta Q = 0$ с разными значениями сохраняющегося на каждой поверхности интеграла этого уравнения $S(\theta, a_1, a_2) = \text{const}$ (это соотношение представляет уравнение адиабаты в переменных (θ, x) , где $x = (a_1, a_2)$). Нетрудно видеть, что приведенная формулировка сводится к утверждению существования интегрирующего множителя у дифференциальной формы (I) для δQ :

$$\delta Q = \vartheta(\theta, x, N) dS. \quad (\text{II}''')$$

С формальной точки зрения дифференциальная форма (I') представляет так называемую пфаффову форму

$$\delta Q = P(x, y, z, \dots) dx + Q(x, y, z, \dots) dy + R(x, y, z, \dots) dz + \dots$$

Если она определяется только двумя переменными, например x и y , то интегрирующий множитель у нее существует всегда, и в принципе Каратеодори нет аксиоматического утверждения (см. задачу 3). Для трех (и тем более при еще большем числе) переменных дело меняется кардинально: существование интегрирующего множителя возможно не при любых функциях P , Q и R , а лишь при выполнении определенных достаточно жестких накладываемых на них условий (см. более подробно задачу 5). Именно поэтому, поясняя формулировку принципа адиабатической недостижимости на рис. 25, мы нарисовали адиабатические поверхности $S(\theta, a_1, a_2) = \text{const}$ в трехмерном пространстве. Поэтому и «вывод» II начала на плоскости состояний (т. е. для случая, когда термодинамическое состояние характеризуется только двумя переменными, например (θ, V) или (p, V)), предпринимаемый иногда в руководствах облегченного типа, не составляет проблемы. Формулировка Каратеодори требует существования интегрирующего множителя у формы (I') всегда и при любой ее структуре, т. е. это аксиоматическое положение в принципе, и тривиальные случаи одного или двух переменных ни в коей мере не являются оправданием (тем более «доказательством») этого общего утверждения.

Сведем теперь формулировку (II''') к клаузиевской (II') $\delta Q = \theta dS$, т. е. покажем, что функция $\vartheta(\theta, x, N)$ есть не что иное, как температура системы. Сохраняя

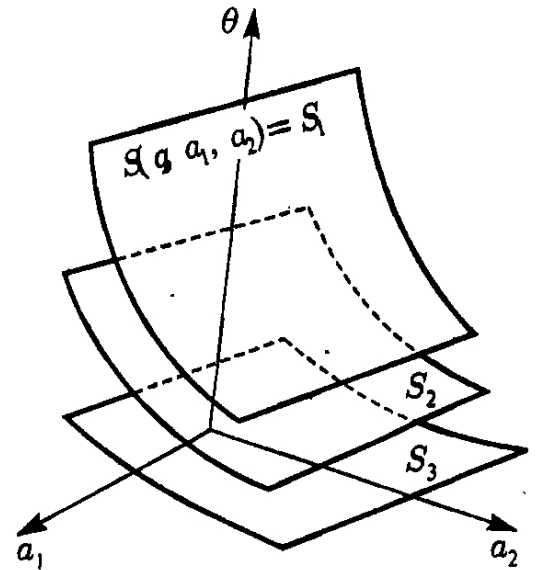


Рис. 25. Поверхности адиабатически достижимых состояний

в форме (I'), как и ранее, минимальное количество членов (чтобы излишне не загромождать выкладок), имеем в качестве исходного соотношения

$$\vartheta dS = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{VN} d\theta + \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta N} + p \right] dV + \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} \right)_{\theta V} - \mu \right] dN.$$

Проанализируем прежде всего, какие аддитивные свойства могут быть у величин $S(\theta, V, N)$ и $\vartheta(\theta, V, N)$. Так как наш выбор ограничен только двумя возможностями, то предположим сначала, что величина S является неаддитивной, т. е. $S = \varphi(\theta, v)$. Тогда дифференциал этой величины имел бы следующую структуру:

$$d\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial \varphi}{\partial v} \left(\frac{1}{N} dV - \frac{V}{N^2} dN \right).$$

Однако такого выражения для dS мы не имеем: структура последних двух слагаемых не складывается в конструкцию, пропорциональную дифференциалу удельного объема dv . Ввиду того что произведение ϑdS является величиной аддитивной, остается единственная возможность: ϑ — неаддитивная величина, т. е. $\vartheta = \vartheta(\theta, v)$. В § 1

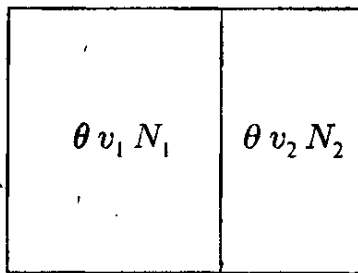


Рис. 26. Разделение системы на части (к доказательству существования эмпирической температуры $\vartheta = \vartheta(\theta)$)

мы связывали понятие температуры с транзитивными свойствами состояния термодинамического равновесия. Чтобы показать, что величина $\vartheta(\theta, v)$ не зависит от v , достаточно в данном случае использовать искусственное построение, связанное с делением системы всего лишь на две равновесные части. Итак, пусть исходная равновесная система состоит из двух подсистем (рис. 26) типа газа (мы уже положили $a = 0$), разделенных теплопроводящей стенкой. Ее термодинамическое состояние определяется набором параметров $\theta, v_1, v_2, N_1, N_2$. В соответствии с принципом аддитивности состояния термодинамического равновесия

$$S(\theta, v_1, v_2, N_1, N_2) = S_1(\theta, v_1, N_1) + S_2(\theta, v_2, N_2).$$

Для бесконечно малого квазистатического процесса имеем

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2,$$

$$\vartheta(\theta, v_1, v_2)(dS_1 + dS_2) = \vartheta_1(\theta, v_1) dS_1 + \vartheta_2(\theta, v_2) dS_2$$

(мы учли, что как для всей системы, так и ее равновесных частей имеет место соотношение (II'''), где $\vartheta(\theta, v_1, v_2)$, $\vartheta_1(\theta, v_1)$ и $\vartheta_2(\theta, v_2)$ — некоторые функции неаддитивных параметров. Но приращения dS_1 и dS_2 независимы (например, мы можем независимо менять v_1 и v_2 , сохраняя неизменной величину θ , т. е. независимо изотермически воздействовать на подсистемы 1 и 2). Поэтому имеем

$$\frac{\vartheta_1(\theta, v_1)}{\vartheta(\theta, v_1, v_2)} = 1 \quad \text{при любых } v_1, \text{ т. е. } \vartheta = \vartheta(\theta, v_1),$$

$$\frac{\vartheta_2(\theta, v_2)}{\vartheta(\theta, v_1, v_2)} = 1 \quad \text{при любых } v_2, \text{ т. е. } \vartheta = \vartheta(\theta, v_2),$$

откуда непосредственно следует, что величина

$$\vartheta = \vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta(\theta)$$

является универсальной величиной, зависящей только от температуры θ , для всех подсистем (рассмотрение легко обобщается на любое их число), находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и поэтому она может быть использована

в качестве эмпирической температуры системы, по шкале которой можно определить и абсолютную температуру $\theta = \theta(\vartheta)$.

Рассмотрим последний вопрос несколько подробнее. Прежде всего выбранная терминология, «абсолютная» температура, означает признание существования некоторой ее шкалы, не зависящей от эмпирической шкалы $\vartheta(\theta)$, используемой для ее определения, т. е. $\theta = \theta(\vartheta)$ имеет одно и то же значение, каким бы «термометром» ϑ мы ни пользовались для ее определения. Для того чтобы убедиться в этом, воспользуемся соотношением (*), учитывая, что фиксация θ означает и фиксацию величины ϑ и что $\theta = \theta(\vartheta)$ (аргумент N не пишем, полагая $N = \text{const}$),

$$\theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v = \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_\theta + p \right] = \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_\vartheta + p(\vartheta, v) \right] = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v \frac{d\vartheta}{d\theta},$$

и запишем его в виде дифференциального уравнения для абсолютной (т. е. «теоретической») температуры θ

$$\frac{d\theta}{\theta} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v}{\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_\vartheta + p(\vartheta, v)} = f(\vartheta) d\vartheta.$$

Заметим теперь, что величина, стоящая в знаменателе функции $f(\vartheta)$ может быть измерена в экспериментальной шкале ϑ . Действительно, согласно (I')

$$\frac{1}{N} \left(\frac{\delta Q}{d\vartheta} \right)_{pN} - \frac{1}{N} \left(\frac{\delta Q}{d\vartheta} \right)_{VN} = (c_p - c_V)_{\text{эксп}} = \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_\vartheta + p(\vartheta, v) \right] \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)_p,$$

откуда, учитывая замечание в пункте г) относительно преобразования производной $(\partial v / \partial \vartheta)_p$, получим, что стоящая в правой части дифференциального уравнения для абсолютной температуры функция

$$f(\vartheta) = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v^2}{(c_p - c_V)_{\text{эксп}} \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\vartheta}$$

целиком выражается через определяемые на эксперименте величины (теплоемкости, измеряемые с помощью эмпирической шкалы температуры ϑ , а также упругость и сжимаемость газа), что, собственно, и доказывает, что изменение абсолютной температуры системы не зависит от выбора эмпирической шкалы (не зависит от выбора «термометра», в качестве рабочего тела в котором могут быть использованы разные системы типа газа или другие, для этого в функции $f(\vartheta)$ надо просто заменить $V \rightarrow a$, $p \rightarrow A$:

$$\int_{\theta_0}^{\theta_1} \frac{d\theta}{\theta} = \ln \frac{\theta_1}{\theta_0} = \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} f(x) dx = \int_{\vartheta'_0}^{\vartheta'_1} f'(x') dx' = \dots$$

Таким образом, измерение площади, заштрихованной на рис. 27, и определяет величину $\ln(\theta_1/\theta_0)$, т. е. абсолютную температуру (правда, в логарифмической шкале).

Заметим в связи с последней формулой и рис. 27, что для всех, термодинамических систем эксперимент показывает $c_p > c_V$ и $(\partial p / \partial v)_\vartheta < 0$ (мы подробно обсудим это обстоятельство в § 6 в связи с рассмотрением условий устойчивости состояния термодинамических систем), т. е. функция $f(\vartheta)$ всегда положительна, и площадь

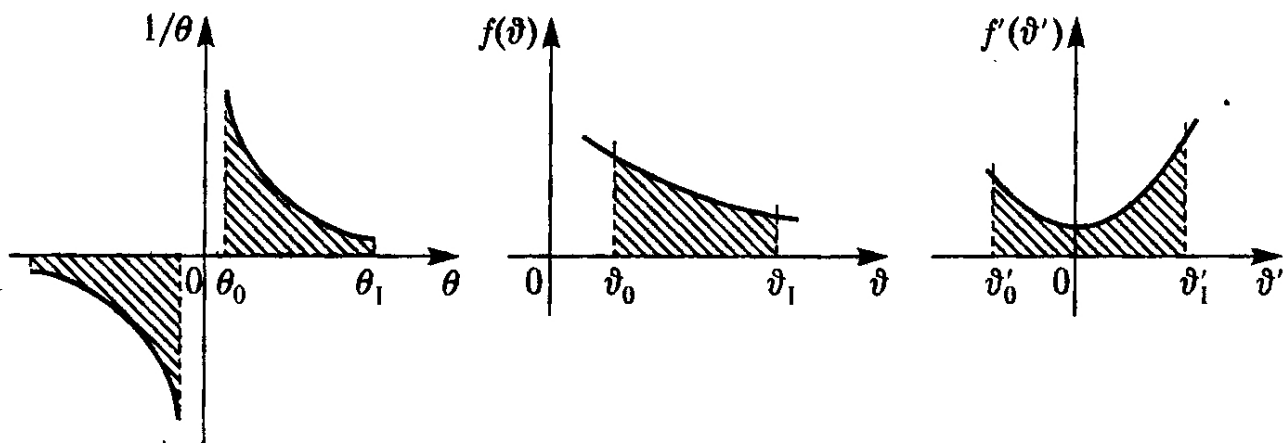


Рис. 27. Разные варианты функций $f(x)$, которые могут быть использованы для измерения абсолютной температуры. Площади всех заштрихованных областей одинаковы

заштрихованной на рис. 27 области при $\vartheta_1 > \vartheta_2$ тоже положительна. А это значит, что левая часть, определяющая изменение абсолютной температуры,

$$\int_{\theta_0}^{\theta_1} \frac{d\theta}{\theta} = \ln \left| \frac{\theta_1}{\theta_0} \right| > 0$$

при любых θ_1 и θ_0 , что возможно лишь в случае, когда θ_1 и θ_0 всегда одного знака. Мы выбрали совершенно стихийно шкалу, в которой все значения абсолютной температуры положительны (т. е. полуось $\theta > 0$). В ней более «нагретое» (имеющее более высокую эмпирическую температуру) тело имеет более высокую абсолютную температуру (в шкале $\theta < 0$ было бы наоборот). Точка $\theta = 0$ представляется в некотором смысле особой. Заметив это уже сейчас, мы отложим до следующего пункта обсуждение этой проблемы.

Установим теперь связь абсолютной θ -шкалы с T -шкалой — шкалой Кельвина (W. Thomson, 1848), связанной с использованием газового термометра, — системы, в которой в качестве рабочего тела используется идеальный газ, характеризуемый уравнением состояния

$$pV = RT.$$

Имеем для него

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \frac{R}{V} - p = 0,$$

ввиду чего $f(T) = 1/T$, и мы получаем

$$\ln \frac{\theta}{\theta_0} = \ln \frac{T}{T_0},$$

откуда следует, что $\theta = \text{const} \cdot T$, т. е. θ -шкала отличается от шкалы Кельвина только выбором размерности температуры и величины ее градуса (т. е. масштаба). В § 1 мы этот масштаб уже выбрали:

$$\theta = kT, \quad k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град},$$

в качестве же реперной точки этой шкалы используется тройная точка для воды, принимаемая за 273,16 K (мы будем для простоты отождествлять 0°C с абсолютной температурой 273 K).

Остановимся в заключение еще на некоторых исторических моментах, связанных со II началом термодинамики. Прежде всего о термине «энтропия» (и ее

обозначении буквой S). Он был предложен Клаузиусом в 1865 г., и это не единственный придуманный им и введенный в обиход научный термин. Греческое слово *τροπή* означает изменение, превращение и даже поворот, а приставку к нему *εν* мы уже комментировали ранее. Не следует искать глубокого смыслового совпадения этого термина (как это пытаются делать некоторые авторы) с тем, что им называют (особенно это относится к квазистатической теории, в которой ничего не «поворачивается»). Сам Клаузиус в 1867 г. признавался, что он намеренно подобрал это слово из соображений созвучности со словом «энергия», так как, по его мнению, «обе соответствующие этим выражениям величины настолько близки по своему смыслу (математическому. — И. К.), что они требуют однородного обозначения».

Следует заметить, что первым, кто сделал вывод о том, что отношение $\delta Q/\theta$ представляет собой полный дифференциал однозначной функции состояния, был Ренкин (в 1850 г., Клаузиус сделал этот вывод лишь в 1854 г.), который не хотел вкладывать в этот результат смысла новой аксиомы и поэтому в своих работах пытался обосновать его с помощью I начала термодинамики и оригинальной вихревой молекулярно-кинетической теории (1851–1855). После всего сказанного (включая и обзор идей Карно) у читателя, естественно, может возникнуть вопрос о том, каков же научный вклад Клаузиуса в теорию теплоты. Не будем сами по прошествии более чем столетия (т. е. заведомо задним числом) взвешивать заслуги тех или иных основоположников, обратимся лучше к мнению по этому поводу выдающихся деятелей науки рубежа XIX–XX вв.

Клаузиус (1822–1888) построил термодинамику как науку «в основном из материала, который годами был общим достоянием физиков. Но раньше истина и ошибки тесно переплетались». Умение Клаузиуса «вносить порядок в путаницу, широта кругозора... умение тонко отделять истину от заблуждения — все эти качества ставят его в первый ряд деятелей науки» (Джосайя Гиббс, 1889).

Исследование Клаузиуса по термодинамике «стало классическим потому, что в нем впервые был приведен в логическую связь принцип эквивалентности теплоты и работы (I начало) с принципом Карно о переходе теплоты от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой (II начало)» (Макс Планк, 1902).

«Теория Карно в ее первоначальном виде выражала рядом с верными положениями также и другие, которые являлись обломками старых понятий». «Клаузиус просто отклонил эти последние, как срезают засохшие ветви, и в результате появился II закон термодинамики» (Анри Пуанкаре, 1904).

III начало термодинамики установлено Вальтером Нернстом (W. F. Nernst, 1906) как обобщение экспериментальных данных по термодинамике гальванических элементов в форме так называемой *тепловой теоремы Нернста*. Она требует, чтобы *всякий термодинамический процесс, протекающий при фиксированной температуре θ , сколь угодно близкой к нулю, $\theta < \theta_0 \rightarrow 0$, не сопровождался бы изменением энтропии S* (иными словами, изотерма $\theta = 0$ совпадает с предельной адиабатой S_0). Приведенная нами ранее формулировка Планка является более жесткой (и, конечно, более удобной), она требует, чтобы величина S_0 была конечной и $S_0 = 0$. В следующем томе, посвященном равновесной статистической механике, мы покажем, что «мягкая» формулировка Нернста не является собственно аксиомой, как в макроскопической термодинамике, а может быть получена в микроскопическом подходе по существу автоматически.

Остановимся на двух важных общих следствиях III начала термодинамики.

а) *Поведение калорических величин в области низких температур*. Выясним, какие требования накладывает III начало на калорическое уравнение состояния.

Интегрируя выражение для удельной теплоемкости (для простоты мы снова положили все $a = 0$)

$$c_{VN} = \theta \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_v = \theta \frac{\partial s(\theta, v)}{\partial \theta}$$

по температуре с учетом условия $s(\theta, v)|_{\theta=0} = 0$, имеем

$$s(\theta, v) = \int_0^\theta \frac{c_{VN}(\theta', v)}{\theta'} d\theta'.$$

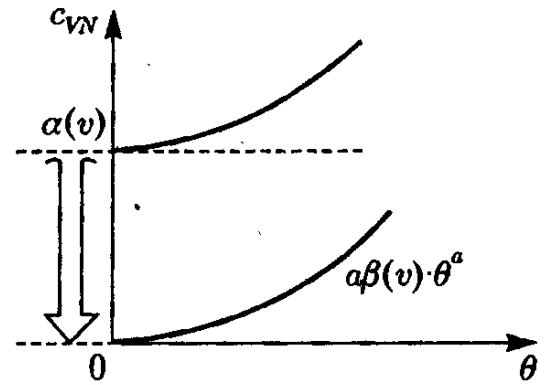


Рис. 28. Предполагаемый вид теплоемкости c_{VN} в области низких температур

Предположим теперь, что в области $\theta \approx 0$ теплоемкость c_{VN} имеет вид

$$c_{VN}(\theta, v) = \alpha(v) + a\beta(v)\theta^a + \dots,$$

где $a > 0$ — не обязательно целое число (рис. 28). Тогда для энтропии сразу имеем

$$s(\theta, v) = \alpha \ln \theta' \Big|_{\theta'=0}^{\theta'= \theta} + \beta \theta^a + \dots$$

Но согласно II началу энтропия является однозначной функцией термодинамического состояния, т. е. при конечных θ — конечной величиной (а не величиной, всюду равной бесконечности), что неизбежно влечет за собой требование $\alpha(v) = 0$, и мы имеем для рассматриваемых термодинамических систем в области низких температур

$$\begin{aligned} s(\theta, v) &= \beta(v)\theta^a + \dots, \\ c_{VN}(\theta, v) &= a\beta(v)\theta^a + \dots \end{aligned}$$

с обязательными условиями $a > 0$ (отсутствие особенности в точке $\theta = 0$) и $\beta(v) > 0$ (обязательная положительность теплоемкости c_{VN} , см. более подробно § 6). Полученная низкотемпературная форма для $s(\theta, v)$ определяет уже все остальные калорические свойства системы в этой области температур. Так, используя полученное нами в п. г) выражение для c_{pN} и второе уравнение для $s(\theta, v)$ из п. б) $(\partial s / \partial v)_\theta = (\partial p / \partial \theta)_v$, имеем

$$c_{pN} - c_{VN} = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v^2 / \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta = \theta^{2a+1} \left(\frac{\partial \beta(v)}{\partial v} \right)_v^2 / \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta + \dots,$$

и низкотемпературное поведение теплоемкости c_{pN} определяется тем, как ведет себя величина $p = p(\theta, v)$. Если при $\theta \rightarrow 0$ будем иметь $pv = \text{const}$ (т. е. $p|_{\theta \rightarrow 0} \rightarrow \text{const}$) то $c_{pN} = c_{VN} + O(\theta^{2a+1}) = a\beta(v)\theta^a + \dots$, т. е. теплоемкость c_{pN} не отличается от c_{VN} в главном члене по θ . Если же при $\theta \rightarrow 0$ будет $pv \sim \theta^k$, $k > 0$, т. е. давление также стремится к нулю по некоторому степенному закону θ^k , то

$$c_{pN} - c_{VN} \approx \text{const} \cdot \theta^{2a+1-k},$$

и температурное поведение c_{pN} зависит от величины k (в случае $k > a + 1$ правая часть этой разности будет определять главный член в c_{pN}).

Случаи не целиком степенной зависимости c_{VN} от θ (например, $c_{VN} \sim \theta \ln \theta$ или еще какая-либо конструкция, обеспечивающая $c_{VN} \rightarrow 0$ при $\theta \rightarrow 0$) рассматриваются по той же схеме и приводят к результатам, аналогичным полученным выше ($s \sim \theta \ln \theta$ и т. д.).

Отметим еще характерную в рассматриваемой области зависимость энтропии от энергии системы. Так как

$$\varepsilon(\theta, v) - \varepsilon_0(v) = \int_0^\theta c_{VN}(\theta') d\theta' = \frac{a}{a+1} \beta(v) \theta^{a+1} + \dots,$$

то, выражая с помощью этого соотношения температуру θ через величину $\varepsilon - \varepsilon_0 = (\mathcal{E} - E_0)/N$, где E_0 — энергия основного состояния системы, получаем для энтропии $s = \beta \theta^a$ выражение

$$s(\varepsilon, v) = \beta^{1/(a+1)} \left(\frac{a+1}{a} \right)^{a/(a+1)} (\varepsilon - \varepsilon_0)^{a/(a+1)} \sim \left(\frac{\mathcal{E} - E_0}{N} \right)^k,$$

где показатель $k = a/(a+1)$ может принимать значения в интервале $0 < k < 1$.

Сделаем небольшое замечание относительно использования в приложениях (см. задачи §§ 4, 5 и др.) модели идеального газа, уравнения состояния которого

$$pv = \theta, \quad c_{VN} = \text{const}$$

известны еще по средней школе. Его калорическое уравнение $c_{VN} = \text{const}$ явно не удовлетворяет установленному выше следствию III начала.

В этом нет трагедии. Просто не надо забывать, что написанные уравнения состояния являются приближенными, и их необходимо дополнить указанием области их применимости. Как это будет показано в томе 2, гл. 1, § 6 и гл. 2, § 2, они справедливы лишь в области температур, превышающих так называемую температуру вырождения, $\theta > \theta_0$, а при $\theta < \theta_0$ теплоемкость идеального газа стремится к нулю (рис. 29) по рассмотренному нами степенному закону ($a = 1$ или $a = 3/2$ в зависимости от того, является этот газ фермиевским или бозевским).

б) *Недостижимость абсолютного нуля температур $\theta = 0$.* Речь идет прежде всего о том, как приготовить такую систему, абсолютная температура которой точно была бы равна нулю. Заготовленного заранее термостата с такой температурой нет, поэтому единственное, что остается, — это заставить систему совершать положительную работу за счет заключенной в ней внутренней энергии \mathcal{E} . Если при этом еще и не будет подвода тепла извне, т. е. $\delta Q = 0$, то этот процесс будет наиболее эффективным. Предположим теперь, что в этих явно идеализированных ($\delta Q = 0$) условиях нам удалось спуститься из исходного состояния 1 по адиабате $S = S_1$ до состояния 2, лежащего на изотерме $\theta = 0$ (рис. 30). Но согласно III началу изотерма $\theta = 0$ совпадает с нулевой адиабатой $S = S_0$, и наше предположение о достижимости нуля температуры будет означать, что адиабата $S = S_1$ или имеет общую точку с адиабатой S_0 (как это и изображено на рисунке),

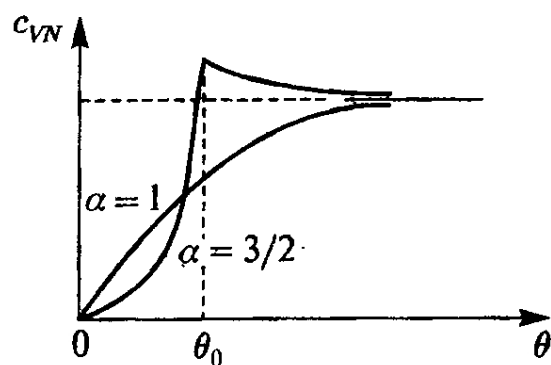


Рис. 29. Характер температурной зависимости теплоемкости идеальных газов, стремящейся в области $\theta \gg \theta_0$ к постоянному значению

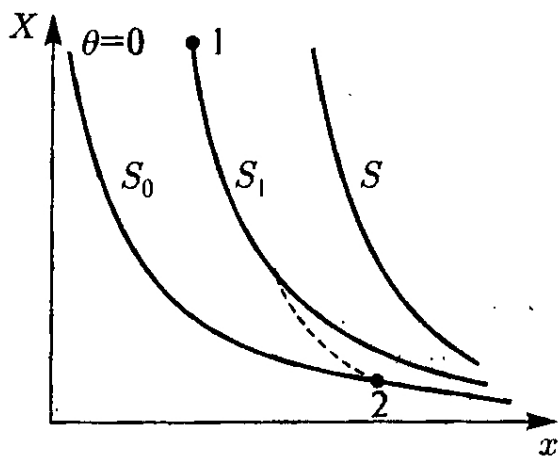


Рис. 30. К доказательству недостижимости абсолютного нуля температуры

что запрещается уже II началом (требование однозначности энтропии как функции термодинамического состояния), или произвольная начальная адиабата $S = S_1$ была с самого начала тоже нулевой, что тоже невозможно (мы имели бы всюду $S(\theta, x) = S_0$, что противоречит существованию не адиабатических процессов, для которых $\delta Q = \theta dS \neq 0$). Таким образом, предположение о достижимости нулевой изотермы $\theta = 0$ (в самом выгодном варианте процесса $\delta Q = 0$) отпадает ввиду его несовместимости с III и II началами термодинамики.

д) II начало термодинамики для неравновесных процессов (или вторая часть II начала термодинамики)

Еще раз отметим, что сформулированный выше аппарат макроскопической термодинамики рассчитан на описание только квазистатических процессов. Ко II началу по исторической традиции относят также и утверждение, касающееся неравновесных процессов: *для всякого неквазистатического процесса, происходящего в термодинамической системе,*

$$dS > \frac{\delta Q'}{\theta}, \quad (II-2)$$

где $\delta Q'$ — количество поглощенного системой тепла при неравновесном (неквазистатическом) переходе из одного состояния в близлежащее другое, такое, что $dS = S_2 - S_1$.

Это утверждение, сформулированное одновременно с (II) Рудольфом Клаузиусом в 1865 г., не является для нас совершенно новым. В § 3 нами на основе эмпирических соображений уже были сформулированы принцип максимальной работы и принцип максимального поглощения тепла. II-2 начало термодинамики обобщает оба этих частных феноменологических утверждения, объединяя их в единое выражение (II-2), имеющее место для любых неравновесных процессов. Действительно, пусть 1 и 2 — два равновесных состояния термодинамической системы (рис. 31), таких, что параметры их состояний отличаются друг от друга на величины, которые мы обозначаем дифференциальными символами d и δ . При квазистатическом (т. е. модельном, идеализированном) переходе $1 \rightarrow 2$ имеем (II')

$$\delta Q = \theta dS = d\mathcal{E} + \delta W,$$

где $dS = S_2 - S_1$. При неквазистатическом переходе между теми же состояниями согласно I началу

$$\delta Q' = d\mathcal{E} + \delta W'.$$

Внутренняя энергия \mathcal{E} — однозначная функция термодинамического состояния, поэтому $d\mathcal{E} = d\mathcal{E} = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1$, а величины работ, как мы установили в § 3, связаны неравенствами $\delta W \geq \delta W'$, откуда сразу и следует $\delta Q \geq \delta Q'$ и неравенство (II-2) (знак равенства предусматривает возможность квазистатического перехода $1 \rightarrow 2$).

Сделаем несколько замечаний по поводу второй части II начала термодинамики.

а) С учетом (II-2) все термодинамические соотношения равновесной теории приобретают характер оценок, например в случае $N = \text{const}$

$$\theta dS \geq \delta Q' = d\mathcal{E} + \delta W',$$

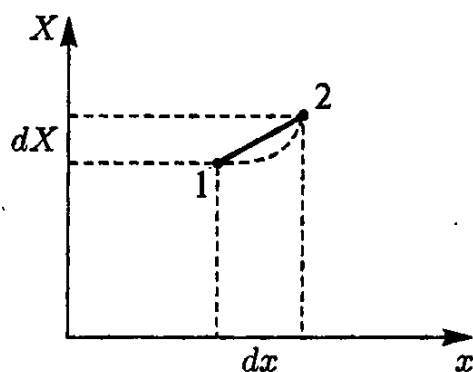


Рис. 31. Квазистатический и нестатический переходы между близлежащими состояниями 1 и 2

а выводы равновесной термодинамики — характер предельных соотношений для реальных процессов.

б) II-2 начало термодинамики определяет не только направление течения реального процесса. Оно позволяет исследовать и целый ряд свойств равновесных состояний как экстремальных. В частности, в изолированной системе, когда система не получает тепла и не производит работы, $\delta Q = \delta W = 0$, неравновесные процессы в соответствии с (II-2) происходят так, что энтропия системы увеличивается:

$$dS > 0$$

(что и определяет направление неравновесного процесса), равновесное же состояние будет соответствовать максимальному значению энтропии при фиксированных стенками α значениях термодинамических параметров системы (\mathcal{E} , V , a , N). С математической точки зрения это условие (максимум по отношению к виртуальным изменениям параметров системы, не связанных с нарушением условий $\delta Q = 0$, $\delta W = 0$) означает два условия: первое (условие экстремума — равенство) определит нам само состояние термодинамического равновесия, второе (условие максимума — неравенство) определит критерий его устойчивости. Мы рассмотрим эти условия более подробно и конкретно в § 6.

в) Говоря выше о неравновесных системах, мы по-прежнему использовали понятия S , \mathcal{E} и т. д. Необходимо осознавать степень обобщения их на неравновесные случаи. В соответствии с § 2 мы ограничиваемся рассмотрением только таких состояний системы и происходящих в ней процессов (если в будущем в этом возникнет необходимость), описание которых можно осуществить с помощью локальных термодинамических характеристик неаддитивного типа: система как бы разбивается на макроскопические части (в модельных задачах этих подсистем может быть и две, но не исключено, что их больше и даже что они имеют размер $d\vec{r}$ — макроскопического дифференциального малого объема $dx dy dz$), о каждой из которых можно говорить как о термодинамической системе с локальными характеристиками не только неаддитивного типа $\theta(\vec{r})$, $p(\vec{r})$ и т. д.; но и удельными величинами $n(\vec{r}) = 1/v(\vec{r})$, $\varepsilon(\vec{r})$, $s(\vec{r})$ и т. д. Аддитивные величины для всей системы определяются как суммы значений этих величин для каждой из макроскопических частей, которую можно записать и в виде интеграла по области, занимаемой системой:

$$N = \sum_k N_k = \int_{(V)} \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r}, \quad \mathcal{E} = \sum_k \mathcal{E}_k = \int_{(V)} \varepsilon(\vec{r}) \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r}, \quad S = \sum_k S_k = \int_{(V)} s(\vec{r}) \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r}$$

и т. д. (мы учли здесь, что $n(\vec{r}) d\vec{r} = d\vec{r}/v(\vec{r})$ представляет число частиц системы в области $d\vec{r}$).

Заметим для будущего, что число параметров, необходимых для этого уже по существу своему макроскопического (т. е. достаточно огрубленного) описания состояния системы при достижении ею (в соответствии с нулевым началом термодинамики) с течением времени состояния термодинамического равновесия, сокращается до минимума, так как исчезает (в простейшем случае пространственно однородной системы) зависимость от \vec{r} и остаются только те немногие параметры, которые фиксируют это состояние в каком-либо из вариантов, предложенных в § 2.

г) II-2 начало термодинамики является обобщением экспериментального материала, повседневного опыта и наблюдений над термодинамическими системами, и распространять его на нетермодинамические системы мы не имеем никаких оснований. Поэтому мы и оставляем без обсуждения волновавшую научный мир конца прошлого века и ставшую теперь исторической проблемой термодинамической

«смерти» Вселенной (Томсон, 1852, а затем Клаузиус и т. д.): теперь, когда представления о Вселенной и ее «устройстве» неимоверно расширились (этот процесс ее постижения, начинавшийся в первой четверти XX в., интенсивно продолжается и поныне), моделировать ее поведение в целом, исходя из аналогии с термодинамической системой (т. е. с системой, поведение которой подчиняется закономерностям, установленным для таких объектов, которые доступны исследованиям в земных лабораторных масштабах), представляется просто несерьезным.

§ 5. Термодинамические потенциалы (общее рассмотрение и два примера их использования в конкретных задачах равновесной теории)

Метод, связанный с использованием термодинамических потенциалов, — это общепринятый в настоящее время язык макроскопической теории, в ряде задач очень удобный, а подчас и элегантный, в идейном отношении полностью эквивалентный «старым» методам, основанным на реализации программ а), б) и т. д., изложенных в § 4, эффективный при рассмотрении проблем равновесия (в том числе фазовых) и устойчивости (см. § 6) и, наконец, перспективный в том смысле, что он нацеливает следующий раздел теории — статистическую механику — именно на расчет соответствующего термодинамического потенциала, а не какой-либо иной величины, получающейся с его помощью по стандартным формулам. В этом параграфе мы изложим сначала общую схему метода, связанного с использованием термодинамических потенциалов в равновесной теории, а затем в качестве иллюстраций рассмотрим две достаточно интересные физические проблемы, перенеся основную часть стандартных задач во вторую часть настоящей главы.

Не занимаясь попытками дать универсальное определение *термодинамических потенциалов*, называемых также *характеристическими функциями*, сразу всех возможных типов, отличающихся друг от друга по своему физическому смыслу, а подчас и по размерности (мы будем поэтому рассматривать их по отдельным группам, начиная с п. а) последующего изложения), отметим только, что их основные свойства, как и их частные определения, основываются на общей для всех дифференциальной форме, выражающей I и II начала термодинамики для квазистатических процессов, и на конкретном для каждого потенциала выборе набора макроскопических параметров, с помощью которых фиксируется термодинамическое состояние равновесной системы. Именно частные производные потенциалов по этим параметрам определяют все интересующие нас в рамках квазистатической теории характеристики системы, а их приращения — работу системы и соответствующие тепловые эффекты. Так как упомянутая дифференциальная форма записана нами в терминах полных дифференциалов используемых величин (см., например, § 4, п. г)), то вводимые с ее помощью характеристические функции автоматически оказываются однозначными функциями термодинамического состояния системы (что и оправдывает использование для них термина «потенциалы»).

Вводя чисто формально в равновесную макроскопическую теорию термодинамические потенциалы, мы покажем, что задание какого-либо из них для данной конкретной системы эквивалентно заданию полной информации о всех ее термодинамических свойствах (включающей решения всех задач, упомянутых в § 4, уравнения состояния данной системы и т. д.).

Вторая часть II начала (II-2) определяет конкретные экстремальные свойства термодинамических потенциалов, которые, будучи сформулированы в виде соответствующих им вариационных задач, широко используются для анализа целого ряда равновесных свойств термодинамических систем (см. § 6), а также находят свое отражение в теории флуктуаций и тепловых шумов (см. том 3).

Следует отметить, наконец, что появление формализма потенциалов в термодинамике было в определенной мере спровоцировано использованием их в механике, где изменение потенциала связывалось непосредственно с производимой работой $X(x) dx = d\Phi(x)$, а сам потенциал $\Phi(x)$ являлся энергетической характеристикой системы. Однако, прямой перенос этого понятия в термодинамику состояться не мог, так как в число «координат» x , фиксирующих состояние системы, помимо откровенно механических величин (в ряде случаев, как мы это видели в § 1, модифицированных в средние значения) оказалось необходимым включить и специфические термодинамические, такие, как θ , а в ряде случаев также S и μ .

Введение термодинамических потенциалов в определенной степени поддержало тенденцию к созданию более сложных в математическом отношении схем, выражающих исходные положения квазистатической теории (то же самое происходило в XIX в. и в теоретической механике, когда на базе ньютоновской ее схемы произросли лагранжевы, гамильтоновы и вариационные ее модификации). Несмотря на то, что этот процесс в различных вариантах не прекращается и по сей день, мы будем, как всегда, придерживаться самых простых вариантов изложения, тем более, что речь идет не о теории реальных систем и происходящих в них явлениях, а о квазистатической теории, выводы которой являются лишь асимптотическими в пределе медленных изменений состояний термодинамических систем.

Так как исторически первыми были введены термодинамические потенциалы размерности энергии (что и определило их название, по-существу заимствованное из механики), то мы начнем именно с них.

а) 1-я группа термодинамических потенциалов

Эта группа включает четыре величины, из которых первая, внутренняя энергия \mathcal{E} , имеющая, как уже отмечалось ранее, свойство «потенциальности», связанное с ее однозначностью по отношению к переменным, определяющим равновесное состояние системы, является основой введения остальных потенциалов этой группы. Итак,

\mathcal{E} — внутренняя энергия,

$\mathcal{F} = \mathcal{E} - \theta S$ — свободная энергия (или потенциал Гельмгольца),

$G = \mathcal{F} + pV$ — термодинамический потенциал Гиббса,

$H = \mathcal{E} + pV$ — энтальпия (или теплосодержание).

Используемые нами буквенные обозначения этих характеристических функций достаточно понятны: \mathcal{E} — Energy; \mathcal{F} — Free energy; G — Gibbs, в честь Джосайи Вилларда Гиббса (J. W. Gibbs), который ввел в обиход этот (и не только этот) потенциал; H — Heat. То, что последовательность EFGH образует вторую четверку букв латинского алфавита, естественней всего отнести к непреднамеренной «случайности». Почему \mathcal{F} называют «свободной» энергией, а H — «теплосодержанием» (Гиббс использовал термин «тепловая функция»), мы выясним несколько позже.

Метод термодинамических потенциалов был разработан Гиббсом (1873–1876), для них он получил основные соотношения, использовал их при рассмотрении ряда конкретных задач, в теории фазового равновесия (см. § 6), химического равновесия (см. задачу 54) и т. д. Его работы оставались неизвестными в Европе вплоть

до 1891 г., когда Оствальд нашел их и перевел на немецкий язык (в 1899 г. работы, касающиеся химической термодинамики, были переведены Анри Ле Шателье на французский язык). Свободная энергия \mathcal{F} была введена Гельмгольцем (1882), а название потенциала H было придумано известным нидерландским физиком, основателем криогенной техники Гейке Камерлинг-Оннесом (H. Kamerling-Onnes, 1909) по использованному ранее Клаузиусом принципу созвучности: экзотическое слово «энтальпия» происходит от греческого $\epsilon\nu\theta\alpha\lambda\pi\epsilon\iota\nu$ ($\epsilon\nu$ — уже известная нам приставка) — нагреваться.

Выпишем теперь основные группы формул, связанные с введенными выше величинами.

1) *Исходные дифференциальные соотношения*, выражающие I и II начала термодинамики в терминах четырех потенциалов первой группы:

$$d\mathcal{E} = \theta dS - p dV - A da + \mu dN,$$

$$d\mathcal{F} = d(\mathcal{E} - \theta S) = -S d\theta - p dV - A da + \mu dN,$$

$$dG = d(\mathcal{F} + pV) = -S d\theta + V dp - A da + \mu dN,$$

$$dH = d(\mathcal{E} + pV) = \theta dS + V dp - A da + \mu dN.$$

2) *Первые производные потенциалов* — только на основе выписанных выше дифференциальных соотношений имеем: если задана внутренняя энергия \mathcal{E} как функция термодинамического состояния, определенного набором параметров состояния (S, V, a, N) , дифференциалы которых стоят в правой части выражения для $d\mathcal{E}$, т. е. задана характеристическая функция $\mathcal{E} = \mathcal{E}(S, V, a, N)$, то термодинамически сопряженные к ним параметры системы автоматически выражаются как функции этих переменных с помощью первых производных этой функции:

$$\theta = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial S} \right)_{VaN}, \quad p = \left(-\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{SaN}, \quad A = \left(-\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a} \right)_{SVN}, \quad \mu = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} \right)_{Sva}$$

Если задана свободная энергия \mathcal{F} как функция переменных (θ, V, a, N) , т. е. задана $\mathcal{F} = \mathcal{F}(\theta, V, a, N)$, то в этих же переменных будем иметь выражения для энтропии, давления, обобщенных сил A и химического потенциала:

$$S = \left(-\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta} \right)_{VaN}, \quad p = \left(-\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} \right)_{\theta aN}, \quad A = \left(-\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial a} \right)_{\theta VN}, \quad \mu = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N} \right)_{\theta va}$$

Этот набор термодинамических параметров состояния является одним из наиболее удобных с практической точки зрения и соответствует в терминологии § 2 «системе в термостате» (вариант выделения β).

Если состояние системы определено в переменных (θ, p, a, N) («система под поршнем», способ δ из § 2) и задан потенциал $G = G(\theta, p, a, N)$, то в этих переменных будем иметь

$$S = \left(-\frac{\partial G}{\partial \theta} \right)_{paN}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{\theta aN}, \quad A = \left(-\frac{\partial G}{\partial a} \right)_{\theta pN}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{\theta pa}$$

Наконец, если задана функция $H = H(S, p, a, N)$, то в переменных (S, p, a, N) будут известны и величины

$$\theta = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{paN}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{SaN}, \quad A = \left(-\frac{\partial H}{\partial a} \right)_{SpN}, \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{Spa}$$

3) *Термодинамические тождества*, являющиеся следствием потенциальности характеристических функций; так как формулы типа 1) выражают полные дифференциалы величин \mathcal{E} , \mathcal{F} , G , H ; то, приравнявая смешанные производные и пользуясь значениями первых производных, выписанных в п. 2), получаем соотношения, вообще не содержащие термодинамических потенциалов. Приведем только по одному примеру для каждого случая:

потенциальность \mathcal{E} дает $\left(\frac{\partial \theta}{\partial V}\right)_{SaN} = \left(-\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{VaN}$ и т. д.,

потенциальность \mathcal{F} — $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta aN} = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{VaN}$ и т. д.,

потенциальность G — $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{\theta aN} = \left(-\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_{paN}$ и т. д.,

потенциальность H — $\left(\frac{\partial \theta}{\partial p}\right)_{SaN} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{paN}$ и т. д.

Эти (и подобные, оставшиеся невыписанными) соотношения, являющиеся следствием формул типа 1) и 2), в ряде случаев оказываются весьма полезными при проведении конкретных расчетов.

4) *Приращения термодинамических потенциалов* и выражения для работы системы δW и теплового эффекта δQ . Из формул 1) имеем

$$\delta W = p dV + A da = -(d\mathcal{E})_{SN} = -(d\mathcal{F})_{\theta N}.$$

Первое соотношение достаточно приятно: работа изолированной ($\delta Q = 0$, $S = \text{const}$) системы производится за счет убыли ее внутренней энергии (как в механике). В связи со вторым говорят: свободная энергия \mathcal{F} есть та часть внутренней энергии \mathcal{E} , которая при изотермическом процессе $\theta = \text{const}$ целиком переходит в работу, — и в этом находят оправдание термина «свободная» (оставшуюся часть внутренней энергии $\mathcal{E} - \mathcal{F} = \theta S$, естественно, называют «связанной» энергией).

Для количества тепла δQ имеем в зависимости от выбора переменных

$$\begin{aligned} \delta Q = \theta dS &= \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial S}\right)_{VaN} dS = \theta dS(\theta, V, a, N) = -\theta d\left[\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta}\right)_{VaN}\right] = \\ &= \theta dS(\theta, p, a, N) = -\theta d\left[\left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_{paN}\right] = (dH)_{paN}. \end{aligned}$$

Последнее соотношение оправдывает второе наименование энтальпии — тепло-содержание, так как тепловыделение в процессах горения и других химических реакциях, происходящих при $p = \text{const}$, целиком связано с изменением энтальпии.

Так как теплоемкость процесса типа k связана с изменением энтропии как

$$C_k = \left(\frac{\delta Q}{\partial \theta}\right)_k = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_k,$$

то мы имеем сразу несколько полезных частных формул:

$$C_{VaN} = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{VaN} = -\theta \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \theta^2}\right)_{VaN},$$

$$C_{paN} = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{paN} = -\theta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \theta^2}\right)_{paN}.$$

а также несколько нестандартную («рассогласованную» по переменным), но удобную формулу

$$C_{paN} = \left(\frac{\partial H}{\partial \theta} \right)_{paN},$$

составляющую своеобразную пару с известной уже нам формулой

$$C_{VaN} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{VaN}.$$

5) *Аддитивные свойства термодинамических потенциалов* первой группы достаточно очевидны (стрелками указаны аддитивные параметры в исходных выражениях):

$$\mathcal{E}(\underset{\uparrow}{S}, \underset{\uparrow}{V}, \underset{\uparrow}{a}, \underset{\uparrow}{N}) = N\varepsilon\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, a\right) = N\varepsilon(s, v, a),$$

$$\mathcal{F}(\underset{\uparrow}{\theta}, \underset{\uparrow}{V}, \underset{\uparrow}{a}, \underset{\uparrow}{N}) = Nf\left(\theta, \frac{V}{N}, a\right) = Nf(\theta, v, a),$$

$$G(\underset{\uparrow}{\theta}, \underset{\uparrow}{p}, \underset{\uparrow}{a}, \underset{\uparrow}{N}) = Ng(\theta, p, a),$$

$$H(\underset{\uparrow}{S}, \underset{\uparrow}{p}, \underset{\uparrow}{a}, \underset{\uparrow}{N}) = Nh\left(\frac{S}{N}, p, a\right) = Nh(s, p, a).$$

В связи с формулой для потенциала Гиббса заметим, что набор переменных (θ, p, a, N) содержит только один аддитивный параметр — число частиц N , и поэтому удельная его величина g (в отличие от ε , f и h) от N вообще не зависит. Поэтому в соответствии с формулой типа 2) для потенциала G имеем

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{\theta pa} = g(\theta, p, a),$$

т. е. химический потенциал является удельным потенциалом Гиббса, а он сам может быть записан как

$$G = \mu N$$

(в случае нескольких компонент, когда $N = \{N_i\}$, будем иметь $G = \sum_i \mu_i N_i$ см. более подробно п. д) данного параграфа). Этот вывод для нас не нов: в § 4, п. в) мы установили, что

$$\mu = \varepsilon - \theta s + pv,$$

а согласно определению потенциала Гиббса

$$G = \mathcal{F} + pV = \mathcal{E} - \theta S + pV,$$

что сразу и дает установленное выше соотношение химического потенциала с потенциалом G .

6) *Проблема пересчета результатов к другим, более удобным по каким-либо причинам термодинамическим переменным* решается на основе использования формул типа 2). Рассмотрим пока один пример. Пусть задана функция $\mathcal{E} = \mathcal{E}(S, V, a, N)$. Чтобы превратить выражение для давления

$$p = - \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{SaN} = p(S, V, a, N)$$

в уравнение состояния, имеющее форму $p = p(\theta, V, a, N)$, используем соотношения для температуры

$$\theta = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial S} \right)_{VaN} = \theta(S, V, a, N)$$

как «уравнение» относительно S . Выразив из него энтропию как функцию стоящей в левой части величины θ и оставшихся параметров (V, a, N) :

$$S = S(\theta, V, a, N),$$

и подставив это «решение» уравнения для S в выражение для давления, получим

$$p = p(S(\theta, V, a, N), V, a, N) = p(\theta, V, a, N)$$

— уравнение состояния в переменных (θ, V, a, N) .

7) *Формулы Гиббса—Гельмгольца.* Термодинамические потенциалы не обособлены друг от друга, они связаны между собой простыми соотношениями. Выразим, к примеру, все термодинамические потенциалы через свободную энергию $\mathcal{F}(\theta, V, a, N)$. Имеем из формул 2) и определений

$$\mathcal{E} = \mathcal{F} + \theta S = \mathcal{F} - \theta \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta} \right)_{VaN} = -\theta^2 \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\mathcal{F}}{\theta} \right)_{VaN},$$

$$G = \mathcal{F} + pV = \mathcal{F} - V \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} \right)_{\theta aN},$$

$$H = \mathcal{E} + pV = \mathcal{F} - \theta \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta} \right)_{VaN} - V \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} \right)_{\theta aN}$$

Первая из этих формул является собственно формулой Гиббса—Гельмгольца, остальные — формулами такого же типа. При этом мы получили все потенциалы как функции (θ, V, a, N) . Если необходимо выразить их в иных переменных, например в тех, относительно которых они являются характеристическими функциями, то надо будет использовать процедуру пересчета б).

б) 2-я группа термодинамических потенциалов

В термодинамических потенциалах первой группы величина N участвовала, по существу, как параметр системы, а не термодинамическая переменная. Если мы включим в игру величины N и μ , то получим вторую серию потенциалов, имеющих вид $\tilde{\Pi} = \Pi - \mu N$, где Π — один из потенциалов первой группы. При этом у всех потенциалов $\tilde{\Pi}$ в качестве независимого аргумента фигурирует не N как у потенциалов Π , а химический потенциал μ , например

$$d\tilde{\mathcal{E}} = d(\mathcal{E} - \mu N) = \theta dS - p dV - A da - N d\mu$$

и

$$\tilde{\mathcal{E}} = \tilde{\mathcal{E}}(S, V, a, \mu).$$

Особо важную роль среди этих потенциалов играет термодинамический потенциал, введенный Гиббсом, обозначенный им как Ω и являющийся аналогом свободной энергии во второй группе потенциалов:

$$\tilde{\mathcal{F}} = \mathcal{F} - \mu N = \Omega.$$

Так как термин «потенциал Гиббса» уже у нас закрепился за G , то будем называть квазисвободную энергию «потенциалом омега». Выпишем для него характерные

соотношения, начиная с основного — дифференциального выражения I и II начал термодинамики:

$$d\Omega = -S d\theta - p dV - A da - N d\mu.$$

Таким образом, если известна функция $\Omega = \Omega(\theta, V, a, \mu)$, т. е. состояние системы задается как если бы она была выделена воображаемыми стенками (см. § 2, п. γ), то в этих переменных будем иметь

$$S = \left(-\frac{\partial \Omega}{\partial \theta} \right)_{V a \mu}, \quad p = \left(-\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{\theta a \mu}, \quad A = \left(-\frac{\partial \Omega}{\partial a} \right)_{\theta V \mu}, \quad N = \left(-\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{\theta V a}.$$

Далее можно было бы выписать термодинамические тождества, например

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\theta a \mu} = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{V a \mu} \quad \text{и т. д.}$$

Остановимся на своеобразных аддитивных свойствах Ω . Так как число частиц у потенциалов второй группы не является исходной независимой переменной, то в качестве аддитивного параметра, определяющего макроскопический размер системы, естественно использовать объем V (у потенциала Ω — это единственный аргумент аддитивного типа):

$$\Omega(\theta, V, a, \mu) = V \omega(\theta, a, \mu),$$

где ω — удельный потенциал Ω в расчете на 1 см³. Но так как $(\partial \Omega / \partial V)_{\theta a \mu} = -p$, то мы получаем, что удельный потенциал Ω есть минус давление, $\omega(\theta, a, \mu) = -p$, и поэтому

$$\Omega = -pV.$$

Эта формула перекликается с полученной ранее $G = \mu N$ и, вообще говоря, прямо из нее следует:

$$\Omega = \mathcal{F} - \mu N = \mathcal{F} - G = \mathcal{F} - (\mathcal{F} + pV) = -pV.$$

Пересчет результатов от переменных (θ, V, a, μ) к более удобным с точки зрения приложений (θ, V, a, N) производится по установленной ранее процедуре: выражение для термодинамического числа частиц в системе, выделенной по способу γ:

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{\theta V a} = N(\theta, V, a, \mu),$$

разрешается относительно химического потенциала $\mu = \mu(\theta, V, a, N)$ и далее

$$p = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{\theta a \mu} = p(\theta, V, a, \mu) = p(\theta, V, a, \mu(\theta, V, a, N)),$$

$$\mathcal{F}(\theta, V, a, N) = \Omega(\theta, V, a, \mu(\theta, V, a, N)) + \mu(\theta, V, a, N)N.$$

в) 3-я группа термодинамических потенциалов

В роли термодинамических потенциалов могут выступать не только энергетические характеристики системы, но и любые другие, входящие в дифференциальные соотношения типа I). Рассмотрим только один, но важный для нас пример такого потенциала.

Энтропия в роли термодинамического потенциала. Исходное дифференциальное соотношение нам хорошо знакомо:

$$dS = \frac{1}{\theta} \delta Q = \frac{1}{\theta} d\mathcal{E} + \frac{p}{\theta} dV + \frac{A}{\theta} da - \frac{\mu}{\theta} dN.$$

Таким образом, если задана функция $S = S(\mathcal{E}, V, a, N)$, т. е. состояние системы определено так, как будто бы она помещена в сосуд с адиабатически изолирующими стенками (вариант α из § 2), то

$$\frac{1}{\theta} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} \right)_{VaN}, \quad \frac{p}{\theta} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\mathcal{E}aN}, \quad \frac{\mu}{\theta} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{\mathcal{E}Va}.$$

(все величины — как функции переменных (\mathcal{E}, V, a, N)). Первое из этих соотношений (для обратной температуры $1/\theta$) можно «обратить» относительно внутренней энергии, а получив $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\theta, V, a, N)$, можно исключить эту величину из остальных формул, в результате чего получим $p = p(\theta, V, a, N)$; $\mu = \mu(\theta, V, a, N)$ и т. д. Аддитивные свойства энтропии нам известны. В данном случае

$$S(\mathcal{E}, V, a, N) = Ns\left(\frac{\mathcal{E}}{N}, \frac{V}{N}, a\right) = Ns(\varepsilon, v, a).$$

г) Определение термодинамических потенциалов в рамках макроскопической теории

Положим ради сокращения числа однотипных формул, как и ранее, $a = 0$ и рассмотрим пример: расчет свободной энергии (с ее помощью, как мы показали, можно определить все остальные потенциалы) на основе термодинамического задания системы (т. е. задания в случае $a = 0$ только двух уравнений состояния). Имеем

$$\begin{cases} p = p(\theta, v) = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_{\theta}, \\ c_{VN} = c_{VN}(\theta, v) = - \theta \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} \right)_v, \\ \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \right)_v \Big|_{\theta \rightarrow 0} = s(\theta, v) \Big|_{\theta \rightarrow 0} \rightarrow s(0, v) = 0. \end{cases}$$

Проинтегрировав c_{VN}/θ по θ с учетом граничного условия, получим систему двух уравнений уже первого порядка по производным

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_{\theta} = -p(\theta, v), \\ \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \right)_v = - \int_0^{\theta} \frac{c_{VN}(\theta', v)}{\theta'} d\theta', \end{cases}$$

решение которой определяет удельную свободную энергию f с точностью до некоторой постоянной, которая совпадает ввиду исчезновения при $\theta = 0$ разницы между свободной и внутренней энергиями:

$$\mathcal{F} \Big|_{\theta \rightarrow 0} = (\mathcal{E} - \theta S) \Big|_{\theta \rightarrow 0} = \mathcal{E} \Big|_{\theta \rightarrow 0} \rightarrow \mathcal{E}_0 = N\varepsilon_0$$

с постоянной ε_0 , определяющей начало отсчета удельной внутренней энергии, ε (см. § 4, п. а)):

$$f = f(\theta, v) + \varepsilon_0.$$

Вся свободная энергия системы при этом определяется с точностью до аддитивной постоянной

$$\mathcal{F}(\theta, V, N) = Nf(\theta, v) + N\varepsilon_0.$$

В термодинамике существует наряду с изложенным выше другой, так сказать «альтернативный» вариант постановки общей термодинамической задачи. Он основан не на задании двух уравнений состояния $p = p(\theta, v)$ и $c_{VN} = c_{VN}(\theta, v)$, а на задании только одного калорического уравнения $c_{VN} = c_{VN}(\theta, v)$ — но зато во всем интересующем нас диапазоне температур, начиная с $\theta = 0$, и значения удельной энергии системы при $\theta = 0$ (удельной энергии основного состояния) $\varepsilon_0 = \varepsilon_0(v)$.

Ввиду того, что

$$c_{VN}(\theta, v) = \frac{\partial \varepsilon(\theta, v)}{\partial \theta} = \theta \frac{\partial s(\theta, v)}{\partial \theta},$$

имеем, учитывая следствия III начала (см. § 4, п. 2))

$$s(\theta, v) = \int_0^\theta \frac{c_{VN}(\theta', v)}{\theta'} d\theta', \quad \varepsilon(\theta, v) = \int_0^\theta c_{VN}(\theta', v) d\theta' + \varepsilon_0(v), \quad f(\theta, v) = \varepsilon(\theta, v) - \theta s(\theta, v),$$

откуда следует уравнение состояния $p = -\partial f(\theta, v)/\partial v$ и т. д.

Получим дополнительно для удельной свободной энергии еще две удобные формулы. С целью эффективно использовать процедуру взятия интеграла по частям представим теплоемкость c_{VN} как производную от разности $\varepsilon(\theta, v) - \varepsilon_0(v)$. Тогда

$$\begin{aligned} f(\theta, v) &= \varepsilon(\theta, v) - \theta \int_0^\theta \frac{\partial(\varepsilon(\theta', v) - \varepsilon_0(v))}{\partial \theta'} \frac{d\theta'}{\theta'} = \\ &= \varepsilon(\theta, v) - \theta \left. \frac{\varepsilon(\theta', v) - \varepsilon_0(v)}{\theta'} \right|_{\theta'=0}^{\theta'=\theta} - \theta \int_0^\theta (\varepsilon(\theta', v) - \varepsilon_0(v)) \frac{d\theta'}{\theta'^2}. \end{aligned}$$

Так как согласно следствию из III начала

$$\left. \frac{\varepsilon(\theta', v) - \varepsilon_0(v)}{\theta'} \right|_{\theta' \rightarrow 0} = c_{VN}(\theta', v)|_{\theta' \rightarrow 0} = 0,$$

то мы получаем связь свободной энергии с внутренней энергией системы в виде

$$f(\theta, v) = \varepsilon_0(\theta, v) - \theta \int_0^\theta (\varepsilon(\theta', v) - \varepsilon_0(v)) \frac{d\theta'}{\theta'^2}.$$

Эта формула, полученная несколько более сложным путем С. В. Тябликовым (1975) и удобная в тех случаях, когда исследование какой-либо проблемы связано в первую очередь с расчетом внутренней энергии системы, является обращением известной формулы Гиббса—Гельмгольца. Действительно, записывая последнюю в виде

$$\varepsilon(\theta, v) - \varepsilon_0(v) = f(\theta, v) - \varepsilon_0(v) - \theta \frac{\partial(f(\theta, v) - \varepsilon_0(v))}{\partial \theta} = -\theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{f(\theta, v) - \varepsilon_0(v)}{\theta}$$

и интегрируя производную

$$\frac{\partial}{\partial \theta'} \frac{f(\theta', v) - \varepsilon_0(v)}{\theta'} = -\frac{\varepsilon(\theta', v) - \varepsilon_0(v)}{\theta'^2}$$

по температуре от $\theta' = 0$ до $\theta' = \theta$, получаем выписанную выше формулу Тябликова.

Получим, наконец, выражение для свободной энергии через каноническое уравнение состояния. В соответствии с тем, что $s(\theta, v) = -\partial f(\theta, v)/\partial \theta$ и $f(\theta, v)|_{\theta=0} = \varepsilon_0(v)$, имеем

$$f(\theta, v) = \varepsilon_0(v) - \int_0^\theta s(\theta', v) d\theta' = \varepsilon_0(v) - \int_0^\theta d\theta' \int_0^{\theta'} \frac{c_{VN}(\theta'', v)}{\theta''} d\theta''.$$

Учитывая, что

$$\int_0^a dx \int_0^x dy f(y) = \int_0^a (a-y) f(y) dy,$$

получаем, опуская ненужный второй штрих у переменной интегрирования

$$f(\theta, v) = \varepsilon_0(v) - \int_0^\theta \frac{\theta - \theta'}{\theta'} c_{VN}(\theta', v) d\theta'.$$

Отсюда следуют формулы, выражающие через c_{VN} и ε_0 уравнение состояния

$$p(\theta, v) = -\frac{\partial \varepsilon_0(v)}{\partial v} + \int_0^\theta \frac{\theta - \theta'}{\theta'} \frac{\partial c_{VN}(\theta', v)}{\partial v} d\theta',$$

химический потенциал

$$\mu = f + pv = -v^2 \frac{\partial}{\partial v} \frac{f(\theta, v)}{v} = -v^2 \frac{\partial}{\partial v} \left\{ \frac{1}{v} \varepsilon_0(v) - \frac{1}{v} \int_0^\theta \frac{\theta - \theta'}{\theta'} c_{VN}(\theta', v) d\theta' \right\},$$

и т. д.

Расчет изменения термодинамических потенциалов, связанного с включением «поля» a , можно произвести на основе дифференциальных соотношений

$$(d\mathcal{F})_{\theta VN} = -A da = (dG)_{\theta pN}.$$

Если задано уравнение состояния (т. е. реакция системы на включение или изменение поля a) в виде

$$A = A(\theta, V, a, N),$$

то изменение свободной энергии, связанное с включением этого поля от нуля до заданной величины, определится с помощью интеграла

$$\Delta \mathcal{F} = \mathcal{F}(\theta, V, a, N) - \mathcal{F}(\theta, V, 0, N) = - \int_0^a A(\theta, V, a', N) da'.$$

Если же задано уравнение состояния в переменных (θ, p, a, N)

$$A = A(\theta, p, a, N),$$

то естественнее рассчитать соответствующее изменение потенциала Гиббса

$$\Delta G = G(\theta, p, a, N) - G(\theta, p, 0, N) = - \int_0^a A(\theta, p, a', N) da'.$$

Таким образом, мы показали, что расчет термодинамического потенциала (т. е. такой величины, которая содержит, как мы уже отмечали, всю в рамках термодинамического подхода информацию о системе) в макроскопической теории основывается на задании (произведенном извне) макроскопических же уравнений состояния, т. е. соотношений, по идее тоже определяемых с помощью термодинамического потенциала, что сводит эффективность метода термодинамических потенциалов до уровня, не превышающего возможностей переформулированной теории. В следующем томе мы увидим, что основные методы определения термодинамических потенциалов (так сказать, «нетривиальные», т. е. не вращающиеся в кругу однородных макроскопических понятий уравнение состояния \rightarrow потенциал \rightarrow уравнение состояния) — это методы статистической механики, в которой система задается не с помощью уравнений состояния, а уже на микроскопическом уровне (т. е. как в механике).

д) Аддитивная структура термодинамических потенциалов многокомпонентных систем

До сих пор, начиная с пункта а) данного параграфа, мы условно рассматривали как бы однокомпонентную систему, для которой параметр N выражал число составляющих ее одинаковых частиц, а обобщение на случай $N = \{N_i\}$ полагали как бы самим собой разумеющимся. Остановимся теперь на нескольких характерных примерах конкретного макроскопического выражения необходимых аддитивных свойств наиболее часто используемых в приложениях потенциалов \mathcal{F} , G , Ω , предоставляя читателю по аналогии рассмотреть все остальные возможности.

Положим, что термодинамическое состояние системы фиксируется параметрами θ , V , N_1, \dots, N_k (система в ящике с проницаемыми для частиц стенками, вариант β , см. § 2), где N_1, \dots, N_k — числа частиц в каждой из нейтральных по отношению друг к другу или химически прореагировавших друг с другом до достижения состояния динамического равновесия компонент. Тогда, представляя свободную энергию \mathcal{F} , являющуюся в этих переменных характеристической функцией, в виде

$$\mathcal{F}(\theta, V, N_1, \dots, N_k) = \frac{N_1 \dots N_k}{V^{k-1}} f(\theta; n_1, \dots, n_k),$$

где плотности чисел частиц отдельных компонент $n_i = N_i/V$, а $f(\theta, n_1, \dots, n_k)$ — неаддитивная функция неаддитивных же аргументов, мы автоматически гарантируем ее аддитивные свойства: при выделении из системы λ -й ее части (мы полагаем $\lambda < 1$, хотя это и не обязательно) свободная энергия уменьшается во столько же раз,

$$\mathcal{F}(\theta, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_k) = \lambda \mathcal{F}(\theta, V, N_1, \dots, N_k).$$

(однородность свободной энергии по отношению к аддитивным ее аргументам 1-й степени).

Общее давление в системе выразится в этих переменных целиком через удельную функцию f и удельные величины n_i ,

$$p = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} = (k-1)f + n_1 \dots n_k \sum_{i=1}^k n_i \frac{\partial f}{\partial n_i} = p(\theta, n_1, \dots, n_k),$$

это же имеет место, естественно, и для химических потенциалов отдельных компонент,

$$\mu_i(\theta, n_1, \dots, n_k) = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N_i} = \frac{\mathcal{F}}{N_i} + n_1 \dots n_k \frac{\partial f}{\partial n_i}.$$

Для потенциала Гиббса G , воспользовавшись общей формулой, связывающей этот потенциал со свободной энергией \mathcal{F} (см. п. а)-7 этого параграфа),

$$G = \mathcal{F} + pV = k\mathcal{F} + \frac{N_1 \dots N_k}{V^{k-1}} \sum_{i=1}^k n_i \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_i}$$

получим с учетом написанных выше выражений для μ_i формулу, обобщающую условно однокомпонентный ее вариант (см. п. а)-5)

$$\sum_{i=1}^k \mu_i N_i = G(\theta, V, n_1, \dots, n_k).$$

Для пересчета этой величины G к переменным $\theta, p, n_1, \dots, n_k$ надо согласно процедуре, изложенной в п. а)-6, обратить соотношение $p = p(\theta, \frac{N_1}{V}, \dots, \frac{N_k}{V})$ относительно объема, т. е. получить формулу $V = V(\theta, p, N_1, \dots, N_k)$ и подставить эту величину в написанные выше выражения для G и μ_i .

Представленная выше возможность выразить аддитивные свойства свободной энергии не является единственной. Например, определив не зависящие от объема системы V относительные плотности чисел частиц каждой из компонент в виде $\tilde{n}_i = \frac{N_i}{N}$, где

$$N = \sum_{i=1}^k N_i$$

полное число любых частиц в системе (числа \tilde{n}_i теперь уже не независимы, а связаны дополнительным условием $\sum \tilde{n}_i = 1$), мы можем представить свободную энергию в виде

$$\mathcal{F}(\theta, V, N_1, \dots, N_k) = N\tilde{f}\left(\theta, \frac{V}{N}, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_k\right),$$

где \tilde{f} — неаддитивная функция $k+1$ неаддитивных переменных. Вследствие зависимости общего числа N от состава компонент N_1, \dots, N_k , для химического потенциала μ_i получается более сложная конструкция через функцию \tilde{f} ,

$$\mu_i\left(\theta, \frac{V}{N}, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_k\right) = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N_i} = \tilde{f} - \sum_{j=1}^k \tilde{n}_j \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \tilde{n}_j} + \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \tilde{n}_i} - \frac{V}{N} \frac{\partial \tilde{f}}{\partial (V/N)},$$

однако, умножив это выражение на N_i и просуммировав по компонентам, мы получим вполне удобоваримое выражение

$$\sum_{i=1}^k N_i \mu_i = N\tilde{f} - V \frac{\partial \tilde{f}}{\partial (V/N)},$$

которое с учетом формулы для давления

$$p = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} = -\frac{\partial \tilde{f}}{\partial (V/N)} \rightarrow pV = V \frac{\partial \tilde{f}}{\partial (V/N)}$$

сразу приводит к знакомому соотношению для потенциала Гиббса

$$G = \mathcal{F} + pV = \sum_{i=1}^k \mu_i N_i = G(\theta, V, N_1, \dots, N_k),$$

который при желании можно, исключив зависимость от V с помощью соотношения

$$p = p\left(\theta, \frac{V}{N}, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_k\right) \mapsto V = V(\theta, p, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_k),$$

записать как функцию переменных $(\theta, p, N, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_k)$ подчиненных дополнительному условию $\sum_{i=1}^k \tilde{n}_i = 1$

Положим теперь, что термодинамическое состояние фиксируется с помощью набора параметров $(\theta, p, N_1, \dots, N_k)$ (вариант δ — система «под поршнем»). Тогда, представляя потенциал Гиббса G , являющийся именно в этих переменных характеристической функцией, в виде

$$G(\theta, p, N_1, \dots, N_k) = Ng(\theta, p, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_k),$$

где неаддитивная функция g является функцией $k+1$ переменных неаддитивного типа, получим с учетом соотношения $\sum_{i=1}^k N_i = N$ для каждого из химических потенциалов выражение через эту функцию

$$\mu_i(\theta, p, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_k) = \frac{\partial G}{\partial N_i} = g - \sum_{j=1}^k \tilde{n}_j \frac{\partial g}{\partial \tilde{n}_j} + \frac{\partial g}{\partial \tilde{n}_i},$$

умножив которое на N_i и просуммировав по индексу компонент, сразу получим в естественных для потенциала G переменных

$$\sum_{i=1}^k \mu_i N_i = Ng = G(\theta, p, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_k).$$

Наконец, положим, что многокомпонентная равновесная система выделена с помощью воображаемых стенок (вариант γ), т.е. состояние системы фиксируется с помощью параметров $(\theta, V, \mu_1, \dots, \mu_k)$. Располагая в данном случае только одним «настоящим», общим для всех компонент аддитивным параметром V , можно сразу записать аддитивную структуру потенциала Ω в виде

$$\Omega = -pV = V\omega(\theta, \mu_1, \dots, \mu_k) = \Omega(\theta, V, \mu_1, \dots, \mu_k).$$

Средние величины чисел частиц каждой из компонент определяются для каждого i соотношения

$$N_i = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} = -V \frac{\partial \omega}{\partial \mu_i} = N_i(\theta, V, \mu_1, \dots, \mu_k),$$

свободная энергия — соотношением

$$\mathcal{F} = \Omega + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i = V \left(\omega - \sum_{i=1}^k \mu_i \frac{\partial \omega}{\partial \mu_i} \right) = \mathcal{F}(\theta, V, \mu_1, \dots, \mu_k),$$

а потенциал Гиббса G — стандартным своим видом

$$G = \mathcal{F} + pV = -V \sum_{i=1}^k \mu_i \frac{\partial \omega}{\partial \mu_i} = \sum_{i=1}^k \mu_i N_i(\theta, V, \mu_1, \dots, \mu_k) = G(\theta, V, \mu_1, \dots, \mu_k)$$

(хотя и в несвойственных для него переменных).

Сделаем еще небольшое математическое замечание по поводу неизменно возникающей формулы $G = \sum \mu_i N_i$. Если нас будет интересовать вариация потенциала G , связанная с изменением количественного состава компонент, происходящим при фиксированной температуре и давлении, то мы должны были бы написать

$$\delta G|_{\theta p} = \sum_{i=1}^k \mu_i \delta N_i + \sum_{i=1}^k \delta \mu_i N_i.$$

Однако, как это следует из основной дифференциальной формы для потенциала Гиббса (формулы типа (1) из пункта а) данного параграфа), вторая сумма обязана равняться нулю. Действительно, учитывая потенциальность величины $G(\theta, V, N_1, \dots, N_k)$ и то, что $\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i}$, имеем

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k N_i \delta \mu_i &= \sum_{ij} N_i \frac{\partial^2 G}{\partial N_i \partial N_j} \delta N_j = \sum_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial N_i} \frac{\partial G}{\partial N_j} N_i - \delta_{ij} \frac{\partial G}{\partial N_j} \right) \delta N_j = \\ &= \sum_j \frac{\partial}{\partial N_j} \left(\sum_i \mu_i N_i - G \right) \delta N_j = 0. \end{aligned}$$

е) Равновесное электромагнитное излучение

В качестве примеров использования изложенного формализма термодинамических потенциалов рассмотрим две несложные физические задачи. Первая из них посвящена равновесному электромагнитному излучению. Эта традиционная задача очень интересна с прикладной точки зрения, там более, что целый ряд термодинамических свойств системы оказывается характерным не только для чистого электромагнитного излучения. Более того, с ее помощью непосредственно проверяются и находят свое подтверждение некоторые общие представления теории и не только термодинамической, но и статистической, для которой она является одним из весьма немногочисленных представителей точно решаемых систем. Вторая задача посвящена термодинамике топливных элементов (эта более простая в теоретическом плане задача, несмотря на свою «стандартность», представляет несомненный прикладной интерес).

Рассматриваемая система представляет собой, конечно, модель: это полость (рис. 32) объема V , заполненная только электромагнитными волнами (никаких «газовых» частиц и т. п. в ней нет). Система равновесная, поэтому стенки, ограничивающие объем V , как всякая равновесная термодинамическая система имеют температуру θ и по отношению к находящейся внутри полости тоже термодинамической системе (газ фотонов или соответствующих им плоских электромагнитных волн — мы будем на равных правах использовать обе эти концепции) играют роль термостата (одновременно термометра, а также генератора и поглотителя этих фотонов). В соответствии с принятым нами (см. § 1, п. 2) принципом транзитивности состояния термодинамического равновесия равновесные свойства в данном случае электромагнитного излучения не зависят от того, с какими равновесными же системами оно находится в тепловом контакте. Таким образом, в равновесном случае стенки могут быть любыми (раскрашенными ли в разные цвета, как стены комнаты в соответствии с недавней модой, или в голубую полосочку и т. д. — все эти красоты мы можем заменить лишь в системах, в которых нет равновесия по отношению к электромагнитному излучению).

Исключение составляют идеально зеркальные стенки. Несмотря на то что идеальная зеркальная стенка в теоретических построениях представляется очень

удобной и подкупающе наглядной (а в оптике — просто совершенно необходимой), она не моделирует никакой реальной термодинамической системы. И дело здесь не в том, что при самой тщательной полировке в масштабе, сравнимом с постоянной решетки (т. е. порядка десятка ангстрем), такая стенка даже отдаленно не похожа на плоскость (или какую-либо другую геометрически правильную поверхность). Главное, что идеальная зеркальная стенка по ее определению не меняет вследствие своей абсолютной неподвижности частоту электромагнитной волны при ее отражении, а это значит, что она не участвует в тепловом движении в принципе (как бы выморожена до абсолютного нуля). Поэтому и электромагнитное излучение, заключенное в полость с такими нетермодинамическими стенками, не представляет термодинамической системы тоже.

Своеобразие рассматриваемой системы заключается в том, что фотоны в достаточно хорошем приближении не рассеиваются друг на друге (в отличие от частиц газа, жидкости и т. д.), и в этом смысле совокупность электромагнитных волн (или газ фотонов) представляет собой чуть ли не единственный пример реально существующей идеальной системы. Иными словами, газ фотонов не располагает внутри себя механизмом, приводящим его к состоянию термодинамического равновесия. На то что в эту систему релаксационный механизм должен быть привнесен извне, впервые обратил внимание Макс Планк. Он в своих рассуждениях сохранил привычные в кругу физиков конца XIX — начала XX в. зеркальные стенки и поместил в полость крохотную (на взгляд обывателя ничего существенно не меняющую, а на деле — это был принципиальный шаг) абсолютно черную «пылинку». Система изменилась кардинально: пылинка поглощала и испускала электромагнитное излучение всех частот, в результате чего в системе устанавливалось равновесие пылинки—излучение и, несмотря на наличие зеркальных стенок, система становилась термодинамической. Такова история (как и раньше, в ней мы отмечаем в основном лишь позитивные моменты, опуская историю великих заблуждений, интриг и всего того, без чего никакая реальная история не обходилась). Понятно, что сейчас уже нет необходимости прибегать к услугам крошечной планковской пылинки. Естественнее из того же материала сделать стенки или хотя бы какую-нибудь их часть.

Итак, отказываясь от нефизических идеальных зеркальных стенок, воспользуемся для выделения полости их антиподом — абсолютно черными стенками. Это термодинамическая система, имеющая определенную температуру θ и обладающая следующими идеализирующими реальную ситуацию модельными свойствами своей поверхности:

- а) она целиком поглощает любое падающее на нее электромагнитное излучение;
- б) она испускает электромагнитные колебания любых частот и в любых направлениях (даже если на нее падает только плоская монохроматическая волна).

Такая идеализированная, но физическая модель термодинамических стенок позволяет нам наиболее экономным образом рассмотреть нашу основную задачу — термодинамику самого равновесного электромагнитного излучения, заключенного в полости (термодинамика самих стенок нас не интересует, важно, что они обеспечивают состояние термодинамического равновесия в самом излучении и его равновесность по отношению к стенкам).

Чтобы не заимствовать результатов из других разделов теоретической физики (в частности, из электродинамики), рассмотрим на откровенно элементарном уровне вопрос о механическом воздействии равновесного электромагнитного излучения на стенку. Пусть $n_\omega d\omega$ — среднее число фотонов с частотами в диапазоне $(\omega; \omega + d\omega)$, приходящихся на 1 см^3 рассматриваемой системы. В силу изотропности

системы в раствор дифференциально малого угла $d\Omega$ в направлении (ϑ, φ) из этих фотонов летит в среднем

$$\frac{n_\omega d\omega}{4\pi} d\Omega = \frac{n_\omega d\omega}{4\pi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

фотонов (4π — в данном случае величина полного телесного угла в трехмерном пространстве). Так как система равновесна, то это изотропно разлетающееся из мысленно выделенного единичного объема излучение все время пополняется поступающим со всех сторон, как это схематически изображено на рис. 32 (при термодинамическом рассмотрении мы, естественно, пренебрегаем флуктуациями рассматриваемых величин, в данном случае — флуктуациями спектральной плотности числа фотонов n_ω).

Подсчитаем теперь давление равновесного излучения на стенку, считая ее абсолютно черной. Нормальное давление, создаваемое фотонами с частотами $(\omega, \omega + d\omega)$, падающими на стенку в направлении угла (ϑ, φ) , — это нормальная составляющая импульса, передаваемого этими фотонами при их поглощении единице площади стенки за секунду (рис. 33):

$$[dp_\omega(\vartheta, \varphi)]_{\text{пад}} = \frac{\hbar\omega}{c} \cos \vartheta \cdot 1 \text{ см}^2 \cdot c \cdot \cos \vartheta \frac{n_\omega d\omega}{4\pi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi.$$

Но так как система равновесна, а стенки абсолютно черные, то в том же направлении (ϑ, φ) , в том же спектральном интервале $(\omega, \omega + d\omega)$ стенка испустит за ту же секунду столько же фотонов, сколько на нее упало и поглотилось. А это значит, что нормальная составляющая отдачи на стенку будет вдвое больше учтенной выше:

$$dp_\omega(\vartheta, \varphi) = 2[dp_\omega(\vartheta, \varphi)]_{\text{пад}},$$

и полное давление на стенку, связанное с фотонами, имеющими частоты в диапазоне $(\omega, \omega + d\omega)$ и падающими на единичную площадку стенки (и излучаемыми ею) по всем возможным направлениям $0 < \vartheta < \pi/2$, $0 < \varphi < 2\pi$, равно

$$\begin{aligned} dp_\omega &= \int_0^{\pi/2} d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot 2 \frac{\hbar\omega}{c} \cos \vartheta \cdot c \cdot \cos \vartheta \frac{n_\omega d\omega}{4\pi} \sin \vartheta = \\ &= \frac{1}{3} \hbar\omega n_\omega d\omega = \frac{1}{3} \rho_\omega(\theta) d\omega, \end{aligned}$$

где $\rho_\omega(\theta) = \hbar\omega n_\omega$ — спектральная плотность энергии равновесного излучения. Отметим, что при этом интегрировании каждому косому «столбику» (ϑ, φ) найдется симметричный $(\vartheta, \varphi + \pi)$; вклады от них в нормальную составляющую силы dp_ω будут совершенно одинаковыми, а в тангенциальную — противоположными по знаку,

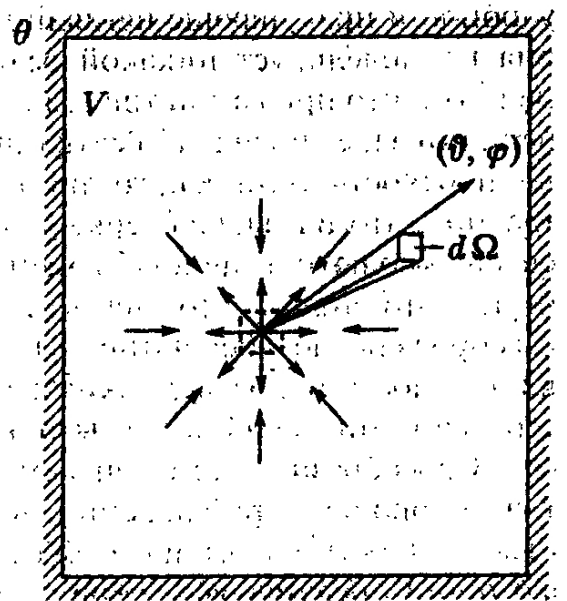


Рис. 32. К определению средней плотности числа фотонов, летящих в направлении (ϑ, φ)

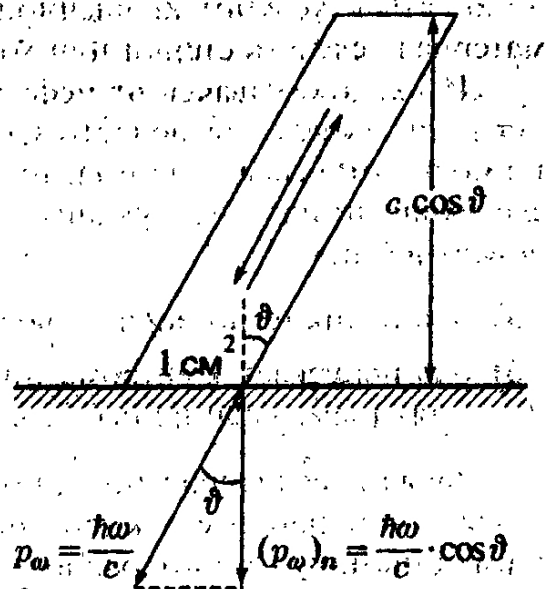


Рис. 33. К расчету давления равновесного излучения на стенку

поэтому $(dp_\omega)_t = 0$, и механическое воздействие фотонов на стенку в случае, если излучение равновесно, будет иметь только нормальную компоненту (т. е. будет иметь характер только давления).

Заметим теперь, что условие «абсолютной черноты» для получения этого (хотя и промежуточного) результата не так уж существенно: условие термодинамического равновесия (см. § 1, п. 2) налагало требование не только неизменности во времени значений каких-либо характеристик системы, но и отсутствие потоков любого типа, поэтому в равновесном случае полный поток фотонов с частотами $(\omega, \omega + d\omega)$ в любом направлении (ϑ, φ) должен быть скомпенсирован до нуля:

$$dJ_\omega(\vartheta, \varphi) = j_\omega(\vartheta, \varphi) d\omega = (dJ_\omega)_{\text{пад}} + (dJ_\omega)_{\text{изл}} = 0.$$

За счет чего образуется обратный поток от стенки

$$(dJ_\omega)_{\text{изл}} = -(dJ_\omega)_{\text{пад}},$$

уже не так существенно: он может, как у нас, целиком испускаться абсолютно черной стенкой, какая-то доля его может возникнуть в результате диффузного отражения падающих на «серую» площадку со всех сторон электромагнитного излучения (для «абсолютно белой» стенки он весь формируется за счет этого диффузного рассеяния), если же выбранный участок стенки зеркальный, то этот обратный в направлении (ϑ, φ) поток создается целиком за счет отражения волн, падающих на него под углом падения $(\vartheta, \varphi + \pi)$, наконец, условия «черноты», «зеркальности» и т. п. могут выполняться для каких-то выделенных частот или спектральных интервалов и т. д.

Интегрируя величину dp_ω по всем частотам, получим полное давление, создаваемое равновесным излучением:

$$p = \int_0^\infty dp_\omega = \frac{1}{3} \int_0^\infty \rho_\omega(\theta) d\omega = \frac{1}{3} u(\theta),$$

где $u(\theta)$ по построению имеет смысл плотности энергии равновесного излучения. Мы получили, таким образом, что воздействие равновесного электромагнитного излучения на стенки имеет характер давления (т. е. всегда нормального к поверхности и всюду одинакового), величина которого является характеристикой самого равновесного излучения (так как не зависит от конкретной природы и расположения стенок — возникает как бы закон Паскаля) и численно равна трети плотности его энергии $u = \mathcal{E}/V$.

После всего сказанного решение собственно термодинамической задачи о равновесном излучении оказывается уже достаточно простым. Отметим своеобразие (по сравнению с газовыми задачами) исходных соотношений. Прежде всего общее число фотонов, формирующих термодинамическое состояние системы, не является независимым переменным, так как

$$\mathcal{N} = Vn(\theta) = \mathcal{N}(\theta, V),$$

где плотность числа фотонов (их среднее число в расчете на 1 см^3 системы) является только функцией температуры:

$$n(\theta) = \int_0^\infty n_\omega(\theta) d\omega.$$

Если, поддерживая $\theta = \text{const}$, увеличивать объем системы, то число фотонов \mathcal{N} будет расти пропорционально за счет их испускания стенками полости (в этом равновесное излучение похоже на насыщенный пар над испаряющей его жидкостью).

Далее, давление $p = u(\theta)/3$ является функцией только температуры, т. е. изотермы на p — V -диаграмме имеют вид горизонтальных параллельных прямых (рис. 34) (тоже как для насыщенного пара), а энергия

$$\mathcal{E} = V u(\theta) = \mathcal{E}(\theta, V)$$

— функцией только двух переменных, как и $\mathcal{N} = \mathcal{N}(\theta, V)$.

Соотношение (*) (см. § 4), являющееся следствием II начала термодинамики, сразу дает дифференциальное уравнение для функции $u(\theta)$:

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} = \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} - p \implies u = \frac{1}{3} \theta \frac{du}{d\theta} - \frac{1}{3} u,$$

или, приводя подобные члены и разделяя переменные,

$$du/u = 4 d\theta/\theta,$$

откуда после интегрирования получаем

$$u(\theta) = \sigma \theta^4,$$

где σ — константа интегрирования, которая методами макроскопической термодинамики определена быть не может. Этот полученный выше для плотности энергии равновесного излучения результат называется *законом Стефана—Больцмана* (J. Stefan, 1879; L. Boltzmann, 1884). В соответствии с этим законом теплоемкость системы при постоянном объеме (калорическое уравнение состояния) имеет характерную кубическую зависимость от θ (рис. 35):

$$C_V = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_V = V \frac{du}{d\theta} = V \cdot 4\sigma \theta^3,$$

т. е. как бы «низкотемпературный» характер (C_V ни при каких θ не выходит на константу). В § 4 мы записывали такое поведение как $C_V = a\beta\theta^a$; поэтому для энтропии системы сразу имеем

$$S = \beta\theta^a = V \cdot \frac{4}{3} \sigma \theta^3.$$

Интересный результат в связи с этим мы получим для потенциала Гиббса равновесного излучения

$$G = \mathcal{E} - \theta S + pV = V \left(u - \frac{4}{3} \sigma \theta^4 + \frac{1}{3} \sigma \theta^4 \right) = V(u - \sigma \theta^4) \equiv 0,$$

откуда следует, что для равновесного излучения химический потенциал $\mu = G/\mathcal{N}$ (при $\theta \neq 0$ число фотонов, $\mathcal{N} \neq 0$) тождественно равен нулю:

$$\mu \equiv 0.$$

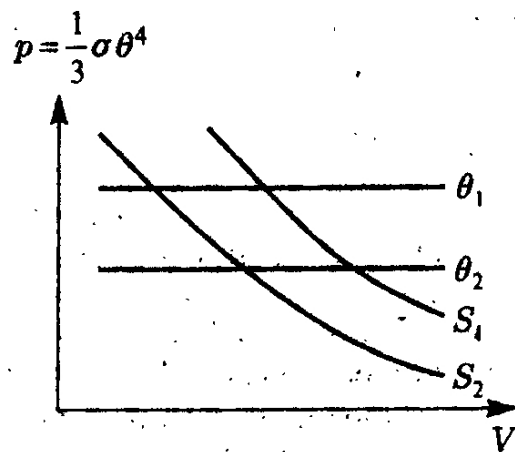


Рис. 34. Изотермы $p = \sigma \theta^4/3$ ($\theta_1 > \theta_2$) и адиабаты равновесного излучения $S = 4(\sigma/3)^{1/3} p^{3/4} V$ ($S_1 > S_2$)

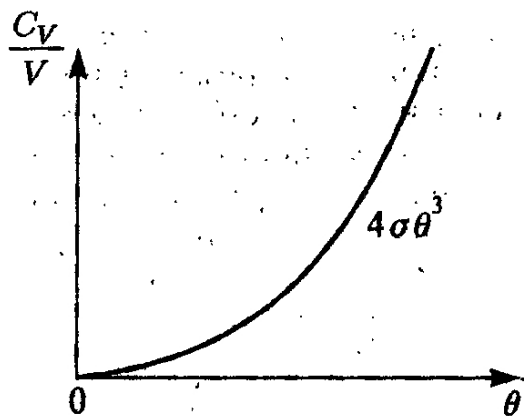


Рис. 35. Температурная зависимость удельной теплоемкости C_V/V (а также энтропии $S/V = C_V/3V$) равновесного излучения

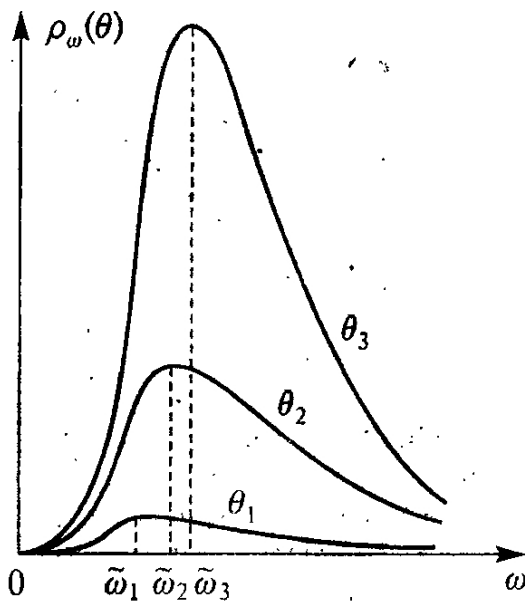


Рис. 36. Характер изменения графика спектральной плотности энергии $\rho_\omega(\theta)$ равновесного излучения как функции частоты ω в зависимости от значения температуры системы в случае $\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$; соответствующие максимумы функции $\rho_\omega(\theta_i)$ обозначены как $\tilde{\omega}_i = \tilde{\omega}_i(\theta_i)$

на полуоси $0 \leq x < \infty$. Добавляя множитель \hbar/c^3 , обеспечивающий правильную размерность всего интеграла (размерность плотности энергии эрг/см³), где в качестве величины s мы взяли скорость света (как единственную относящуюся к электромагнитному излучению в вакууме величину размерности см/с), получим

$$\rho_\omega(\theta) = \frac{\hbar \omega^3}{c^3} f\left(\frac{\hbar \omega}{\theta}\right).$$

Из этой формулы сразу следуют два макроскопически наблюдаемых эффекта.

а) Закон смещения Вина (W. Wien, 1893).

Определяя точки $\omega = \tilde{\omega}(\theta)$, в которых спектральная плотность энергии $\rho_\omega(\theta)$ имеет экстремум (рис. 36), имеем

$$\frac{\partial \rho_\omega}{\partial \omega} = 3 \frac{\hbar \omega^2}{c^3} f + \frac{\hbar \omega^3}{c^3} f' \frac{\hbar}{\theta} = \frac{\hbar \omega^2}{c^3} \left[3f\left(\frac{\hbar \omega}{\theta}\right) + f'\left(\frac{\hbar \omega}{\theta}\right) \frac{\hbar \omega}{\theta} \right] = 0.$$

Отсюда следуют два решения: $\tilde{\omega} = 0$ — это точка минимума (так как $\rho_\omega \geq 0$), общая для всех кривых с разными значениями θ , и решение, определяемое соотношением

$$\left[3f\left(\frac{\hbar \tilde{\omega}}{\theta}\right) + f'\left(\frac{\hbar \tilde{\omega}}{\theta}\right) \frac{\hbar \tilde{\omega}}{\theta} \right] = \Phi\left(\frac{\hbar \tilde{\omega}(\theta)}{\theta}\right) = 0.$$

Так как это уравнение выполняется при любых θ , то аргумент $\tilde{x} = \hbar \tilde{\omega}(\theta)/\theta$ функции $\Phi(\tilde{x})$ представляет собой не зависящую от температуры величину, поэтому

$$\tilde{\omega}(\theta) = \frac{\tilde{x} \theta}{\hbar} = \text{const } \theta,$$

т. е. максимум спектральной плотности энергии $\rho_\omega(\theta)$ с ростом температуры θ линейно смещается в сторону увеличения частоты (рис. 37). Это и есть закон смещения Вина. Он дает возможность использовать равновесное излучение в качестве

Отметим еще, что свободная энергия системы $\mathcal{F}(\theta, V)$ совпадает в нашем случае с потенциалом $\Omega(\theta, V)$:

$$\Omega = \mathcal{F} - \mu \mathcal{N} = \mathcal{F} = -pV = -\frac{1}{3} \mathcal{E} = -\frac{1}{3} V \sigma \theta^4.$$

Проведенное нами предварительное рассмотрение позволяет получить несколько больше, чем только термодинамические результаты, приведенные выше. Действительно, обратим внимание на структуру формулы

$$u = \sigma \theta^4 = \int_0^\infty \rho_\omega(\theta) d\omega.$$

Если мы перейдем от частоты ω к безразмерной переменной интегрирования $x = \hbar \omega / \theta$ (т. е. положим $\omega = x \theta / \hbar$), то появление за знаком интеграла по x множителя θ^4 может быть объяснено только следующей структурой спектральной плотности энергии: $\rho_\omega(\theta) d\omega \sim f(\hbar \omega / \theta) \omega^3 d\omega$, где $f(x)$ — некоторая функция безразмерной частоты, про которую мы знаем, что она положительна и интегрируема

радиационного термометра, позволяющего с помощью спектрального анализа определять температуру без непосредственного теплового контакта с системой (например, температуру раскаленных газов и других объектов, удаленных звезд и т. д.).

б) *Температурная зависимость среднего числа фотонов равновесного излучения.*

Для плотности среднего числа фотонов имеем

$$n(\theta) = \frac{\mathcal{N}(\theta)}{V} = \int_0^\infty n_\omega(\theta) d\omega = \int_0^\infty \frac{\rho_\omega(\theta)}{\hbar\omega} d\omega = \\ = \int_0^\infty \frac{1}{c^3} f\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right) \omega^2 d\omega = \alpha\theta^3.$$

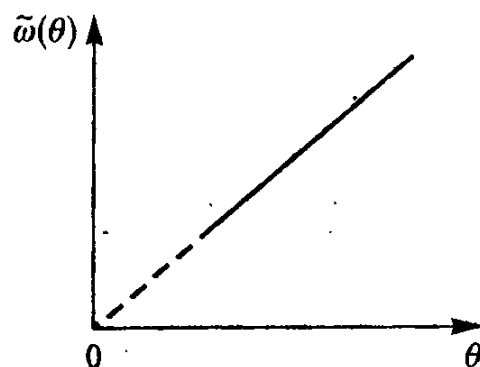


Рис. 37. Зависимость частоты максимума спектральной плотности энергии $\rho_\omega(\theta)$ от температуры

Для определения коэффициента α (как и постоянной σ в законе Стефана—Больцмана и величины \tilde{x} в законе Вина) необходимо располагать функцией $f(x)$, точный вид которой устанавливается уже методами статистической механики (см. том 2, гл. 2, § 4).

Полученные выше характерные для равновесного электромагнитного излучения результаты не замыкаются рамками рассмотренной частной задачи. Они справедливы для системы из частиц, энергия которых, как у фотонов, пропорциональна первой степени их импульса $E_p = pc = \hbar\omega$ (что реализуется точно для частиц с равной нулю массой покоя и приближенно в высокоэнергетической области, когда $pc \gg mc^2$), которые не взаимодействуют друг с другом (или это взаимодействие мало хотя бы в среднем по сравнению со средней энергией поступательного движения \bar{E}_p) и в системе которых имеется механизм, обеспечивающий возникновение равновесного состояния за время, меньшее (или хотя бы не превышающее) времени существования такой системы. Подходящие ситуации могут обнаружиться даже в явлениях, относящихся к физике элементарных частиц, где «термодинамическое» рассмотрение (хотя и на качественном уровне) может высветить некоторые особенности происходящих в подобных масштабах явлений (еще в 1950 г. Ферми (E. Fermi) использовал такой подход к рассмотрению промежуточного состояния сталкивающихся частиц очень высоких энергий, в результате чего происходило множественное рождение более легких частиц — π -мезонов). Не будем, однако, похищать сюжеты из других разделов теоретической физики и рассмотрим в заключение чисто термодинамическую часть проблемы равновесного электромагнитного фона нашей Вселенной, принимая гравитационную ее часть на веру и излагая ее в расчете на тех, кто еще не достиг в этом плане уровня «пешехода».

Реликтовое излучение. История этого вопроса вкратце такова: в 1938 г. американский физик Джордж (Георгий Антонович) Гамов, исходя из теоретических соображений, предсказал существование фоновое (т. е. исходящего не от звезд, туманностей и т. п., а из «пустого» пространства) электромагнитного излучения во Вселенной; в 1946 г. он выдвинул объяснявшую происхождение этого излучения модель эволюции Вселенной (называемую «горячей Вселенной»). В 1964 г. в лаборатории фирмы «Белл телефон» была создана новая рупорная антенна, предназначавшаяся для работы со спутниками связи. Через год работавшие на ней американские физики Роберт Вилсон и Арно Пензиас обнаружили фоновый электромагнитный шум Вселенной (т. е. просто случайно натолкнулись на реликтовое излучение) и с помощью формулы Вина определили его температуру (знавший теорию Гамова американский

астрофизик Р. Дикке специально строил антенну для обнаружения реликтового излучения, но опоздал на полгода). В дальнейшем их результаты были подтверждены и уточнены с помощью земных и спутниковых установок, а сами они в 1978 г. были удостоены Нобелевской премии.

Остановимся теперь на тех немногих сведениях из теории тяготения, которые нам понадобятся для объяснения явления. В 1922 г. советский физик А. А. Фридман нашел нестационарное решение уравнений Эйнштейна, согласно которому условный радиус Вселенной на ранней стадии ее развития меняется со временем как $R \sim t^{1/2}$ (на более позднем этапе, когда излучение будет обладать лишь малой долей общей энергии системы, закон изменения R изменится на $R \sim t^{2/3}$). Это решение объясняло экспериментально обнаруженную Э. Хабблом в 1929 г. пропорциональность скорости разбегания галактик расстоянию до них и тоже экспериментально установленный в 1922 г. В. Слайфером закон красного смещения, согласно которому длина волны электромагнитного излучения λ , «свободно» распространяющегося во Вселенной, увеличивается с течением времени пропорционально параметру R , $\lambda \sim R$ (т. е. как бы одинаково с ним растягивается). Для того чтобы облегчить неспециалистам понимание всех этих явлений, теоретики придумали весьма наглядную (хотя и двумерную) модель для замкнутой (но «бесконечной», не имеющей границ) Вселенной: она вся как бы располагается на поверхности резинового воздушного шарика, который раздувается с течением времени. Сразу становится понятным, что во Вселенной нет выделенного центра, что закон Хаббла не зависит от точки наблюдения, что реликтовое излучение в любой точке «шарика» изотропно и т. д.

Предположим теперь, что по причинам, которые мы выясним несколько позже, Вселенная была заполнена равновесным электромагнитным излучением, существующим в ней как бы независимо от неравновесных источников: звезд, скоплений масс и т. д. Так как число фотонов при сделанном предположении сохраняется $N = \text{const}$, то их плотность $n = N/V \sim R^{-3}$. С другой стороны, мы знаем, что для равновесного излучения эта плотность числа фотонов пропорциональна кубу его температуры $n = \alpha \theta^3$, и мы получаем для нее $\theta \sim R^{-1} \sim t^{-1/2}$ (аккуратный расчет коэффициента дает для температуры T , выраженной в единицах МэВ, при измерении времени существования Вселенной в секундах удобную формулу $T \text{ МэВ} \approx 1 \cdot t^{-1/2}$, перевод которой в шкалу градусов Кельвина дает $T \text{ К} \approx 10^{10} \cdot t^{-1/2}$). Отметим, что, несмотря на то что общее число фотонов у нас сохраняется, они распространяются не в свободной «полости», а в пространстве с распределенными в ней массами, и передача энергии от фотонного газа веществу происходит не за счет того, что фотоны взаимодействуют с частицами этого вещества (поглощаются, испускаются и т. п.), а за счет того, что они в своем движении преодолевают поле тяготения, при этом, естественно, теряют энергию и все время «стареют», $\hbar\omega \sim t^{-1/2}$.

Так как объем, занимаемый этим излучением $V \sim R^3$, а температура его $\theta \sim R^{-1}$, то мы получаем, что с течением времени $V\theta^3 = \text{const}$. С точки зрения равновесного излучения, находящегося в земных лабораторных условиях, это — уравнение адиабаты. В нашем же случае нет ни поршней, ни стенок, обеспечивающих заданную величину V : система поддерживается замкнутой (фотоны из нее не выходят) силами находящихся в ней гравитирующих масс.

Рассмотрим теперь идею эволюции «горячей» Вселенной, предложенную Гамовым. В момент ее «рождения» $t = 0$ решение Фридмана имеет сингулярность. Но это решение получено с позиций некантовой теории. Если вспомнить идею Планка, возникшую еще в 1899 г. одновременно с введением им постоянной $h = 2\pi\hbar$, о конструировании с помощью постоянной h , скорости света c и гравитационной постоянной γ некоторых универсальных квантово-гравитационных единиц длины l_p

(среднего геометрического от комптоновской длины \hbar/mc и гравитационного радиуса $\gamma m/c^2$), времени t_P , плотности ρ_P и т. д.:

$$l_P = \sqrt{\frac{\gamma \hbar}{c^3}} \approx 5,11 \cdot 10^{-33} \text{ см}; \quad t_P = l_P/c = \sqrt{\frac{\gamma \hbar}{c^5}} \approx 1,7 \cdot 10^{-43} \text{ с};$$

$$\rho_P = \frac{c^5}{\gamma^2 \hbar} \approx 0,5 \cdot 10^{94} \text{ г/см}^3,$$

и фундаментальное в квантовом мире значение принципа неопределенности Гейзенберга (1927) (в отношении квантовой механики читатель уже должен был, как студент IV курса, овладеть уровнем «пешехода»), то станет ясно, что вряд ли можно говорить что-либо «определенное» в масштабах длины и времени, меньших l_P и t_P , т. е. в них само пространство—время в обычном смысле, по-видимому, еще не существует. Неопределенность же энергии (планковская единица энергии, определяющая одновременно и единицу массы m_P и единицу частоты ω_P):

$$\varepsilon_P = \frac{\hbar}{t_P} = \frac{\hbar c}{l_P} = m_P c^2 = \hbar \omega_P = \sqrt{\frac{\hbar c^5}{\gamma}} \approx 0,556 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \approx 4,03 \cdot 10^{31} \text{ К}$$

может служить оценкой той «начальной» температуры Вселенной, когда характерный радиус R составлял порядок l_P , плотность была порядка ρ_P (напомним, что плотность вещества атомных ядер в современном мире $\rho_{\text{яд}} \sim 10^{14} \text{ г/см}^3$ составляет $\sim 10^{-80}$ часть от планковской), а время t_P — «началом отсчета» классического решения Фридмана.

Остановимся теперь на каком-либо уже классическом этапе эволюции. Пусть, например $t \sim 10^{-34} \text{ с}$, радиус $R \sim 10 \text{ см}$ (просто «апельсин»), температура Вселенной составляет $T \sim 10^{27} \text{ К}$. «Частиц» в обычном понимании при такой температуре в ней еще нет (даже кварков и т. п.). Эта первичная «плазма» состоит из субвещества, электромагнитного и нейтринного излучений, причем плотность энергии излучения подавляюще велика по сравнению с плотностью энергии протонного вещества. Согласно существующей теоретической и достаточно условной схеме происходящих в ней процессов (для нас важна лишь идея этой схемы, поэтому никаких относящихся к ней подробностей и т. п. мы не приводим), время релаксации, выравнивания плотностей и т. п. составляет всего лишь $\tau \sim 10^{-36} \text{ с}$, т. е. на этом этапе эволюции Вселенная уже существует как термодинамическая квазиравновесная система.

Отметим еще несколько этапных моментов этой модельной эволюции (моменты времени t удобнее фиксировать температурой $T \sim t^{-1/2}$). При $T \sim 10^{15} \text{ К}$ ($t \sim 10^{-10} \text{ с}$) система представляет уже кварк-лептонную плазму; так как $T \gg m_p c^2$ (m_p — масса протона), то протонов и нейтронов в ней еще нет. Адронная стадия эволюции начинается при $T \sim m_p c^2 \sim 10^{13} \text{ К} \sim 940 \text{ МэВ}$ ($t \sim 10^{-4} \text{ с}$, плотность $\rho \sim 10^{14} \text{ г/см}^3$) — система состоит из протонов, нейтронов, их античастиц и находящегося с ним в равновесии излучения (электромагнитного и нейтринного). К концу этой стадии при $T < m_p c^2$ античастицы в основном саннигилировали (отношение числа нейтронов к числу протонов $C_n/C_p \sim 0,15$) и остался избыток протонов (был ли этот избыток, составляющий на ранних стадиях ничтожную долю нуклонной среды, во Вселенной с самого начала или он образовался вследствие обнаруженной недавно асимметрии, составляющей всего лишь 0,3 %, реакций по отношению к замене частиц на античастицы, это для нашей проблемы уже несущественно). Этот избыток и составит потом весь видимый «материальный» мир

Вселенной, а также электрон-позитронный газ и излучение, находящееся с последним в состоянии равновесия. При $T < m_e c^2 \sim 10^{10} \text{ К} \sim 1 \text{ МэВ}$ (m_e — масса электрона) позитроны в основном аннигилировали с избытком электронов. Эти процессы аннигиляции и рождения пар связаны не только с рождением и поглощением γ -квантов, но и с взаимодействием с полем нейтрино и антинейтрино. При температуре $T < m_e c^2$ эти процессы прекращаются, и газ нейтрино (который только что был в термодинамическом смысле равновесным) отделяется от остального вещества (Вселенная становится для него прозрачной), образуя в последующем развитии всей системы реликтовый фон, проверить температуру которого, к сожалению, мы не можем вследствие прозрачности наших приборов по отношению к потокам нейтрино. Электромагнитное же излучение все еще не отделилось от вещества, так как система представляет плазму из протонов и электронов, которая для электромагнитных волн непрозрачна. Процессы рекомбинации приводят к появлению нейтрального вещества, кроме того, начиная с $T \sim 10^9 \text{ К}$ ($t \sim 100 \text{ с}$), начинается синтез атомов гелия и ядер легких элементов. При $T \sim 4000 \text{ К}$ система, состоящая в основном из водорода (70 %), гелия и других элементов, становится, наконец, нейтральной, фотоны получают возможность распространяться свободно, Вселенная для них стала прозрачной — это момент рождения реликтового электромагнитного излучения. Согласно «идеальной» модели Гамова и приведенной выше связи температуры T и времени t оно возникло спустя около $t \sim 300$ тысяч лет после «рождения» самой Вселенной. Вещество, образовавшееся из протонов, нейтронов, электронов и т. д., тоже стало жить «само по себе», но если реликтовое излучение как равновесная пространственно однородная термодинамическая система так и осталась равновесной термодинамической системой, то «вещественная» часть развивалась далее по своим, уже не термодинамическим законам, потеряла пространственную однородность, которая в системе гравитирующих объектов оказалась неустойчивой, и т. д. Кроме того, если в начальной фазе существования Вселенной основная доля общей ее энергии принадлежит излучению, то с течением времени в процессе расширения Вселенной доля энергии «вещества» все более и более возрастает.

Наконец, возьмем «наши дни», т. е. $t \sim 10$ млрд лет (или 18 млрд лет — оценки возраста Вселенной особой стабильностью не отличаются), что соответствует $T \sim 3 \text{ К}$. Это — температура реликтового излучения, уже прожившего эти миллиарды лет. Плотность фотонного газа составляет в нем $n \sim 500 \text{ см}^{-3} = 0,5 \cdot 10^9 \text{ м}^{-3}$ (средняя

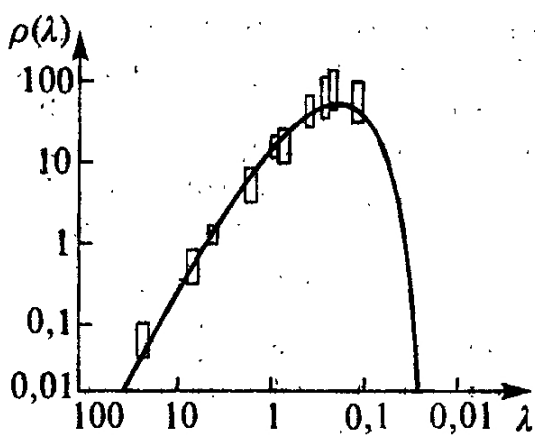


Рис. 38. Спектральная плотность (в относительных единицах) реликтового излучения как функция длины волны $\lambda = 2\pi c/\omega$ (масштабы логарифмические). Прямоугольники — результаты эксперимента, кривая соответствует распределению Планка при $T \approx 2,7 \text{ К}$

плотность вещества во Вселенной в наши дни — менее 1 протона/м³, но доля энергии излучения (не считая нейтринного, антинейтринного и т. д.) составляет не более 10^{-4} части энергии вещества).

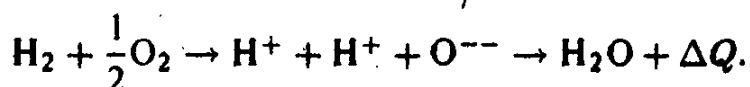
Теперь остановимся на том, что дал эксперимент. Вилсон и Пензиас зарегистрировали изотропное фоновое излучение из Вселенной и, обнаружив в его спектральной плотности (рис. 38) максимум, с помощью закона Вина $\lambda_{\max} T = 0,2897$ (в этой формуле λ в сантиметрах, T в кельвинах) получили для температуры реликтового излучения величину $T \approx 2,7 \text{ К}$. Это был триумф. Далее было обнаружено, что кривая не совсем совпадает с известным законом Планка (т. е. система фотонов в данной ситуации не так уж идеальна, как это считалось у Гамова), и что это излучение не совсем изотропно: его

температура в направлении зодиакального созвездия Льва (Солнце указывает на это направление в первой половине августа) оказалось больше температуры излучения, исходящего из противоположного ему созвездия Водолея (Солнце находится в этом созвездии в начале февраля), именно $T_{\text{Льва}} - T_{\text{Водолея}} \approx 0,1 \text{ К}$. Если соответствующее этой разности температур смещение частоты $\Delta\omega_{\text{max}} = k\Delta T/\hbar$ приписать эффекту Допплера, то получится, что наша солнечная система летит в направлении Водолей \rightarrow Лев со скоростью порядка 400 км/с (для сравнения: линейная скорость нашей планеты относительно Солнца порядка 30 км/с). Так как сама солнечная система движется относительно центра Галактики со скоростью ~ 220 км/с, составляющей с указанным выше направлением угол 61° , то скорость Галактики относительно реликтового излучения составит величину ~ 500 км/с.

ж) Гальванические и топливные элементы

Так обычно называют устройства по преобразованию химической энергии исходных компонент непосредственно в электрическую (без сжигания их друг в друге, получения пара и т. д.). Гальванические элементы (старое название этих устройств) используются уже давно, но в них по причинам технического плана использовалось слишком «малокалорийное топливо» (таких ветеранов, как вольтовый столб (А. Volta, 1799), элементы Даниэля (J. Daniel, 1836) и Лекланше (G. Leclanche, 1868), можно найти разве что в музейных экспозициях). В современных же топливных элементах в качестве активных веществ электродов используют (для анода) H_2 , CO , CH_4 , Li и т. д. и (для катода) кислород O_2 (чистый или в выделяющих его соединениях) и т. д. (топливные элементы могут включать в себя не только газовые или жидкие компоненты, могут использоваться и твердые смеси). Удачно подобранные «калорийные» смеси позволяют достигать мощности порядка 1 кВт с 20–30 кг веса элемента и КПД η работающего с нагрузкой элемента до 70 %.

Не занимаясь здесь разбором проблем инженерного плана, рассмотрим в качестве удобного примера водородно-кислородный элемент. Процессы в этой смеси протекают по схеме



Если избыточная энергия ΔQ — это выделившееся в результате реакции тепло, то мы имеем дело с процессом горения или работой накоротко замкнутого топливного элемента. Чтобы избежать этого непродуктивного тепловыделения, разделяют пути электронов и ионов: для внешней цепи с потребителем тока используется металл (проводник для электронов и изолятор для ионов), для внутренней (проводник ионов) — электролит (традиционный и далеко не лучший вариант), ионообменные пластины (пропускают H^+), пористые материалы, асбестовые мембраны (пропускают OH^- и т. п.) и т. д. (рис. 39).

Остановимся на некоторых характерных термодинамических особенностях таких элементов. Для простоты рассмотрим несколько идеализированный вариант: пусть процесс в топливном элементе протекает при $\theta = \text{const}$, $p = \text{const}$, и $N = \text{const}$, т. е. его температура, давление и химический состав поддерживаются извне на постоянном уровне, и пусть сопротивление внешней цепи R велико настолько, что вследствие малости тока мы можем не учитывать потерь на внутреннем сопротивлении элемента.

Выберем в качестве величины a (обобщенной координаты) протекающий по цепи электрический заряд e , тогда в качестве A (соответствующей обобщенной силы) будет фигурировать ЭДС элемента \mathcal{E} . Работа элемента по продвижению заряда de

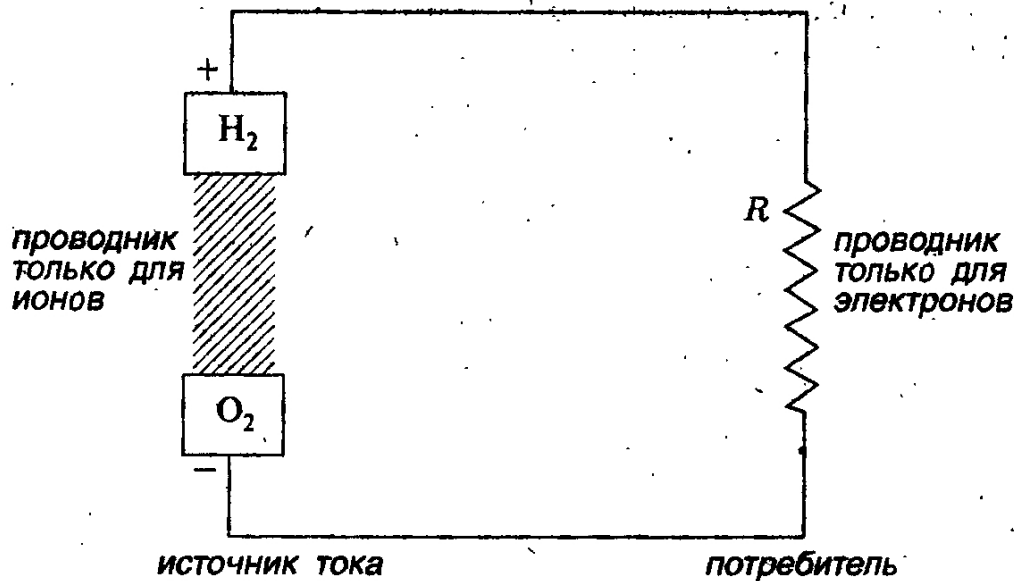


Рис. 39. Схема топливного элемента

по замкнутой цепи выразится как $\delta W = A da = \mathcal{E} de$, а дифференциальное выражение I и II начал термодинамики в терминах потенциала Гиббса запишется в виде

$$dG = -S d\theta + V dp - \mathcal{E} de + \mu dN.$$

Из него (как соотношение типа 2)) мы получим полезное соотношение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_{\theta p N} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta}\right)_{pe N}$$

(фиксация $e = \text{const}$ означает отсутствие тока, т. е. просто разомкнутую цепь). Использование самого выражения для dG , однако, при фиксациях трех (θ, p, N) из четырех переменных ничего, кроме $(dG)_{\theta p N} = -\delta W = -\mathcal{E} de$, не дает. Рассмотрим поэтому энтальпию $H(S, p, e, N)$, в которой при этих условиях останутся две степени свободы. Запишем выражение для ее изменения в виде

$$[\delta Q = \theta dS = dH + \mathcal{E} de - V dp - \mu dN = dH + \mathcal{E} de]_{\theta p N}.$$

Левая часть — это связь элемента с термостатом, причем

$$[\delta Q]_{\theta p N} = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_{\theta p N} de = \theta \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta}\right)_{pe N} de.$$

Второе слагаемое справа — это работа элемента на внешнюю нагрузку, а первое — в соответствии со смыслом закона сохранения энергии представляет расход химической энергии элемента по выработке de . Определим удельный расход этой энергии в расчете на единицу вырабатываемого электричества:

$$q = \left(-\frac{H_2 - H_1}{\Delta e}\right)_{\theta p N} = -\left(\frac{\partial H}{\partial e}\right)_{\theta p N} > 0,$$

тогда

$$(dH)_{\theta p N} = \left(\frac{\partial H}{\partial e}\right)_{\theta p N} de = -q de,$$

и мы получаем, переставляя слагаемые, соотношение, называемое уравнением Гиббса—Гельмгольца для топливного элемента:

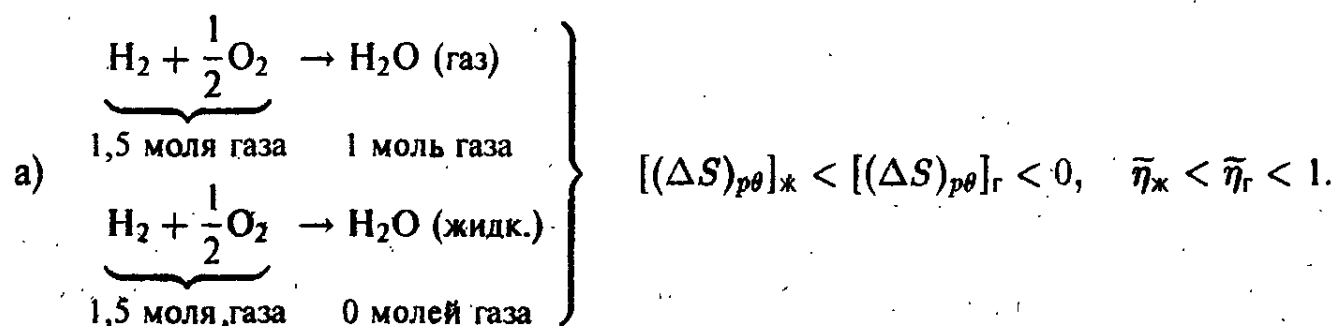
$$\mathcal{E} = q + \theta \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{peN},$$

т. е. работа топливного элемента по проведению одного кулона по цепи производится за счет расхода его химической энергии («холодного сгорания») и энергии термостата. В инженерной практике в связи с этим соотношением вводится своеобразный КПД топливного элемента $\tilde{\eta}$ (не путать с термодинамическим КПД $\eta = (Q_1 - |Q_2|)/Q_1$ введенным в § 4) как отношение ЭДС \mathcal{E} к удельному расходу химической энергии q :

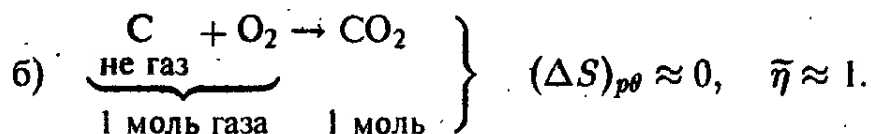
$$\tilde{\eta} = \frac{\mathcal{E}}{q} = 1 + \frac{\theta}{q} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{peN} = 1 + \frac{\theta}{q} \left(\frac{\Delta S}{\Delta e} \right)_{\theta pN}$$

На практике встречаются как случай $\tilde{\eta} < 1$, так и $\tilde{\eta} > 1$ — все зависит от знака второго слагаемого, т. е. от того, уходит ли часть энергии в термостат ($\delta Q < 0$) или, наоборот, он питает элемент ($\delta Q > 0$).

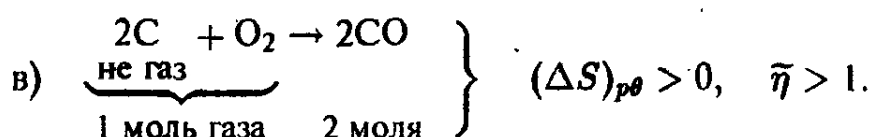
Для газовых топливных элементов знак величины δQ можно предсказать заранее (эти газы необязательно должны быть «свободными», они могут быть растворены в твердом теле и т. п.) по изменению энтропии ΔS их смеси, произошедшему при прохождении заряда Δe , условно равному числу Фарадея $F = 96\,500$ Кл (т. е. молю прореагировавшего одновалентного газа). Рассмотрим характерные примеры,



Экспериментальные данные при 300 К для КПД водородно-кислородных топливных элементов составляют соответственно 0,83 и 0,94.



Экспериментальная проверка подтверждает этот результат в широком интервале температур.



Согласно экспериментальным данным при 300 К для этого элемента $\tilde{\eta} \approx 1,24$.

Формула Гиббса—Гельмгольца для топливных (гальванических) элементов позволяет определить наивыгоднейший режим работы элемента (естественно, что эти термодинамические соображения надо сочетать и со многими другими): элементы типа а) целесообразно использовать при более низких температурах, типа в) — при высоких, а ЭДС элементов типа б) практически от температуры не зависит. Характерные экспериментальные графики (их линейность по θ полностью соответствует полученным выше формулам) приведены на рис. 40.

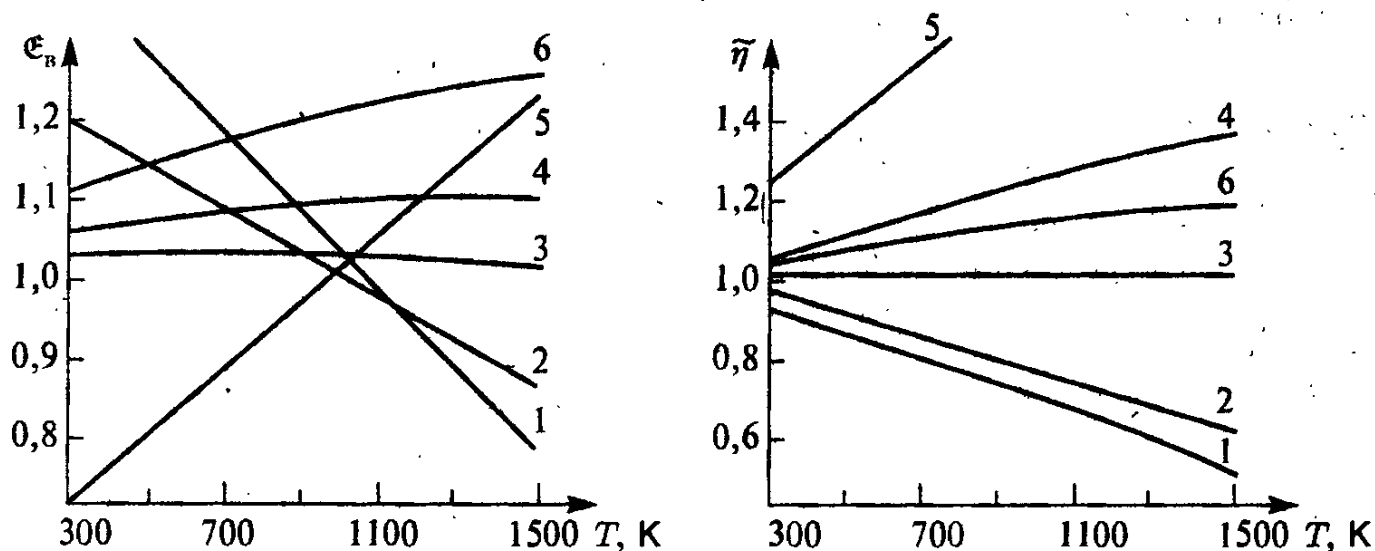


Рис. 40. Экспериментальные графики зависимостей ЭДС \mathcal{E} (в вольтах) и КПД $\tilde{\eta} = \mathcal{E}/q$ от температуры (в кельвинах) для топливных элементов:

- 1) $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$;
- 2) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$;
- 5) $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$;
- 6) $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

§ 6. Экстремальные свойства термодинамических потенциалов, условия термодинамического равновесия и термодинамической устойчивости систем

Вернемся теперь ко второй части II начала (см. § 4) и той программе возможных термодинамических исследований, которая следовала из (II-2) и была нами намечена в п. б) обсуждения этого закона термодинамики. Как и в § 4, рассмотрим макроскопическое бесконечно малое изменение термодинамического состояния (т. е. переход системы $1 \rightarrow 2$), такое, что конечные значения параметров состояния 2 отличаются от начальных 1 на бесконечно малую величину, для обозначения которой мы используем символ дифференциала $dX = X_2 - X_1$:

$$\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E} + d\mathcal{E}, \quad S \rightarrow S + dS, \quad \theta \rightarrow \theta + d\theta, \quad V \rightarrow V + dV, \quad N \rightarrow N + dN \quad \text{и т. д.}$$

Для квазистатического перехода из начального в конечное состояние имеем согласно (II') и (I)

$$\theta dS = \delta Q = d\mathcal{E} + p dV + A da - \mu dN.$$

Для неквазистатического же перехода $1 \rightarrow 2$, как мы установили в § 3, $\delta Q' < \delta Q$ и $\delta W' < \delta W$. По аналогии с выражением для квазистатической работы $\delta W_V = p dV$ мы можем, как это уже делалось в § 3, записать

$$\delta W'_V = p' dV,$$

где p' (давление на поршень) — величина, которая может значительно отличаться от p в связи с характером и направлением нестатического расширения $V \rightarrow V + dV$. Вводя аналогичные по смыслу величины A' и μ' , имеем согласно II-2 началу

термодинамики

$$\theta dS > \delta Q' = d\mathcal{E} + p' dV + A' da - \mu' dN. \quad (II'-2)$$

Рассмотрим следствия этого неравенства в нескольких частных случаях, связанных с теми различными способами фиксации термодинамического состояния системы, которое мы рассмотрели в § 2.

α) *Адиабатически изолированная система*: $d\mathcal{E} = 0$, $dV = 0$, $da = 0$, $dN = 0$ — т. е. по каким-либо причинам изменениями параметров \mathcal{E} , V , a и N можно пренебречь по сравнению с изменениями (реальными, виртуальными или флуктуационными) других величин. Тогда для нестатических процессов в этой системе из соотношения (II'-2) следует

$$(dS)_{\mathcal{E}VaN} > 0.$$

Это означает, что если зафиксировать переменные \mathcal{E} , V , a , N , т. е. поместить неравновесную систему в адиабатически изолирующий эту систему ящик, то вследствие $dS > 0$ ее энтропия S с течением времени будет возрастать до тех пор, пока согласно нулевому началу термодинамики в системе не наступит состояние равновесия. Таким образом,

$$S_{\max} = S_{\text{равнов}}(\mathcal{E}, V, a, N).$$

С математической точки зрения этот полученный на основе нулевого и II-2 начал физический результат влечет за собой выполнение следующих условий: необходимое условие экстремума — условие термодинамического равновесия

$$(\delta S)_{\mathcal{E}VaN} = 0$$

и условие максимума в точке экстремума — условие устойчивости равновесного состояния системы

$$(\delta^2 S)_{\mathcal{E}VaN} < 0.$$

Необходимо сразу же уточнить, как понимать эти вариации: *вариации производятся по тем параметрам системы, которые при указанных фиксированных условиях (их задание фиксирует конечное, равновесное состояние системы) могут принимать неравновесные значения*. Это могут быть, например, величины n , θ и т. д. в отдельных частях системы, количества веществ в разных фазах, химический состав реагирующей смеси и т. д. и т. п. Допустимы искусственные мысленные построения, перегородки типа (β) или (γ) (но не адиабатические типа (α)), поршни и т. д. Выбор этих внутренних параметров, по значениям которых производится варьирование, достаточно произволен и может быть сделан по-разному в зависимости от поставленной конкретной задачи, соображений целесообразности и вкусов исследователя.

β) *Система в термостате*: $d\theta = 0$, $dV = 0$, $da = 0$, $dN = 0$ (т. е. пренебрегаем возможными изменениями параметров θ , V , a , N). Тогда вследствие $\delta W' = 0$ и $\mu' dN = 0$ из (II'-2) имеем

$$[\theta dS > d\mathcal{E}]_{\theta VaN},$$

откуда, вспоминая определение свободной энергии $\mathcal{F} = \mathcal{E} - \theta S$ и перенося оба выражения в одну часть неравенства, получаем

$$[d(\mathcal{E} - \theta S)]_{\theta VaN} = (d\mathcal{F})_{\theta VaN} < 0,$$

т. е. течение неравновесных процессов в системе, помещенной в термостат, сопровождается уменьшением ее свободной энергии, равновесное значение которой

соответствует ее минимальному (при заданных фиксированных значениях θ, V, a, N) значению.

$$\mathcal{F}(\theta, V, a, N) = \mathcal{F}_{\min},$$

определяемому условиями

$$(\delta \mathcal{F})_{\theta V a N} = 0, \quad (\delta^2 \mathcal{F})_{\theta V a N} > 0.$$

γ) Система, выделенная воображаемыми стенками: $d\theta = 0, dV = 0, da = 0, d\mu = 0$. Вследствие последнего условия ($d\mu = \mu_2 - \mu_1 = 0$), означающего постоянство химического потенциала, штрих у него в формуле (II'-2) можно снять, и мы имеем

$$[\theta dS > d\mathcal{E} - \mu dN]_{\theta V a \mu},$$

откуда, вспоминая, что $\mathcal{E} - \theta S - \mu N = \mathcal{F} - \mu N = \Omega$, получаем

$$[d(\mathcal{E} - \theta S - \mu N)]_{\theta V a \mu} = (d\Omega)_{\theta V a \mu} < 0,$$

т. е. неравновесные процессы, развивающиеся в системе, ограниченной воображаемыми стенками (т. е. в системе с фиксированными значениями параметров θ, V, a, μ), направлены в сторону, связанную с уменьшением величины ее термодинамического потенциала Ω . Равновесное состояние определяется условиями

$$\Omega(\theta, V, a, \mu) = \Omega_{\min}, \quad (\delta \Omega)_{\theta V a \mu} = 0, \quad (\delta^2 \Omega)_{\theta V a \mu} > 0.$$

δ) Система под поршнем: $d\theta = 0, dp = 0, da = 0, dN = 0$, т. е. зафиксированы значения параметров θ, p, a, N . Так как в этом случае давление неизменно, т. е. $p' = p = \text{const}$, то из (II'-2) следует

$$[\theta dS > d\mathcal{E} + p dV]_{\theta p a N},$$

таким образом, в этих условиях

$$[d(\mathcal{E} - \theta S + pV)]_{\theta p a N} = (dG)_{\theta p a N} < 0,$$

и равновесное состояние наступает при достижении термодинамическим потенциалом Гиббса G своего минимального значения:

$$G(\theta, p, a, N) = G_{\min}, \quad (\delta G)_{\theta p a N} = 0, \quad (\delta^2 G)_{\theta p a N} > 0.$$

Ограничимся только этими четырьмя практически используемыми возможностями. Количество примеров подобного рода можно было бы умножить. Вытекающая из второй части второго и нулевого начал термодинамики общая закономерность, которую мы уже усмотрели выше, заключается в том, что при достижении системой состояния термодинамического равновесия именно тот термодинамический потенциал обладает экстремальными свойствами, который является характеристической функцией относительно переменных, которые были условно зафиксированы как параметры конечного равновесного состояния.

Установленные выше экстремальные свойства потенциалов оказываются весьма ценными с практической точки зрения. Во-первых, условие $(\delta \Pi)_k = 0$ определяет само состояние равновесной термодинамической системы (в случаях многокомпонентных и не однофазных систем эта проблема достаточно интересна), условия же минимума $(\delta^2 \Pi)_k > 0$ (или максимума $(\delta^2 \Pi)_k < 0$) определяют критерии устойчивости этих равновесных состояний по отношению к самопроизвольным или искусственно создаваемым возмущениям системы, не связанным с нарушением условия фиксации определенных параметров, совокупность которых мы условно обозначили буквой k .

Во-вторых, наличие у потенциалов экстремальных свойств позволяет разрабатывать для расчета или оценки их равновесных величин вариационные методы (речь

здесь идет не об определении потенциала на основе уравнений состояния в рамках термодинамического подхода, а о его расчете уже методами статистической механики), аналогичные по идее известной вариационной процедуре в механике, основывающейся на принципе минимума энергии системы \mathcal{E} (заметим, что в нашем термодинамическом случае ($\theta \neq 0$) минимальными свойствами энергия \mathcal{E} обладает только при фиксации энтропии S и переменных V, a, N , что с практической точки зрения представляется не очень удобным, кроме случая $\theta = 0$, когда согласно (III) $S = 0$ и $\mathcal{F}(0, V, a, N) = \mathcal{E}(0, V, a, N) = \min$).

В томе, посвященном термодинамике, мы, естественно, ограничимся использованием только первой возможности. Так как свойства самих термодинамических систем, которые мы собираемся выявлять на основе написанных выше условий, не зависят от того, каким из способов мы будем выполнять это исследование, мы можем каждый раз выбирать тот из вариантов, который в данном конкретном случае оказывается наиболее эффективным.

Перейдем теперь к рассмотрению несложных, но достаточно характерных примеров использования экстремальных свойств термодинамических потенциалов в задачах макроскопической термодинамики.

а) Условия равновесия и устойчивости пространственно однородной системы

В качестве примера пространственно однородной системы рассмотрим систему типа газа (т. е. положим $a = 0$), которую поместим в цилиндр под поршнем, т. е. зафиксируем переменные θ, p, a, N и реализуем возможность (δ) (рис. 41). В соответствии с произведенным в § 2 разделением характеров воздействия на систему рассмотрим отдельные условия равновесия и устойчивости по отношению к двум типам возмущений: по отношению к изменению объема и по отношению к нагреванию.

а) *Устойчивость системы по отношению к механическому воздействию* на нее (в данном случае определяемому величиной $\delta W_{\text{внешн}} = -p dV$), т. е. по отношению к смещению незакрепленного поршня. В качестве внутреннего параметра, по величине которого будет производиться варьирование, проще всего в данном случае выбрать весь объем V (не нарушая при этом даже пространственной однородности системы). Вводя его с помощью свободной энергии, положим $G = pV + \mathcal{F}(\theta, V, N)$. Тогда необходимое условие экстремума

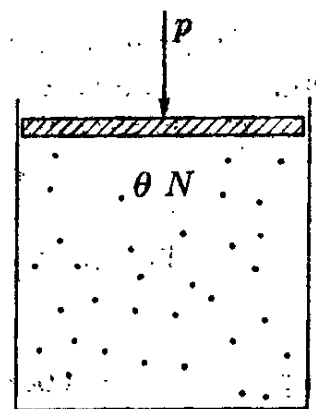


Рис. 41. Выделение системы типа газа, допускающее механическое (связанное с изменением ее объема) на нее воздействие

$$(\delta G)_{\theta p N} = \delta(pV + \mathcal{F}(\theta, V, N))_{\theta p N} = \left(p + \frac{\partial \mathcal{F}(\theta, V, N)}{\partial V} \right) (\delta V)_{\theta p N} = 0$$

дает знакомое соотношение типа 2) для производной свободной энергии по объему (см. § 5):

$$p = - \frac{\partial \mathcal{F}(\theta, V, N)}{\partial V},$$

которое в данном случае при заданном значении давления p уже является уравнением для равновесного значения объема системы $V = V(\theta, p, N)$. Таким образом, мы здесь автоматически получили, что связь параметров p, θ и v при наступлении равновесия $(\delta G)_{\theta p N} = 0$ определяется с помощью соотношения, выражающего уравнение состояния и известного нам по § 5 (заметим, что, начиная вариационное

исследование как бы «на пустом месте», мы должны относиться к этому уравнению как к полученному впервые в результате реализации необходимого условия экстремума, так как если бы оно закладывалось в эту процедуру заранее, то мы, зафиксировав величины θ , p , N , уже не смогли бы варьировать величину V). Условие устойчивости этого равновесного состояния

$$(\delta^2 G)_{\theta p N} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{F}(\theta, V, N)}{\partial V^2} (\delta V)_{\theta p N}^2 > 0,$$

в которое мы должны подставить результат $p = -\partial \mathcal{F}(\theta, V, N)/\partial V$, соответствующий условию равновесия $(\delta G)_{\theta p N} = 0$, ввиду положительности квадрата вариации объема приобретает вид

$$-\frac{\partial^2 \mathcal{F}(\theta, V, N)}{\partial V^2} = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\theta N} < 0.$$

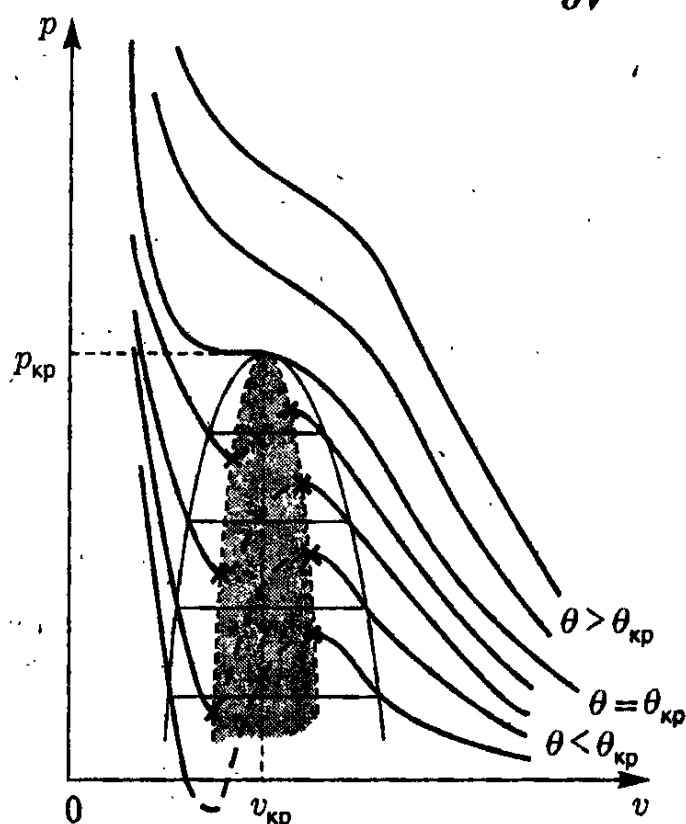


Рис. 42. Изотермы уравнений состояний ван-дер-ваальсова типа. В случае $\theta < \theta_{кр}$ на плоскости $p-v$ выделяется область нереализуемых состояний (пунктирные участки изотерм с $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\theta} > 0$), разделяющая все изотермы на два подсемейства

Это условие, совершенно естественное с точки зрения механической интерпретации (газ уподобляется упругой пружине), налагает определенные требования на уравнение состояния $p = p(\theta, v)$, структура которого в ряде исследований выбирается из общих соображений. Так, если изотермы, соответствующие уравнению *идеального газа* (авторов этого самого простого, но зато исторически самого первого уравнения состояния газа достаточно много: R. Boyle, 1661; E. Mariotte, 1676; J. Charles, 1787; J. Dalton, 1801; J. Gay-Lussac, 1802; B. Clapeyron, 1834; Д. И. Менделеев, 1874)

$$pv = \theta$$

удовлетворяют условию устойчивости всюду, то феноменологические *уравнения Ван-дер-Ваальса* (J. Van der Waals, 1873)

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = \theta,$$

Дитеричи (C. Dieterici, 1898)

$$p(v - b) = \theta \exp \left\{ -\frac{a}{\theta v^{\alpha}} \right\}, \quad \alpha \approx 1,27$$

и подобные им имеют на своих изотермах, соответствующих температурам ниже критической $\theta < \theta_{кр}$, участки, на которых полученное условие устойчивости не выполняется и которые поэтому никаким реальным равновесным состояниям газа даже приближенно соответствовать не могут (эти нереализуемые в принципе участки на рис. 42 обозначены пунктиром, как и участок, где $p < 0$). Таким образом, изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса и ему подобных, дополненные условием устойчивости описываемых ими состояний, ниже критической температуры распадаются на два подсемейства кривых, точки которых в принципе могут соответствовать устойчивым пространственно однородным состояниям системы. В крайних же точках этих изотерм, помеченных косыми крестиками на рис. 42, мы имеем $(\partial p / \partial V)_{\theta N} = 0$,

а на критической изотерме эти точки, сливаясь, образуют точку перегиба, так что исследование устойчивости этих состояний необходимо продолжить по известным правилам математического анализа.

Для этого запишем отклонение потенциала Гиббса от равновесного значения ΔG , которое согласно условию устойчивости должно быть больше нуля, с учетом более высоких степеней δV :

$$(\Delta G)_{\theta, p, N} = \left(p + \frac{\partial \mathcal{F}(\theta, V, N)}{\partial V} \right) \delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{F}(\theta, V, N)}{\partial V^2} (\delta V)^2 + \\ + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \mathcal{F}(\theta, V, N)}{\partial V^3} (\delta V)^3 + \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 \mathcal{F}(\theta, V, N)}{\partial V^4} (\delta V)^4 + \dots > 0,$$

что выполняется при любых δV только при обращении в нуль коэффициентов при нечетных и положительности коэффициентов при четных степенях δV . Поэтому, если в некоторой точке изотермы $p = p(\theta, V, N)$ производная $(\partial p / \partial V)_{\theta, N} = 0$, то соответствующее этой точке состояние системы будет термодинамически устойчивым лишь в том случае, если в этой точке

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{\theta, N} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right)_{\theta, N} < 0,$$

то есть если эта точка будет не только «экстремальной» $(\partial p / \partial V)_{\theta, N} = 0$, но также и точкой перегиба. Эти соотношения определяют условия существования и устойчивости критического состояния системы, определяемой уравнением состояния $p = p(\theta, V, N)$ (крайние точки, отмеченные на рис. 42 крестиками, в которых также $(\partial p / \partial V)_{\theta, N} = 0$, соответствуют неустойчивым состояниям).

Полученные выше требования, предъявляемые к уравнению состояния $p = p(\theta, v)$ условием термодинамической устойчивости, переносятся, естественно, на зависимость от объема и других параметров системы. Остановимся только на одном достаточно характерном примере: покажем, что для изотермического изменения термодинамически устойчивого состояния системы ее химический потенциал является неубывающей функцией плотности числа частиц $n = 1/v$. Действительно, так как удельный объем v по смыслу своему представляется положительной величиной, то, полагая химический потенциал выраженным в переменных θ и $n = 1/v$, т. е. $\mu = \mu(\theta, n)$, имеем при $d\theta = 0$

$$d\mu = v dp = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{\theta} dn,$$

откуда следует, что условие устойчивости $(\partial p / \partial n)_{\theta} > 0$ по отношению к химическому потенциалу приобретает вид

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{\theta} > 0.$$

В критической точке, когда на $p-v$ -диаграмме для изотермы $\theta = \theta_{кр}$ имеется точка перегиба (см. рис. 42), автоматически получаем

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{\theta = \theta_{кр}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial n^2} \right)_{\theta = \theta_{кр}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial n^3} \right)_{\theta = \theta_{кр}} > 0.$$

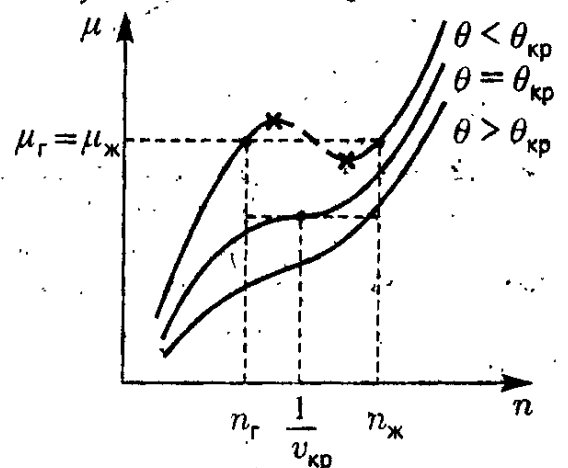


Рис. 43. Изотермы химического потенциала для термодинамической системы, образующей двухфазные состояния в области $\theta < \theta_{кр}$

Графики зависимости химического потенциала от плотности схематически представлены на рис. 43.

б) Устойчивость системы по отношению к тепловому воздействию на нее. Так как это воздействие связано с величиной $\delta Q_{\text{внешн}} = -\theta dS$, то естественно в качестве вариационного параметра рассматривать энтропию системы S . Следуя идеологии § 2, нам в данном случае необязательно оставлять поршень подвижным. Естественнее закрепить его и рассмотреть систему с фиксированными значениями параметров θ, V, a, N (возмущаемая внешним источником тепла система не производит работы, реализуется вариант (β) — минимум свободной энергии). Записывая свободную энергию в виде $\mathcal{F} = -\theta S + \mathcal{E}(S, V, N)$, получаем

$$(\delta \mathcal{F})_{\theta V N} = \delta(-\theta S + \mathcal{E}(S, V, N))_{\theta V N} = \left(-\theta + \frac{\partial \mathcal{E}(S, V, N)}{\partial S}\right) (\delta S)_{\theta V N} = 0,$$

т. е. условие равновесия $(\delta \mathcal{F})_{\theta V N} = 0$ снова дает соотношение типа (2) (см. § 5), но уже для внутренней энергии:

$$\theta = \frac{\partial \mathcal{E}(S, V, N)}{\partial S},$$

которое в данном случае является уравнением для равновесного значения энтропии $S = S(\theta, V, N)$. Положительность второй вариации свободной энергии

$$(\delta^2 \mathcal{F})_{\theta V N} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}(S, V, N)}{\partial S^2} (\delta S)_{\theta V N}^2 > 0$$

при выполнении условия равновесия $(\delta \mathcal{F})_{\theta V N} = 0$ дает

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}(S, V, N)}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial \theta}{\partial S}\right)_{V N} = \frac{\theta}{C_{V N}} > 0,$$

откуда следует, что в принятой нами в § 4 положительной шкале абсолютной температуры

$$C_{V N}(\theta, V, N) > 0.$$

Это и есть искомое условие устойчивости системы по отношению к нагреванию системы, налагающее естественное с физической точки зрения требование на калорическое уравнение состояния системы типа газа.

В варианте (δ) соответствующее исследование совершенно однотипно проведенному. Полагая $G = -\theta S + H(S, p, N)$, имеем

$$(\delta G)_{\theta p N} = \delta(-\theta S + H(S, p, N))_{\theta p N} = \left(-\theta + \frac{\partial H(S, p, N)}{\partial S}\right) (\delta S)_{\theta p N} = 0,$$

откуда как условие равновесия получаем формулу типа 2), но уже для энтальпии:

$$\theta = \frac{\partial H(S, p, N)}{\partial S} \implies S = S(\theta, p, N).$$

Далее, неравенство

$$(\delta^2 G)_{\theta p N} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 H(S, p, N)}{\partial S^2} (\delta S)_{\theta p N}^2 > 0$$

определяет при выполнении условия равновесия $(\delta G)_{\theta p N} = 0$ условие устойчивости системы под поршнем по отношению к нагреванию в виде, сходном с полученным

ранее:

$$\frac{\partial^2 H(S, p, N)}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial \theta}{\partial S} \right)_{pN} = \frac{\theta}{C_{pN}} > 0,$$

что при выборе $\theta > 0$ эквивалентно условию $C_{pN}(\theta, p, N) > 0$. Однако это условие все же слабее предыдущего. Действительно, учитывая, что $(\partial p / \partial V)_{\theta N} < 0$, имеем в силу соотношения для разности теплоемкостей (см. § 4, п. 2))

$$C_{pN} - C_{VN} = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{VN}^2 / \left(-\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\theta N} > 0,$$

и мы получаем, что

$$C_{pN} > C_{VN} > 0.$$

Это двойное неравенство включает в себя оба критерия устойчивости системы типа газа.

По отношению к уравнениям состояния $A = A(\theta, V, a, N)$ можно сформулировать аналогичные полученным выше требования, обеспечивающие устойчивость системы. Заменяя $p \rightarrow A$, $V \rightarrow a$ и опуская индексы VN , имеем сразу

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a} \right)_{\theta} < 0, \quad C_a > 0, \quad C_A - C_a = \theta \left(\frac{\partial A}{\partial \theta} \right)_a^2 / \left(-\frac{\partial A}{\partial a} \right)_{\theta} > 0.$$

Чтобы не создавалось впечатления, что все так просто и получается само собой, рассмотрим в качестве примера критерий термодинамической устойчивости магнетика. Дело здесь осложняется тем, что, как показано в задаче 12, выбор параметра a неоднозначен, в связи с чем бесконтрольное использование критерия $(\partial A / \partial a)_{\theta} < 0$ может привести к следующим противоречивым выводам:

полагая $a = M$, $A = -H$, получаем, используя уравнение состояния $M = \chi(\theta)H$, где χ — магнитная восприимчивость, в качестве критерия устойчивости

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_{\theta} = \frac{1}{\chi} > 0, \quad \text{или} \quad \chi(\theta) > 0,$$

т. е. только парамагнетики являются термодинамически устойчивыми системами, а диамагнетики прав на существование не имеют;

полагая $a = H$, $A = M$, имеем

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a} \right)_{\theta} = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{\theta} = \chi < 0,$$

т. е. все наоборот. Оба вывода с физической точки зрения, конечно, неверны и в своем сочетании могут потешить только любителей парадоксов.

Если же к проблеме термодинамической устойчивости подходить не формалистически, то необходимо вспомнить, что принципы максимума энтропии или минимума какого-либо потенциала, порождающие эти условия устойчивости, имеют место по отношению к реальным физическим системам, а не к объектам, из которых по каким-либо формальным соображениям что-то удалено, а что-то добавлено. В данном случае таким физическим объектом является единица объема магнетика, находящаяся в поле H (т. е. $a = B/4\pi$, $A = -H$), и термодинамическая устойчивость этого куска магнетика (включающего как сами магнитные моменты, так и поле, которое их организует и приводит к появлению намагничивания)

определяется условием

$$\left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_\theta = \mu(\theta) = 1 + 4\pi\chi(\theta) > 0, \quad \text{или} \quad \chi(\theta) > -\frac{1}{4\pi},$$

т. е. термодинамически устойчивыми являются и пара и диамагнетики, лишь бы реакция последних на поле H была бы слабее той, которая приводит к эффекту Мейсснера (вытеснению поля B из магнетика) $\chi = -1/4\pi$ (этот случай в связи с фазовым переходом в сверхпроводящее состояние рассмотрен в задаче 60).

Остановимся теперь на условии устойчивости единицы объема магнетика по отношению к его нагреванию. В соответствии с обязательным для решения этой проблемы выбором $a = \frac{B}{4\pi}$ имеем

$$C_B > 0, \quad C_H - C_B = \frac{\theta \left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_B^2}{\left(4\pi \frac{\partial H}{\partial B}\right)_\theta}.$$

Чтобы привести этот критерий к более наглядному виду, учтем, что согласно задаче 1

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_B = -\frac{\left(\frac{\partial B}{\partial \theta}\right)_H}{\left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_\theta},$$

что

$$\left(\frac{\partial B}{\partial \theta}\right)_H = \left(\frac{\partial}{\partial \theta}(H + 4\pi M)\right)_H = 4\pi \left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H$$

и что

$$\left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_\theta = 1 + 4\pi \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta = 1 + 4\pi\chi.$$

Тогда получим, во-первых, условие устойчивости

$$C_H > C_B > 0$$

как выражение полученного ранее условия $\chi > -\frac{1}{4\pi}$, и, во-вторых, формулу, позволяющую рассчитать разность $C_H - C_B$ с помощью уравнения состояния $M = M(\theta, H)$,

$$C_B = C_H - \frac{\theta \left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H^2}{\frac{1}{4\pi} + \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta} > 0.$$

Если теперь вспомнить, что выбор $a = H$, $A = M$ ($\delta W_H = M dH$) автоматически приводит к выражению

$$C_H - C_M = \frac{\theta \left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H^2}{\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta},$$

то мы получаем возможность исключить теплоемкость C_H из последнего неравенства и получить критерий устойчивости магнетика и по отношению к величине теплоемкости C_M

$$C_B = C_M + \frac{\theta \left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H^2}{\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta (1 + 4\pi \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta)} > 0.$$

Определяя диамагнетик как среду, характеризующую отрицательной величиной изотермической восприимчивости $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta < 0$, получаем калорическое выражение термодинамической устойчивости этой системы в виде

$$C_M > C_B > C_H > 0.$$

Для парамагнетика дело обстоит несколько сложнее, так как величина $C_B - C_M$ положительна, и знак положительности C_M этим неравенством не определяется.

К обсуждаемой проблеме можно подойти и с точки зрения общих физических соображений. Если диамагнитная реакция системы на включение поля H связана с изменением орбитального движения электронов в оболочках молекул в соответствии с правилом Ленца (в проводниках при $\chi = -\frac{1}{4\pi}$ эта реакция приводит к появлению поверхностного сверхпроводящего тока и эффекту Мейсснера), то парамагнетизм имеет совершенно иную природу: квазистатическое включение поля H приводит к преимущественной ориентации магнитных моментов атомов по полю, что и приводит к положительной величине намагниченности $M = \chi H$, $\chi > 0$. Это чисто динамическая реакция не зависит от того, подводится ли к системе тепло, чтобы поддержать начальный уровень температуры, или она изолирована, т. е. как изотермическая $\chi_\theta = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\theta$, так и адиабатическая $\chi_s = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_s$, восприимчивости с этой точки зрения должны быть хоть и разными, но положительными.

Если подойти к этому вопросу с термодинамической точки зрения, то используя аналогично с известным соотношением (см. п. а) и задачу 16) $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta$, имеем

$$\chi_s = \frac{C_M}{C_H} \chi_\theta,$$

что в сочетании с неравенством $C_H - C_M > 0$ приводит к формуле

$$\chi_\theta (C_H - C_M) = C_M (\chi_\theta - \chi_s) > 0.$$

Поэтому, если определить парамагнетик как систему, восприимчивости которой χ_θ и χ_s имеют одинаковый положительный знак, то $\chi_\theta > \chi_s$, $\frac{C_H}{C_M} > 1$, адиабаты на плоскости $H - M$ имеют, как изотермы, положительный наклон и круче изотерм, а калорическая форма условия термодинамической устойчивости парамагнетика имеет вид

$$C_H > C_V > C_M > 0.$$

Заметим, однако, что приведенные выше термодинамические соотношения не исключают возможности существования аномального парамагнетика, для которого χ_θ и χ_s имеют разные знаки (т. е. $\chi_s < 0$ при $\chi_\theta > 0$), изотермы и адиабаты наклонены в разные стороны («веером») и для которого теплоемкость $C_M < 0$. Пример феноменологического уравнения состояния $H = H(\theta, M)$, приводящего к подобной ситуации, рассмотрен в задаче 65.

б) Условия равновесия однофазной термодинамической системы во внешнем поле $U(\vec{r})$

Система уже не является пространственно однородной, поэтому процедура (δ) (система под поршнем) для ее рассмотрения не может быть использована вследствие невыполнения в системе закона Паскаля: давление $p \neq \text{const}$ и поэтому не может служить единым параметром, характеризующим все участки системы. В связи с этим целесообразно выбрать такой вариант рассмотрения, чтобы параметры конечного (т. е. равновесного) состояния системы не зависели бы от деталей этой пространственной неоднородности. Этому условию удовлетворяет вариант (β): система, заключенная в замкнутом сосуде, помещена в термостат (рис. 44), т. е. зафиксированы в качестве ее параметров величины θ , V , N .

Мы будем полагать, что поле $U(\vec{r})$ является статическим или очень медленно меняющимся по сравнению с временем установления в системе равновесного состояния и не имеющим сингулярностей, не допускающих существования локальных термодинамических характеристик в макроскопических бесконечно малых областях

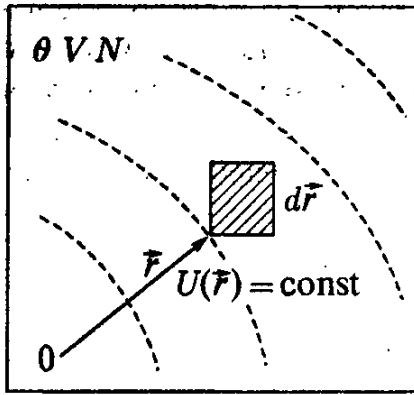


Рис. 44. К построению функционала свободной энергии пространственно неоднородной системы

где $v = v(\vec{r})$; потенциальная энергия частиц, находящихся в области $d\vec{r}$ в поле, потенциал которого в ней равен $U(\vec{r})$:

$$d\vec{r}\mathcal{E}_P = U(\vec{r}) d\vec{r}N = U(\vec{r}) \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r},$$

полная внутренняя энергия этого фрагмента системы

$$d\vec{r}\mathcal{E} = \varepsilon(\theta, v(\vec{r})) d\vec{r}N + d\vec{r}\mathcal{E}_P = [\varepsilon(\theta, v(\vec{r})) + U(\vec{r})] \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r},$$

где $\varepsilon(\theta, v(\vec{r}))$ — удельная энергия (включающая универсальное для всех \vec{r} начало ее отсчета ε_0) равновесной пространственно однородной системы, характеризующейся температурой θ и данной величиной $v(\vec{r})$, и, наконец, свободная энергия фрагмента $d\vec{r}$:

$$d\vec{r}\mathcal{F} = d\vec{r}\mathcal{E} - \theta d\vec{r}S = [\varepsilon(\theta, v(\vec{r})) - \theta s(\theta, v(\vec{r})) + U(\vec{r})] \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r}.$$

Учитывая, что $\varepsilon(\theta, v(\vec{r})) - \theta s(\theta, v(\vec{r})) = f(\theta, v(\vec{r}))$ представляет собой по построению локальное значение удельной свободной энергии, можем написать последнее выражение в виде

$$d\vec{r}\mathcal{F} = [f(\theta, v(\vec{r})) + U(\vec{r})] \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r}.$$

Определяя в соответствии с принципом аддитивности (см. § 4, п. в) обсуждения II-2 начала) свободную энергию и число частиц для всей системы, запишем условие ее равновесия и устойчивости (минимум свободной энергии при фиксации величин θ, V, N) в виде вариационной задачи с неподвижными границами (область V фиксирована) и дополнительным условием, обеспечивающим фиксацию N :

$$\begin{cases} \mathcal{F} = \int_{(V)} [f(\theta, v(\vec{r})) + U(\vec{r})] \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r} = \min, \\ N = \int_{(V)} \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r}, \end{cases}$$

в которой распределение плотности числа частиц $n(\vec{r})$ (или удельного объема $v(\vec{r})$) является варьируемой функцией. По существу, это — функциональное уравнение для

этого распределения, которое выбирается условием минимума свободной энергии наилучшим образом. Чтобы свести эту вариационную задачу на условный экстремум к задаче на безусловный, введем множитель Эйлера (или Лагранжа: математики не знают сами, как лучше и вернее) μ_0 (не зависящий от \vec{r}) и в соответствии с общими правилами вариационного исчисления сформулируем эквивалентную задачу на безусловный экстремум:

$$\widetilde{\mathcal{F}} = \mathcal{F} - \mu_0 \left(\int_{(V)} \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r} - N \right) = \min,$$

в которой к варьируемой функции $v(\vec{r})$ добавится еще и вариационный параметр μ_0 . Приравняем нулю первую вариацию этого функционала по $v(\vec{r})$, зафиксировав значения θ , V , N :

$$\begin{aligned} (\delta \widetilde{\mathcal{F}})_{\theta V N} &= \int_{(V)} d\vec{r} \left[\frac{\partial f(\theta, v(\vec{r}))}{\partial v(\vec{r})} \frac{1}{v(\vec{r})} \delta v(\vec{r}) - \frac{1}{v^2(\vec{r})} [f(\theta, v(\vec{r})) + U(\vec{r})] \delta v(\vec{r}) + \mu_0 \frac{1}{v^2(\vec{r})} \delta v(\vec{r}) \right] = \\ &= \int_{(V)} d\vec{r} \left(-\frac{1}{v^2(\vec{r})} \right) \delta v(\vec{r}) \left\{ f(\theta, v(\vec{r})) - v(\vec{r}) \frac{\partial f(\theta, v(\vec{r}))}{\partial v(\vec{r})} + U(\vec{r}) - \mu_0 \right\} = 0. \end{aligned}$$

Обратим внимание на выражение, стоящее под знаком интеграла в фигурных скобках:

$$-\frac{\partial f(\theta, v(\vec{r}))}{\partial v(\vec{r})} = p(\theta, v(\vec{r})),$$

это давление газа в окрестности точки \vec{r} , т. е. локальное значение давления в системе,

$$f(\theta, v(\vec{r})) + p(\theta, v(\vec{r}))v(\vec{r}) = \mu(\theta, v(\vec{r}))$$

— локальный химический потенциал. Таким образом, приравнявая нулю вариационную производную функционала $\widetilde{\mathcal{F}}$ по удельному объему $v(\vec{r})$ в точке \vec{r} :

$$\left(\frac{\delta \widetilde{\mathcal{F}}}{\delta v(\vec{r})} \right)_{\theta V N} = 0,$$

получаем из равенства нулю фигурных скобок ($1/v^2(\vec{r}) \neq 0$)

$$\mu(\theta, v(\vec{r})) + U(\vec{r}) = \mu_0 = \text{const.}$$

Это соотношение и выражает искомое условие равновесия системы типа газа во внешнем поле $U(\vec{r})$. Решая его относительно функции $v(\vec{r})$, можно в принципе получить обобщенное барометрическое распределение для плотности числа частиц

$$n(\theta, v(\vec{r})) = \frac{1}{v(\vec{r})} = n(\theta, \vec{r}; \mu_0),$$

которое будет зависеть еще от величины множителя Эйлера μ_0 . Определяя его из оставшегося условия

$$\left(\frac{\partial \widetilde{\mathcal{F}}}{\partial \mu_0} \right)_{\theta V N} = 0,$$

мы получим, естественно, нормировочное условие

$$N = \int_{(V)} \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r} = \int_{(V)} n(\theta, \vec{r}; \mu_0) d\vec{r},$$

подставив в которое барометрическое решение для плотности, взяв интеграл и решив получившееся уравнение относительно множителя Эйлера $\mu_0 = \mu_0(\theta, N/V)$, мы получим возможность исключить этот параметр и получить окончательно

$$n = n\left(\theta, \vec{r}; \mu_0\left(\theta, \frac{N}{V}\right)\right) = n\left(\theta, \frac{N}{V}, \vec{r}\right).$$

Итак, для того чтобы исследовать на термодинамическом уровне систему, пространственная неоднородность которой связана с наличием внешнего статического (или квазистатически меняющегося) поля, необходимо:

а) задать уравнения состояния пространственно однородной системы

$$p = p(\theta, v), \quad c_{VN} = c_{VN}(\theta, v),$$

с помощью которых рассчитать по программам § 4 (см. пп. а) — в)) удельные величины $\varepsilon(\theta, v)$, $s(\theta, v)$, $f(\theta, v)$ и химический потенциал $\mu(\theta, v)$ (т. е. решить стандартную задачу о пространственно однородной термодинамической системе);

б) задать внешнее поле $U(\vec{r})$ и решить, используя уже известную форму для $\mu(\theta, v)$, уравнение $\mu + U = \mu_0$ относительно $v(\vec{r})$ и получить нормированное обобщенное барометрическое распределение для плотности $n(\theta, N/V, \vec{r})$. Подстановка этого решения в выражения для удельных величин $\varepsilon(\theta, v)$, $s(\theta, v)$ и т. д. и исходные уравнения состояния определяют локальные значения всех этих величин для случая равновесной пространственно неоднородной системы;

в) расчет термодинамических характеристик макроскопических систем или частей таких систем можно произвести с помощью формул для числа частиц $d\vec{r}N$ в дифференциально малой области $d\vec{r}$, энтропии этой области $d\vec{r}S$, внутренней энергии $d\vec{r}\mathcal{E}$, свободной энергии $d\vec{r}\mathcal{F}$ и т. д. Например, для некоторой зафиксированной подобласти системы, занимающей объем V_1 , будем иметь

$$\mathcal{E}_1 = \int_{(V_1)} \varepsilon\left(\theta, v\left(\vec{r}, \theta, \frac{V}{N}\right)\right) \frac{1}{v(\vec{r}, \theta, V/N)} d\vec{r} = \mathcal{E}_1\left(\theta, \frac{V}{N}, V_1\right),$$

$$S_1 = \int_{(V_1)} s\left(\theta, v\left(\vec{r}, \theta, \frac{V}{N}\right)\right) \frac{1}{v(\vec{r}, \theta, V/N)} d\vec{r} = S_1\left(\theta, \frac{V}{N}, V_1\right)$$

и т. д.

Прежде чем перейти к рассмотрению простого примера реализации этой программы, продолжим исследование функционала \mathcal{F} с целью выяснить условия устойчивости рассматриваемой системы. Рассчитывая вторую вариацию его по распределению $v(\vec{r})$ при условии равенства нулю первой вариации $(\delta\mathcal{F})_{\theta VN} = 0$ (т. е. при условии, когда выражение, стоящее в фигурных скобках, обращается в нуль), имеем

$$\delta^2 \mathcal{F}|_{(\delta\mathcal{F})_{\theta VN}=0} = \int_{(V)} d\vec{r} \left[\{...\} \delta\left(-\frac{\delta v}{v^2}\right) - \frac{\delta v}{v^2} \left(\frac{\partial f}{\partial v} - \frac{\partial f}{\partial v} - v \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right) \delta v \right] \Big|_{\{...\}=0} =$$

$$= \int_{(V)} d\vec{r} \frac{(\delta v(\vec{r}))^2}{v(\vec{r})} \frac{\partial^2 f(\theta, v(\vec{r}))}{\partial v(\vec{r})^2} > 0,$$

откуда вследствие $(\delta v)^2 \geq 0$ и положительности удельного объема $v(\vec{r}) > 0$ следует знакомое уже по п. а) настоящего параграфа условие устойчивости системы

по отношению к вариациям плотности числа частиц:

$$-\frac{\partial^2 f(\theta, v(\vec{r}))}{\partial v(\vec{r})^2} = \frac{\partial p(\theta, v(\vec{r}))}{\partial v(\vec{r})} < 0,$$

которое должно теперь выполняться в окрестности любой точки \vec{r} внутри нашей системы.

Рассмотрим теперь конкретный пример термодинамического расчета пространственно неоднородной системы, выбрав самые простые варианты как для рассматриваемой системы, так и для внешнего поля. В качестве термодинамической системы выберем идеальный газ, характеризуемый известными уравнениями состояния

$$pv = \theta, \quad c_V = \text{const.}$$

Решение систем уравнений для удельной внутренней энергии:

$$\begin{cases} \frac{\partial \varepsilon(\theta, v)}{\partial \theta} = c_V, \\ \frac{\partial \varepsilon(\theta, v)}{\partial v} = \theta \frac{\partial p(\theta, v)}{\partial \theta} - p(\theta, v) = \frac{\theta}{v} - p = 0 \end{cases}$$

и для удельной энтропии:

$$\begin{cases} \frac{\partial s(\theta, v)}{\partial \theta} = \frac{c_V}{\theta}, \\ \frac{\partial s(\theta, v)}{\partial v} = \frac{\partial p(\theta, v)}{\partial \theta} = \frac{1}{v} \end{cases}$$

дает сразу

$$\varepsilon(\theta, v) = c_V \theta + \varepsilon_0, \quad s(\theta, v) = \ln v + c_V \ln \theta + s_0,$$

откуда для химического потенциала (нас интересует только его зависимость от удельного объема v) получаем

$$\mu(\theta, v) = \varepsilon(\theta, v) - \theta s(\theta, v) + p(\theta, v)v = -\theta \ln v + \varphi(\theta).$$

В качестве внешнего поля $U(\vec{r})$ тоже возьмем самый простой случай — однородное поле, направленное по оси цилиндра (рис. 45):

$$U(\vec{r}) = U(z) = mgz,$$

где m — масса частицы газа (вдоль направлений x и y система однородна). Введем локальную плотность $n(z) = 1/v(z)$ и запишем условие равновесия системы в этом поле

$$\mu(\theta, v(z)) + U(z) = \theta \ln n(z) - \varphi(\theta) + mgz = \mu_0 = \text{const.}$$

Из этого чисто термодинамического соотношения сразу следует известное *барометрическое распределение*, впервые написанное еще Пьером Лапласом (P. Laplace, 1821):

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/\theta},$$

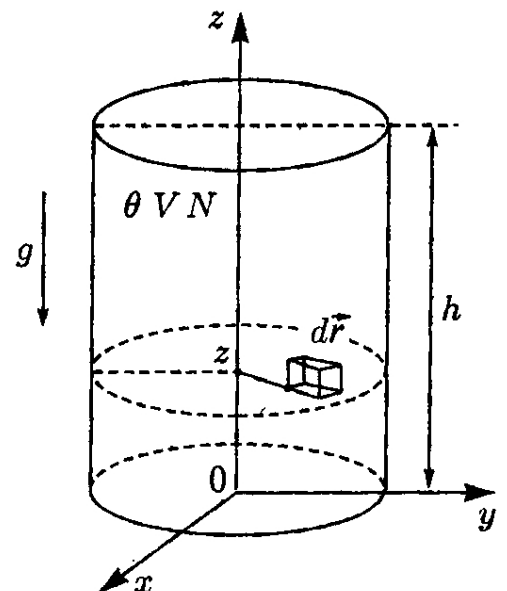


Рис. 45. К выводу барометрического распределения для идеального газа в поле силы тяжести

где n_0 , вобравшее в себя μ_0 и всю оставшуюся зависимость от θ , имеет смысл плотности числа частиц газа на дне цилиндра. Определяя эту величину из условия нормировки, получим

$$\int_{(V)} n_0 e^{-mgz/\theta} dx dy dz = N \implies n_0 = \frac{N}{V} \frac{mgh/\theta}{1 - e^{-mgh/\theta}}.$$

Выполнение оставшихся пунктов программы предоставляется читателю.

Примечательным в этом примере является то, что, заменив mgz на любую функцию $U(\vec{r})$, мы получим сразу же известное *распределение Больцмана* (L. Boltzmann, 1866)

$$n(\vec{r}) = n(0) e^{-U(\vec{r})/\theta}$$

(ради наглядности мы выбрали начало отсчета потенциальной энергии так, чтобы $U(0) = 0$), причем не из каких-либо микроскопических соображений, а на основе метода одной лишь макроскопической термодинамики.

Подводя итог предпринятого в настоящем пункте рассмотрения, можно сделать немаловажный общий вывод: расчет пространственно неоднородного распределения плотности числа частиц (а также и других термодинамических характеристик) в термодинамической системе, помещенной во внешнее потенциальное квазистатическое поле, можно произвести методами одной лишь макроскопической термодинамики. Поэтому во многих термодинамических исследованиях (см., например, следующие пункты этого параграфа) и особенно в микроскопической теории, наполненной своими трудностями (гораздо более существенными, чем учет поля $U(\vec{r})$), мы будем в основном рассматривать с целью получения их равновесных характеристик пространственно однородные системы.

Заметим еще, что в полном соответствии с проведенным выше рассмотрением включение внешнего поля α не всегда приводит к возникновению пространственного неоднородного распределения плотности частиц $n(\vec{r})$. И дело здесь не только в потенциальности или непотенциальности этого поля. Например, если система состоит из в целом электрически нейтральных диполей (электрических или магнитных), то включение однородных статических полей, потенциального \vec{E} и непотенциального \vec{H} , с формальной точки зрения приводит к одинаковому эффекту: в системе, остающейся пространственно однородной, возникает однородная поляризация $P = \alpha E$ или соответственно намагниченность $M = \chi H$. В системе же, состоящей из заряженных частиц, поле $\vec{E} = -\text{grad } U$ приводит к пространственному перераспределению положительных и отрицательных частиц системы (см., например, том 2, гл. 3, § 1, п. д-1)), а поле \vec{H} — только к возникновению орбитального движения этих частиц в плоскости, перпендикулярной вектору \vec{H} , и соответствующей диамагнитной реакции системы (см. задачи к тому 2, гл. 2, § 3).

в) Общие условия равновесия фаз в термодинамических системах

Рассмотрим сначала однокомпонентную систему, находящуюся при заданных термодинамических условиях в двухфазном состоянии. Считая эти фазы пространственно разделенными, мы в соответствии с выводами предыдущего пункта будем считать каждую из них пространственно однородной и термодинамически устойчивой подсистемой, характеризуемой общим значением температуры и давления (условие термодинамического равновесия системы в целом — отсутствие тепловых потоков и механических перемещений между отдельными частями системы). В связи с этим нам остается исследовать условие равновесия такой двухфазной

системы только по отношению к изменению количеств вещества, образующих ту или иную фазу (случай пространственно неоднородной двухфазной системы рассмотрен в задаче 52).

Как и в п. а), положим все параметры $a = 0$ и рассмотрим, исключительно из соображений наглядности, систему типа газ—жидкость, поместив ее в тот же цилиндр под поршнем (вариационная процедура (δ)), зафиксировав температуру θ , всюду одинаковое давление p и общее число частиц N (рис. 46). Тогда условие равновесия (минимум потенциала Гиббса двухфазной системы) представится в виде простейшей вариационной задачи с условием, связывающим изменения количества частиц в каждой из фаз:

$$\begin{cases} (\delta G)_{\theta p N} = \delta(\mu_1(\theta, p)N_1 + \mu_2(\theta, p)N_2) = 0, \\ \delta N = \delta(N_1 + N_2) = 0. \end{cases}$$

Так как из второй строчки следует $\delta N_2 = -\delta N_1$, то, исключая из первой вариацию δN_2 и приравняв коэффициент при δN_1 нулю, получаем в качестве общего критерия равновесия двухфазной системы условие равенства их химических потенциалов

$$\mu_1(\theta, p) = \mu_2(\theta, p).$$

Если аналитические выражения для химических потенциалов первой и второй фаз известны, то, решая это уравнение относительно давления (или температуры θ), получим на p — θ -плоскости кривую сосуществования этих фаз

$$p = p(\theta),$$

которую обычно называют *кривой* (или *диаграммой*) *фазового равновесия*. Далее, если выражения для $\mu_1(\theta, p)$ и $\mu_2(\theta, p)$ заданы, то в силу $d\mu = -s d\theta + v dp$ нам известны удельные объемы чистых фаз $v_1 = \partial\mu_1(\theta, p)/\partial p$ и $v_2 = \partial\mu_2(\theta, p)/\partial p$, как функции θ и p , т. е. нам известны уравнения состояния для каждой из фаз как пространственно однородных систем:

$$p = p(\theta, v_1) \quad \text{и} \quad p = p(\theta, v_2).$$

Поэтому в p — v -плоскости (или θ — v -плоскости) мы получим из кривой фазового равновесия после исключения θ (или p) не одну, а две линии:

$$p = p(v_1) \quad \text{и} \quad p = p(v_2) \quad (\text{или} \quad \theta = \theta(v_1) \quad \text{и} \quad \theta = \theta(v_2)),$$

соответствующие границам двухфазного состояния со стороны чистой фазы 1 и чистой фазы 2 (если имеются еще параметры $a \neq 0$, то не исключено, что удельные объемы фаз одинаковы $v_1 = v_2$, и фазы различаются уже по какому-либо другому параметру, а не по плотности).

Рассмотрим более общий случай фазового равновесия. Пусть система n -фазна и включает k химически нереагирующих компонент. Выберем какую-либо компоненту i и запишем условие попарного равновесия возможных для нее n фазовых состояний как равенство соответствующих химических потенциалов

$$\mu_1^{(i)} = \mu_2^{(i)} = \dots = \mu_n^{(i)}.$$

Это $(n - 1)$ уравнений. Учитывая, что $i = 1, 2, \dots, k$, мы получим, что условия термодинамического равновесия включают $k(n - 1)$ уравнений. Термодинамическое же состояние рассматриваемой системы фиксируется переменными θ , p и $(k - 1)$ относительными концентрациями компонент в каждой из n фаз, т. е. $2 + n(k - 1)$

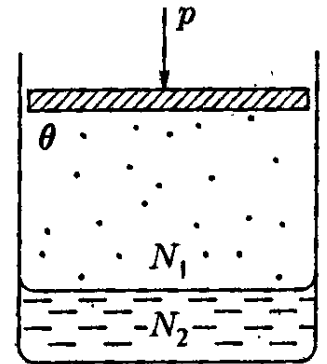


Рис. 46. Равновесие двухфазной однокомпонентной системы в условиях (δ)

параметрами. Вычтем из этого числа переменных число связей, накладываемых $k(n-1)$ уравнениями равновесия. Тогда получим, что при реализации n -фазного состояния в k -компонентной системе остается $f = 2 + n(k-1) - k(n-1)$ независимых параметров или, как говорят, степеней свободы. Равенство

$$f = 2 + k - n$$

называют *правилом фаз Гиббса* (J. W. Gibbs, 1875).

Если система однокомпонентна ($k = 1$), то двухфазные состояния ($n = 2$) газ—жидкость, газ—твердая фаза и жидкость—твердая фаза имеют одну степень свободы ($f = 1$) — это линия в p — θ -координатах (рис. 47). Трехфазные состояния ($n = 3$) в этом случае не имеют степени свободы ($f = 0$) — это так называемая *тройная точка* на p — θ -диаграмме. Как реально выглядят области сосуществования фаз, мы рассмотрим более конкретно в следующем пункте. Если система не однокомпонентна, то картина усложняется.

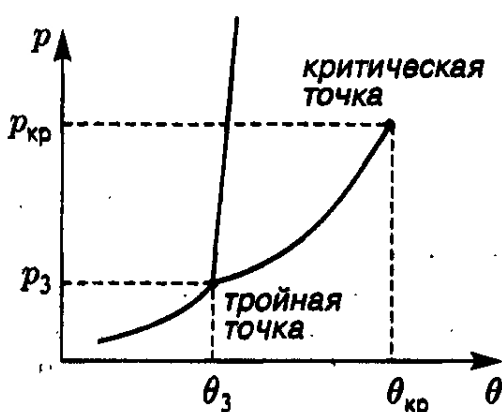


Рис. 47. Простейшая диаграмма фазового равновесия для однокомпонентной системы

Если система не однокомпонентна, то картина усложняется. К примеру, если $k = 2$, то для двухфазного ($n = 2$) состояния такой бинарной системы число степеней свободы $f = 2$, т. е. на p — θ -диаграмме мы будем иметь не кривую фазового равновесия (для которой было $f = 1$), а область в виде полосы, внутренним точкам которой отвечают разные значения относительной концентрации компонент, а ее края представляют фазовые диаграммы для каждой из чистых компонент. Заметим еще, что для двухкомпонентной системы случай $f = 1$ соответствует кривой сосуществования трех фаз ($n = 3$), а $f = 0$ — четверной точке сосуществования четырех ее фаз.

г) Фазовые переходы 1-го рода

Как правило, готовыми выражениями для химических потенциалов $\mu_1(\theta, p)$ и $\mu_2(\theta, p)$ мы не располагаем, и они, к сожалению, непосредственно не измеряются, а рассчитываются по схеме, рассмотренной в § 4. График же фазовой кривой $p = p(\theta)$ снимается экспериментально, и его удастся связать с такими измеряемыми же величинами, которые определяются с помощью частных производных химического потенциала. Если первые частные производные

$$\frac{\partial \mu(\theta, p)}{\partial \theta} = -s(\theta, p), \quad \frac{\partial \mu(\theta, p)}{\partial p} = v(\theta, p)$$

имеют для разных фаз в точках $\mu_1(\theta, p) = \mu_2(\theta, p)$ разные значения, то такой фазовый переход называется фазовым переходом 1-го рода. Для него характерны отличная от нуля скрытая теплота фазового перехода $1 \rightarrow 2$, удельная (т. е. в расчете на одну частицу системы) величина которой выражается через скачок удельной энтропии (скачок первой производной химического потенциала по θ):

$$q_{12} = \theta \Delta s(\theta, p) = \theta (s_2(\theta, p) - s_1(\theta, p)) = \theta \left(\frac{\partial \mu_1(\theta, p)}{\partial \theta} - \frac{\partial \mu_2(\theta, p)}{\partial \theta} \right) = -q_{21} \neq 0,$$

и скачок удельных объемов (обратных величин плотностей числа частиц), т. е. скачок первой производной химического потенциала по p :

$$\Delta v = v_2(\theta, p) - v_1(\theta, p) = \frac{\partial \mu_2(\theta, p)}{\partial p} - \frac{\partial \mu_1(\theta, p)}{\partial p} \neq 0.$$

Физических примеров таких фазовых переходов огромное количество: это все процессы кипения или испарения жидкости, возгонки твердого тела, плавления твердого тела, перехода одной кристаллической модификации в другую и т. д.

Рассмотрим теперь на кривой фазового равновесия $\mu_1(\theta, p) = \mu_2(\theta, p)$ две близкие точки, параметры которых отличаются на бесконечно малые величины dp и $d\theta$. Так как вдоль этой кривой химические потенциалы фаз совпадают, то будут совпадать и их дифференциально малые изменения, т. е. $d\mu_1(\theta, p) = d\mu_2(\theta, p)$, или

$$-s_1(\theta, p) d\theta + v_1(\theta, p) dp = -s_2(\theta, p) d\theta + v_2(\theta, p) dp,$$

откуда сразу следует дифференциальное уравнение кривой фазового равновесия

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{s_2(\theta, p) - s_1(\theta, p)}{v_2(\theta, p) - v_1(\theta, p)} = \frac{q_{12}}{\theta(v_2 - v_1)},$$

выражающее производную $dp/d\theta$ через измеряемые величины q_{12} , v_1 и v_2 (если они измерены в достаточно широком интервале θ , то это уравнение можно численно проинтегрировать, получив кривую $p = p(\theta)$ как бы без знания величин химических потенциалов μ_1 и μ_2). Это уравнение называется *уравнением Клапейрона—Клаузиуса* (B. Clapeyron, 1834; R. Clausius, 1851). Его решение схематично изображено на рис. 47. Заметим, что на трехмерной диаграмме состояний системы в пространстве $p-V-\theta$ (рис. 48) области двухфазных состояний представляют собой цилиндрические поверхности с образующими, параллельными оси V . Именно они, проектируясь на плоскость $p-\theta$, и дают график кривой фазового равновесия

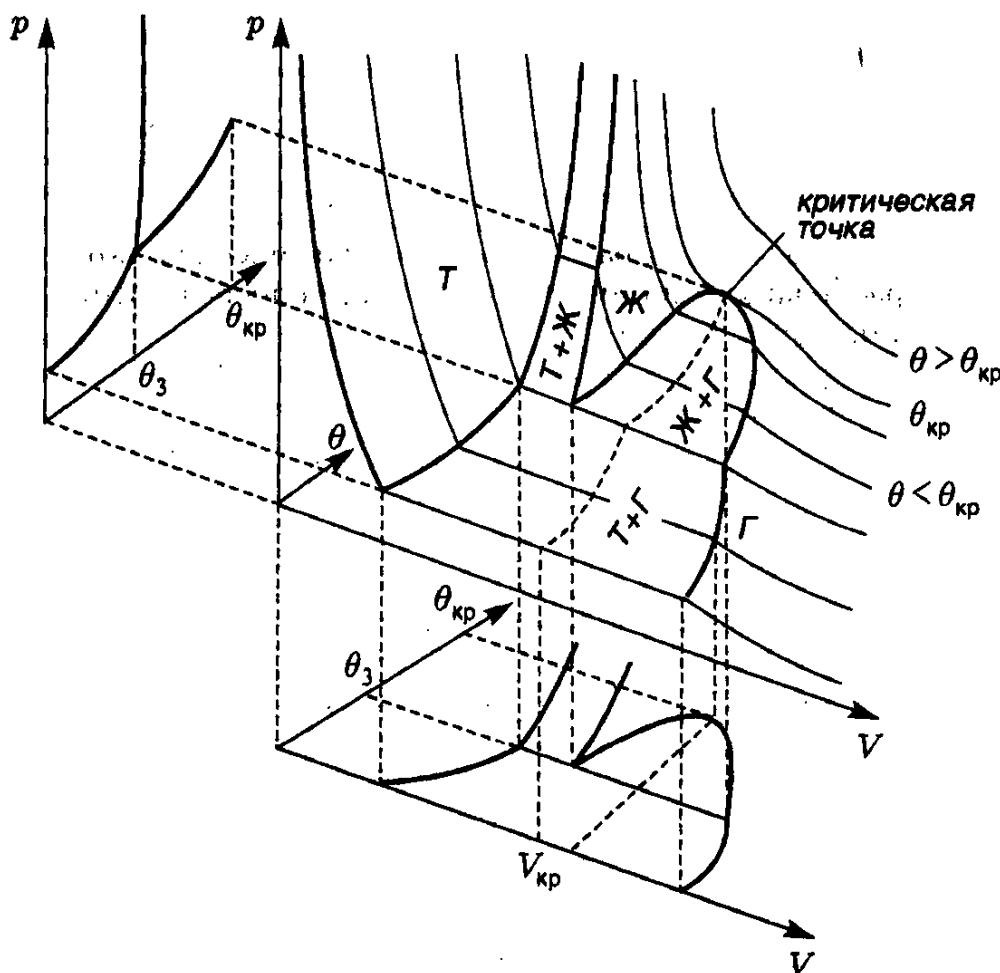


Рис. 48. Трехмерная диаграмма состояний однокомпонентной системы и ее проекции на $p-\theta$ - и $\theta-V$ -плоскости (буквами Т, Ж и Г обозначены соответственно области твердой, жидкой и газообразной фаз)

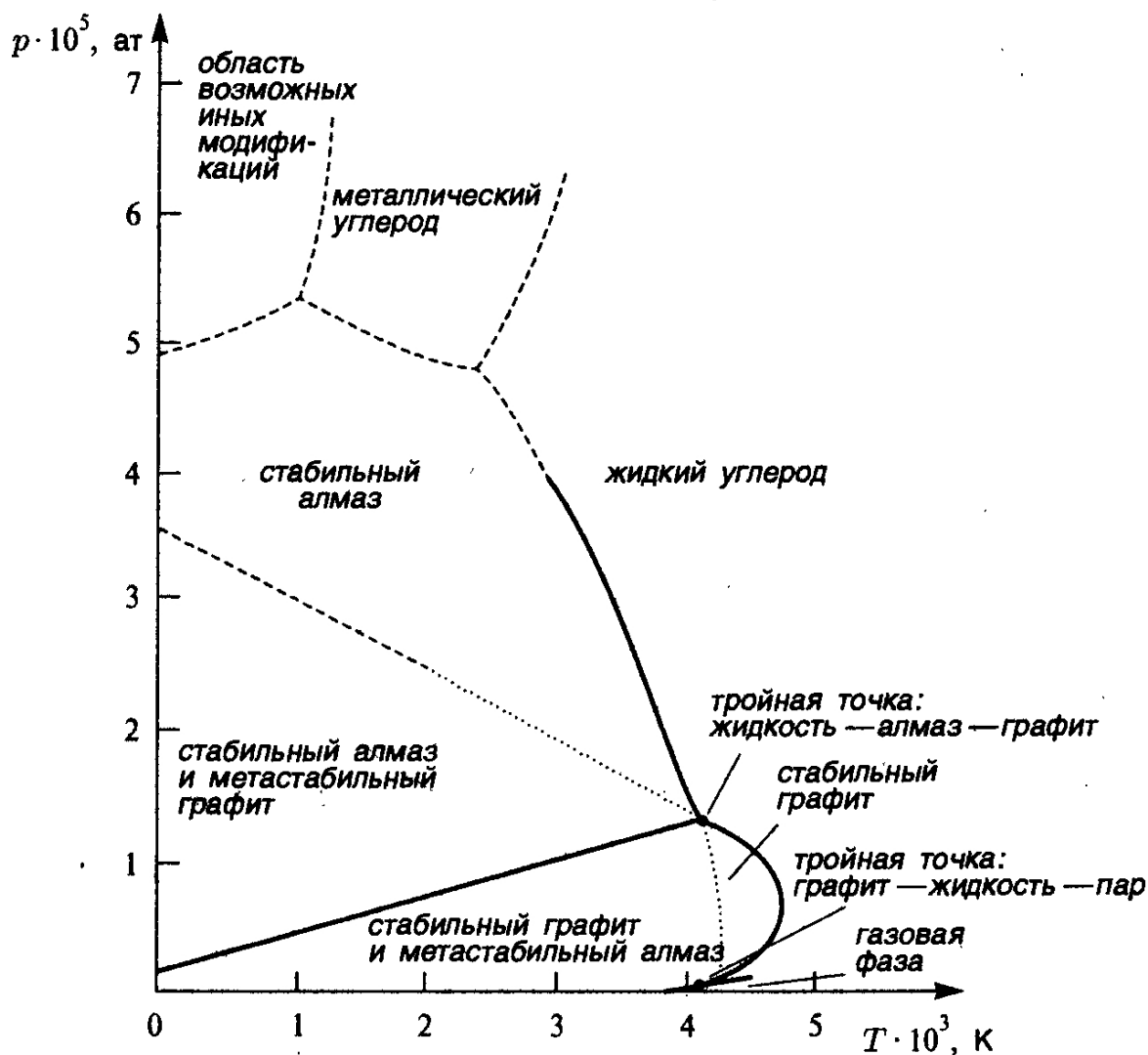


Рис. 49. Фазовая диаграмма углерода. Сплошные линии соответствуют условиям $\mu_i(\theta, p) = \mu_j(\theta, p)$, прерывистые — предполагаемым границам между фазами. Пунктиром выделены области существования метастабильных состояний графита и алмаза в областях устойчивых модификаций алмаза и графита

$p = p(\theta)$. Каждая точка этого графика представляет, таким образом, совокупность равновесных двухфазных состояний, отличающихся относительными количествами 1-й и 2-й фаз, $0 \leq N_1/N \leq 1$. Тройной точке (θ_3, p_3) на объемной диаграмме состояний соответствует линия, точкам которой соответствуют различные относительные количества уже трех сосуществующих фаз.

Фазовые диаграммы реальных веществ, конечно, много сложнее, чем изображенная на рис. 47 модельная диаграмма: сказываются и используемые на практике заметно укрупненные масштабы величин θ и p , и значительное число модификаций фазовых состояний. Так, например, на рис. 49 представлен общий вид (к сожалению, не во всех деталях установленный в «трудных» областях) фазовой диаграммы углерода, представляющей особый интерес в основном для специалистов, пытающихся в лабораторных условиях вырастить из простого графита драгоценные кристаллы алмазов. В качестве второго, тоже весьма экзотического примера на рис. 50 сделана попытка изобразить диаграмму состояний обычной воды. В принятом на основном рисунке масштабе участок лед—пар слился с осью абсцисс, тройная точка оказалась на ней же. Поэтому область $t = 0^\circ \text{С}$ вынесена отдельно в укрупненном масштабе. То же сделано и с областью вблизи $t = 100^\circ \text{С}$ (область кипения воды в бытовых условиях). Чтобы привести диаграмму состояний льда на внутреннем рисунке, пришлось использовать для давления масштаб в тысячах атмосфер.

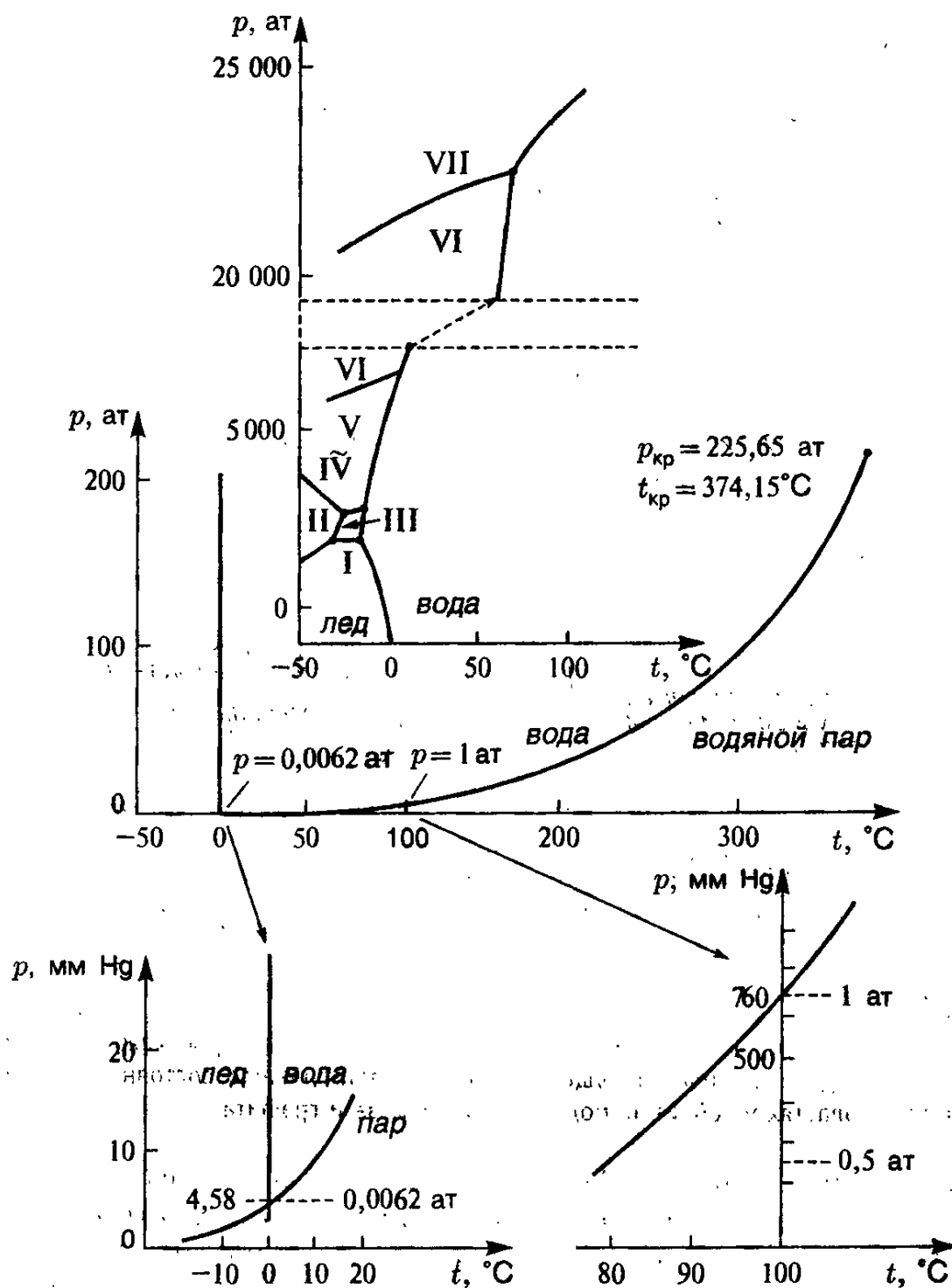


Рис. 50. Фазовая диаграмма воды и различных модификаций льда

Модификации I (обычный лед), II, III, V и VI (другие кристаллические структуры) являются устойчивыми, модификация IV существует в той же области, что и V, но она неустойчива и переходит в более плотную фазу V. Выше 20 000 ат существует еще лед VII, и, чтобы уместить область его существования на данной диаграмме, пришлось вырезать значительную часть ее участка в диапазоне от 5 000 до 20 000 ат. Не обсуждая более экзотических ситуаций при тысячах атмосфер, обратим внимание на отрицательный наклон кривой фазового равновесия лед—вода в области $t \sim 0^\circ \text{C}$. Эта известная аномалия, связанная с тем, что плотность льда меньше плотности воды, может быть численно оценена: заимствуя из таблиц величину скачка удельного объема $v_{\text{вода}} - v_{\text{лед}} = -0,091 \text{ см}^3/\text{г}$, полагая $q = 80 \text{ кал/г}$ и учитывая, что $1 \text{ кал} = 41,3 \text{ ат} \cdot \text{см}^3$, получим согласно уравнению Клапейрона—Клаузиуса в технических единицах $\Delta p / \Delta \theta \approx -134 \text{ ат/град}$ (т. е. чтобы понизить температуру таяния льда только на один градус Цельсия, его надо сжать до 134 ат).

д) Правило Максвелла

Как уже упоминалось в п. а), ряд модельных уравнений состояния $p = p(\theta, v)$ имеет ван-дер-ваальсов вид изотерм (см. рис. 42), такой, что при $\theta < \theta_{кр}$ на $p - V$ -плоскости возникает нефизическая область, в которой $(\partial p / \partial v)_\theta > 0$ и которая разделяет эти изотермы на два подсемейства. Изотермы же двухфазной системы, изображенные на рис. 48 как изотермические сечения поверхности термодинамических состояний, во-первых, непрерывны, а во-вторых, их участки, соответствующие двухфазным состояниям, образуют в диапазоне $v_{ж} \leq v \leq v_{г}$ семейство горизонтальных прямых, соответствующих уровню давления насыщенного пара над жидкостью $p_n = p(\theta)$. Несмотря на то, что феноменологическое уравнение для давления $p = p(\theta, v)$, являясь гладкой функцией θ и v , описывает изначально как бы однофазное состояние системы, мы, пытаясь сохранить это простое модельное уравнение состояния, качественно передающее некоторые особенности реальных газов, также и в области $\theta < \theta_{кр}$ и повысить его «рейтинг» до уровня уравнения, описывающего единой формулой как жидкое, так и газообразное состояния системы, должны, во-первых, исключить из него нефизическую область, в которой $(\partial p / \partial v)_\theta > 0$, и, во-вторых, дополнить это уравнение обоснованной с термодинамической точки зрения процедурой построения упомянутых выше горизонтальных участков изотерм, описывающих двухфазные (насыщенный пар над жидкостью) равновесные состояния системы.

Рассматривая одну из изотерм $\theta < \theta_{кр}$, изображенную на рис. 51, замечаем, что имеется целый диапазон Δp давлений, которым соответствуют два значения удельного объема. Сопоставим меньшему из этих значений удельный объем жидкой фазы $v_{ж}(\theta, p)$, большему — удельный объем газообразной фазы $v_{г}(\theta, p)$ и определим те значения p (из интервала Δp), которые при данном значении θ соответствуют давлению насыщенного пара $p_n = p(\theta)$, определяемому полученным (в п. в) условием равновесия газ—жидкость:

$$\mu_{ж}(\theta, p) = \mu_{г}(\theta, p).$$

Рис. 51. К построению изотерм

двухфазного состояния для уравнения типа Ван-дер-Ваальса

В этом построении мы будем полагать, что ввиду заданности уравнения $p = p(\theta, v)$ (теплоемкость c_{VH} тоже считается заданной) все термодинамические характеристики по программе § 4 нами рассчитаны для всех значений аргументов, включая и те, которые, описываясь уравнением $p = p(\theta, v)$, лежат в нефизической области. В частности, мы как бы располагаем вдоль рассматриваемой в интервале $v_{ж} < v < v_{г}$ «горбатой» изотермы всеми термодинамическими характеристиками, включая и химический потенциал $\mu(\theta, p)$. На левой термодинамически устойчивой полуветви этой изотермы, которую мы будем интерпретировать как изотерму «жидкой» фазы, $\mu(\theta, v_{ж}(\theta, p)) = \mu_{ж}(\theta, p)$, а на правой (изотерма «газообразной» фазы) соответственно $\mu(\theta, v_{г}(\theta, p)) = \mu_{г}(\theta, p)$, поэтому условие фазового равновесия запишется с помощью одной и той же функции, но разных аргументов как

$$\mu(\theta, v_{ж}(\theta, p)) = \mu(\theta, v_{г}(\theta, p)).$$

Таким образом, мы получили уравнение для того единственного из диапазона Δp значения давления p , при котором реализуется равновесное состояние данных фаз

(с той же условностью мы будем интерпретировать его как давление насыщенного пара над жидкостью $p_n = p(\theta)$). Переписывая это уравнение в виде

$$f(\theta, v_{\text{ж}}) + p v_{\text{ж}} = f(\theta, v_{\text{г}}) + p v_{\text{г}},$$

где $f(\theta, v)$ — удельная свободная энергия системы, описываемой уравнением $p = p(\theta, v)$, получим

$$p(v_{\text{г}} - v_{\text{ж}}) = -[f(\theta, v_{\text{г}}) - f(\theta, v_{\text{ж}})].$$

Правую часть этого соотношения можно совершенно формально (т. е. забывая о ее термодинамическом смысле) записать в виде

$$-f(\theta, v)|_{v=v_{\text{ж}}}^{v=v_{\text{г}}} = - \int_{v_{\text{ж}}}^{v_{\text{г}}} \frac{\partial f(\theta, v)}{\partial v} dv = \int_{v_{\text{ж}}}^{v_{\text{г}}} p(\theta, v) dv,$$

где интеграл по v берется чисто формально в соответствии с заданным уравнением состояния $p = p(\theta, v)$, хотя область $v_{\text{ж}} < v < v_{\text{г}}$ и содержит бессмысленные с физической точки зрения участки, где $(\partial p / \partial v)_{\theta} > 0$ (не исключено даже, что при некоторых значениях v давление $p < 0$). Таким образом, мы приходим к формуле

$$p_n(v_{\text{г}} - v_{\text{ж}}) = \int_{v_{\text{ж}}}^{v_{\text{г}}} p(\theta, v) dv,$$

которая и выражает так называемое *правило Максвелла* (J. C. Maxwell, 1874): прямая $p = p_n(\theta)$, соответствующая давлению насыщенного пара при данной температуре $\theta < \theta_{\text{кр}}$ и описывающая на p — v -диаграмме двухфазные состояния газ—жидкость, должна быть проведена по отношению к выбранной изотерме так, чтобы ограничиваемые этой прямой и изотермой заштрихованные на рис. 51 области были бы равновеликими, так как только в этом случае площадь прямоугольника $p_n(v_{\text{г}} - v_{\text{ж}})$ будет равняться площади фигуры, ограниченной сверху волнистой изотермой $p = p(\theta, v)$.

Заметим, что горизонтальному прямолинейному участку изотермы на p — v -диаграмме (область двухфазных состояний системы, в которой $(\partial p / \partial v)_{\theta} = 0$) соответствуют также прямолинейные и горизонтальные участки на диаграммах μ — v и μ — n : так как $d\mu = -s d\theta + v dp$, то в области $v_{\text{ж}} < v < v_{\text{г}}$ (или в области $n_{\text{г}} < n < n_{\text{ж}}$, где $n = 1/v$)

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{\theta} = -v^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_{\theta} = -v^3 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\theta} = 0.$$

Если обратиться к диаграмме $\mu = \mu(\theta, n)$ (см. рис. 43), то интеграл по dn вдоль изотермы $\theta < \theta_{\text{кр}}$ в интервале $n_{\text{г}} < n < n_{\text{ж}}$, включающем нефизический участок, в котором $(\partial \mu / \partial n)_{\theta} < 0$, можно записать как

$$\int_{n_{\text{г}}}^{n_{\text{ж}}} \mu(\theta, n) dn = \mu(\theta, n) n \Big|_{n_{\text{г}}}^{n_{\text{ж}}} - \int_{n_{\text{г}}}^{n_{\text{ж}}} n v dp.$$

Учитывая, что $nv = 1$, $p(\theta, v_{\text{ж}}) = p(\theta, v_{\text{г}}) = p_n(\theta)$ и что $\mu(\theta, n_{\text{ж}}) = \mu(\theta, n_{\text{г}}) = \mu(\theta, p_n(\theta))$, получаем, что для химического потенциала на плоскости μ — n также

выполняется правило Максвелла

$$\int_{n_r}^{n_{\text{ж}}} \mu(\theta, n) dn = \mu(\theta, p_n(\theta))(n_{\text{ж}} - n_r),$$

где значения $n_{\text{ж}}$ и n_r (или, соответственно, $v_{\text{ж}}$ и v_r) определяются с помощью описанной ранее процедуры с уравнением состояния $p = p(\theta, v)$ на плоскости $p-v$. Заметим также, что на плоскости $\mu-v$ (так же как и на плоскости $p-n$) правило равенства площадей Максвелла не имеет места.

Сложившаяся выше ситуация, когда уравнение состояния при температуре ниже критической описывает отличающиеся по плотности различные фазовые состояния системы, является показательным примером, используемым чаще всего в учебной литературе. Этот пример как бы ставит гарантийную визу на долговое обязательство, подтверждающее «замкнутость» термодинамического аппарата даже в деле исследования такой сложной проблемы, как теория фазовых переходов.

Однако, если подходить к этой проблеме с микроскопической точки зрения, то приходится отметить, что подобная ситуация встречается достаточно редко, и то только для откровенно модельных систем, для которых удастся осуществить необходимые теоретические расчеты. Например, любимое многими уравнение Ван-дер-Ваальса является точным уравнением состояния лишь для гипотетической одномерной классической системы упругих шариков со специальным видом дальнего действия, предложенным в 1963 г. в качестве удобной для проведения статистических расчетов модели Кацем и Уленбеком (М. Кас, G. E. Uhlenbeck). Вариационные оценки, проводимые в рамках микроскопической теории, также в ряде случаев приводят к уравнениям ван-дер-ваальсова типа, но эти решения уже не являются точными.

Трудно себе представить, что получающееся в результате теоретического исследования выражение для уравнения состояния $p = p(\theta, v)$ реального газа (или достаточно реалистической его модели), например, пара воды, в котором основным динамическим механизмом является поочередное парное взаимодействие частиц друг с другом, достаточно хорошо аппроксимируемое потенциалом $\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ (центральное взаимодействие частиц), совпадает по своей аналитической структуре с уравнением состояния для жидкой фазы, то есть для воды, каждая молекула которой взаимодействует одновременно с порядка десятью соседними молекулами, причем существенно нецентральным образом, когда основным механизмом взаимодействия оказываются процессы их сцепления в цепочки и группы различных конфигураций. Даже если отвлечься от экзотичности взаимодействия реальных молекул на малых расстояниях и ограничиться рассмотрением инертных газов, например, аргона, для которых взаимодействие атомов на любых расстояниях является центральным, то уравнение состояния для жидкости по своему физическому смыслу соответствует отнюдь не низкоплотностному, характерному для газовой фазы, а совершенно другому, обратному ему приближению.

Если же вспомнить, что помимо рассматриваемого случая существуют двухфазные состояния подсистем с различными типами симметрии, именно, твердое тело—газ, твердое тело—жидкость, твердое тело 1 — твердое тело 2, то вряд ли можно предположить существование каких-то всюду гладких общих зависимостей от термодинамических переменных таких задающих систему характеристик, каким является уравнение состояния. Трудно даже себе представить, как, в случае принципиального отсутствия критической точки, в подобной ситуации можно было бы воспользоваться процедурой максвелловского построения.

В случае же двух пространственно неупорядоченных фаз (газ—жидкость) скорее всего следует говорить о критической точке $\theta = \theta_{\text{кр}}$ как о точке ветвления, ниже

которой в ряде физически интересных случаев могут возникнуть не сводящиеся в аналитическом плане друг к другу решения, «мостиком» между которыми, как и во всех других случаях, должно служить условие фазового равновесия $\mu_1 = \mu_2$.

е) Метастабильные состояния фаз

Если еще раз обратиться к рис. 49, то легко заметить, что на нем помимо собственно фазовой диаграммы углерода, отвечающей условиям равновесия фаз $\mu_i(\theta, p) = \mu_j(\theta, p)$, обозначены области, в которых одна фаза продолжает существовать в области устойчивости другой фазы, в которой $\mu_{i \text{ метастаб}}(\theta, p) > \mu_{j \text{ стаб}}(\theta, p)$. Эти реально существующие метастабильные состояния достаточно устойчивы, особенно в случае углерода: знаменитые исторические бриллианты, хранящиеся в лондонском Тауэре и в алмазном фонде Кремля, за многовековую историю своего существования не почернели и какой-либо пленкой графита не покрылись. Подобная ситуация характерна не только для углерода и не только для двух кристаллических модификаций. Обывателя не удивляет, что помимо кристаллов горного хрусталя рядом существует охлажденный расплав кварца — аморфное стекло, что помимо кристаллов сахарного песка существует и аморфный леденец и т. д. Метастабильные состояния переохлажденного насыщенного пара и как перегретой, так и переохлажденной жидкости для обычной воды существуют в природе (в атмосфере, в гейзерах и т. д.) и без особых технических сложностей реализуются в разных демонстрационных вариантах. Все это — макроскопические эффекты, и поэтому совершенно естественно найти им объяснение в рамках макроскопической же теории (рис. 52).

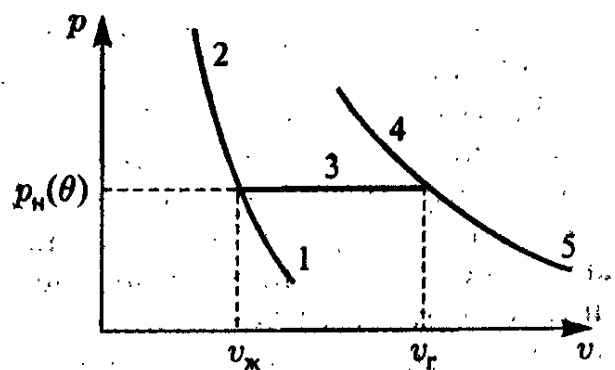


Рис. 52. Изотерма системы с участками, соответствующими метастабильным состояниям жидкости и газа: 1 — состояния перегретой жидкости; 2 — изотерма жидкости; 3 — изотерма двухфазного состояния газ—жидкость; 4 — состояния переохлажденного (перенасыщенного) пара; 5 — изотерма газа

В качестве наводящего соображения может служить то обстоятельство, что условием экспериментального осуществления этих состояний является отсутствие в системе новой фазы, примесей, загрязнений и т. д., т. е. отсутствие центров конденсации в паре, центров парообразования в жидкости и центров кристаллизации в ней. Из сахарной патоки не выпадут при ее охлаждении кристаллы сахара, если в нее не добавить сахарную пудру, органичные трубы могут пережить зимнюю стужу, не рассыпавшись в порошок, если на их поверхности не будет следов серого олова (оловянной чумы), воду можно нагреть выше 100°C , и она, испаряясь только с поверхности, не будет «кипеть», если ее предварительно очистить от мельчайших пузырьков растворенного в ней воздуха и т. д. Во всех этих случаях новая фаза возникает первоначально в малых количествах (капельки, пузырьки или кристаллики), поэтому поверхностные эффекты, от которых мы до сих пор отвлекались, становятся соизмеримыми с объемными, изменяя термодинамические параметры этих центров образования новой фазы (в частности, давление в пузырьке с большой кривизной может заметно отличаться от давления вне его). Не желая утяжелять изложение привлечением данных о типах кристаллических структур, о значениях натяжений вдоль различных кристаллографических граней и т. д., ограничимся рассмотрением простейшего случая сосуществования двух пространственно неупорядоченных фазовых состояний — жидкости и пара.

Итак, рассмотрим простейшую схему: жидкость и в ней небольшой пузырек насыщенного пара (рис. 53). Поверхность раздела — это не просто геометриче-

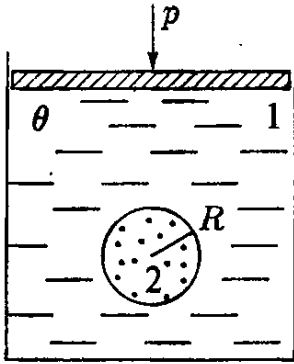


Рис. 53. К рассмотрению равновесия жидкости с маленьким пузырьком насыщенного пара

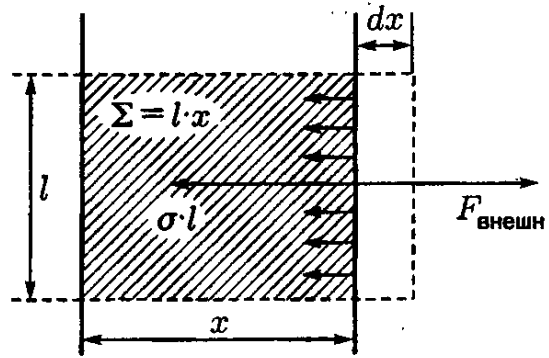


Рис. 54. К выводу выражения для работы поверхностной пленки, являющейся границей раздела двух фаз

ская граница, вдоль нее действует натяжение. Для его учета в изотропном случае достаточно двух параметров: $a = \Sigma$ — площадь поверхности пленки; $A = -\sigma$ — коэффициент поверхностного натяжения.

Выбор знака $A = -\sigma$ соответствует тому обстоятельству, что пленка стягивается, и работа внешней силы, связанная с увеличением поверхности Σ на величину $d\Sigma$, равна (рис. 54)

$$\delta W_{\text{внешн}} = F_{\text{внешн}} dx = \sigma l dx = \sigma d\Sigma = -A da = -\delta W.$$

Считая величину коэффициента поверхностного натяжения $\sigma = \sigma(\theta, p)$ заданной, для добавки к потенциалу Гиббса, связанной с учетом поверхностного эффекта, получим

$$\Delta G(\theta, p) = \left(- \int A da \right)_{\theta p} = \left(\int \sigma d\Sigma \right)_{\theta p} = \sigma \Sigma.$$

Таким образом, для всей находящейся под поршнем системы потенциал Гиббса можно представить в виде (мы сразу исключили величину $N_1 = N - N_2$)

$$G = (N - N_2)(f_1(\theta, v_1) + pv_1) + N_2(f_2(\theta, v_2) + pv_2) + \sigma \Sigma.$$

При фиксированных параметрах θ , p , N эта величина должна достигать при переходе в равновесное состояние своего минимального значения. Определение экстремальной формы поверхности в данном случае труда не составляет: σ изотропно и поверхность Σ образует сферу. Параметрами, по которым можно варьировать потенциал G (при фиксированных θ , p , N), будут v_1 , v_2 , N_2 и Σ , но они связаны одним соотношением:

$$N_2 v_2 = \frac{4}{3} \pi R^3,$$

где R определяется через Σ как $4\pi R^2 = \Sigma$. Поэтому выберем в качестве независимых параметров величины v_1 , v_2 и R , выразив через них величины N_2 и Σ . Тогда, опустив для простоты написание θ в качестве аргумента, потенциал Гиббса можно представить в виде

$$G = \left(N - \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{1}{v_2} \right) (f_1(v_1) + pv_1) + \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{1}{v_2} (f_2(v_2) + pv_2) + 4\pi \sigma R^2,$$

удобном для дифференцирования по v_1 , v_2 и R . Условия экстремума по этим переменным дают

$$\frac{\partial G}{\partial v_1} = \left(N - \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{1}{v_2} \right) \left(\frac{\partial f_1}{\partial v_1} + p \right) = 0, \quad \text{т. е.} \quad - \frac{\partial f_1(\theta, v_1)}{\partial v_1} \equiv p_1 = p$$

— давление p_1 , существующее в фазе 1, равно внешнему давлению;

$$\frac{\partial G}{\partial v_2} = \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{1}{v_2^2} \left(f_1(v_1) + pv_1 - f_2(v_2) + v_2 \frac{\partial f_2}{\partial v_2} \right) = 0,$$

учитывая, что

$$f_1(\theta, v_1) + pv_1 = \mu_1(\theta, p),$$

$$-f_2(\theta, v_2) + v_2 \frac{\partial f_2(\theta, v_2)}{\partial v_2} = -f_2(\theta, v_2) - p_2 v_2 = -\mu_2(\theta, p_2),$$

где p_2 — давление в области, занимаемой фазой 2, получим условие равновесия, отличающееся от полученного в п. в) тем, что химические потенциалы каждой из фаз зависят не от общего одинакового всюду давления, а от давления внутри своей фазы:

$$\mu_1(\theta, p) = \mu_2(\theta, p_2).$$

Наконец,

$$\frac{\partial G}{\partial R} = \frac{4\pi R^2}{v_2} \left(-f_1 - pv_1 + f_2 + pv_2 + \frac{2\sigma}{R} v_2 \right) = 0$$

или

$$\mu_1(\theta, p) = f_2(\theta, v_2) + \left(p + \frac{2\sigma}{R} \right) v_2,$$

и чтобы совместить этот результат с полученным только что, мы должны положить давление внутри сферического пузырька газа равным

$$p_2 = p + \frac{2\sigma}{R},$$

а это известная из курса общей физики формула Лапласа (P. Laplace, 1807) для давления под сферической пленкой. Таким образом, в окончательном виде условие равновесия жидкость—пузырек газа можно записать в виде

$$\mu_1(\theta, p) = \mu_2 \left(\theta, p + \frac{2\sigma}{R} \right).$$

Ввиду того что готовых аналитических выражений для $\mu(\theta, p)$, как правило, в нашем распоряжении не бывает, исследуем полученное условие равновесия качественно в частном случае слабо перегретой жидкости. Положим

$$\begin{cases} p \gg 2\sigma/R, & \text{т. е. исключим случаи } R \cong 0 \text{ и будем считать} \\ & \text{лапласовское давление малой добавкой к } p; \\ p < p_n, & \text{где } p_n \text{ определяется уравнением равновесия с плоской} \\ & \text{границей раздела, } \mu_1(\theta, p_n) = \mu_2(\theta, p_n); \\ (p_n - p)/p_n \ll 1 & \text{— степень перегрева мала.} \end{cases}$$

Прежде чем продолжить исследование полученного условия равновесия, поясним термин «перегретая» жидкость. Рассматривая состояние системы, изображаемое точкой A на p — v -диаграмме, лежащей на изотерме θ ниже уровня $p_n = p_n(\theta)$, мы можем найти ту изотерму $\theta - \Delta\theta$, для которой данное значение p соответствует

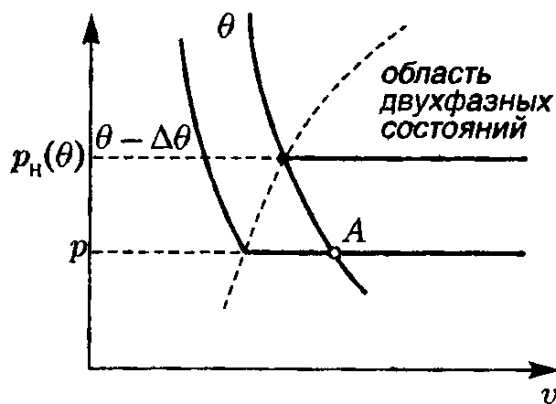


Рис. 55. Перегретое состояние жидкости (точка A) на p — v -диаграмме

давлению насыщенного пара (рис. 55). В соответствии с уравнением Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{\Delta p_n}{\Delta \theta} = \frac{q_{ж \rightarrow г}}{\theta(v_g - v_{ж})}$$

и степень перегрева $\Delta \theta$ оказывается линейно связанной с используемой нами величиной $p_n - p$:

$$\Delta \theta = \frac{\theta(v_g - v_{ж})}{q_{ж \rightarrow г}}(p_n - p).$$

Разложим теперь обе части полученного условия равновесия в ряд по $(p - p_n)/p_n$ и учтем, что $\partial \mu(\theta, p)/\partial p = v$,

$$\begin{aligned} \mu_1(p) &= \mu_1(p_n) + v_1(p - p_n) + \dots, \\ \mu_2\left(p + \frac{2\sigma}{R}\right) &= \mu_2(p_n) + v_2(p - p_n) + v_2 \frac{2\sigma}{R} + \dots \end{aligned}$$

Приравнявая правые части, получаем для равновесного значения радиуса пузырька R_0 приближенное выражение

$$R_0 = \frac{2\sigma v_2}{(v_1 - v_2)(p - p_n)} = \frac{2\sigma v_g}{(v_g - v_{ж})(p_n - p)} = \frac{2\sigma v_g \theta}{q_{ж \rightarrow г} \Delta \theta},$$

графически представленное на рис. 56. Покажем теперь, что R_0 есть критический радиус пузырька, соответствующий неустойчивому состоянию равновесия. Действительно,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 G}{\partial R^2} &= \frac{\partial}{\partial R} \frac{4\pi R^2}{v_2} \left[-f_1 - pv_1 + f_2 + pv_2 + \frac{2\sigma}{R} v_2 \right] = \\ &= \frac{8\pi R}{v_2} \left[-f_1 - pv_1 + f_2 + pv_2 + \frac{2\sigma}{R} v_2 \right] + \frac{4\pi R^2}{v_2} \left(-\frac{2\sigma}{R^2} v_2 \right). \end{aligned}$$

Так как в точке экстремума выражение, стоящее в квадратных скобках, равно нулю, то мы получим

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial R^2} \right|_{R=R_0} = -8\pi\sigma < 0,$$

т. е. потенциал Гиббса имеет как функция R максимум в точке $R = R_0$, т. е. это состояние неустойчиво (рис. 57). Таким образом, мы получили, что в случае флуктуационного появления в системе пузырьков (или наличия таковых в виде готовых пузырьков воздуха) с радиусом, меньшим критического, $R < R_0$, потенциал Гиббса возрастает (система отдаляется от равновесного состояния). Поэтому эти пузыри вновь исчезают (или, если они воздушные, не растут). Но для флуктуаций есть предельный барьер $R = R_0$, который понижается, как это показано на рис. 56, с ростом перегрева. Возникший пузырек с $R > R_0$ уже будет расти дальше (пока не всплывет), если же таких пузырьков много, то жидкость просто закипит.

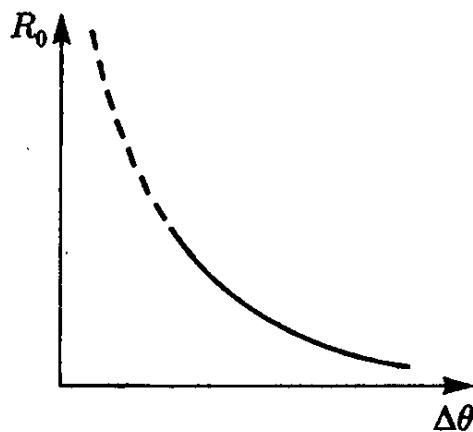


Рис. 56. Зависимость критического радиуса пузырька газовой фазы от степени перегрева жидкости

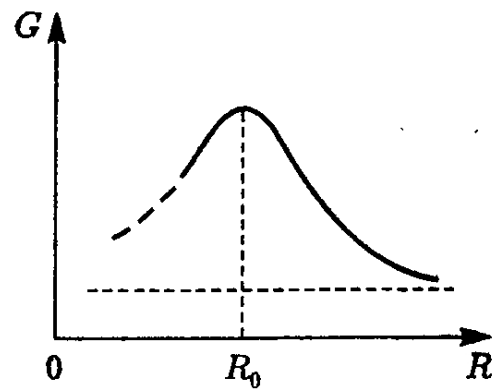


Рис. 57. Зависимость потенциала Гиббса от радиуса капле новой фазы

Рассмотрение переохлажденного пара совершенно аналогично только что приведенному. Полагая 1 — г, 2 — ж, получим условие равновесия в виде

$$\mu_{\text{ж}}\left(\theta, p + \frac{2\sigma}{R}\right) = \mu_{\text{г}}(\theta, p),$$

а также критический размер капельки жидкости (или посторонней пылинки — центра конденсации)

$$R_0 = \frac{2\sigma v_{\text{ж}}}{(v_{\text{г}} - v_{\text{ж}})(p - p_{\text{н}})} = \frac{2\sigma v_{\text{ж}}\theta}{q_{\text{ж} \rightarrow \text{г}}\Delta\theta}.$$

При исследовании аналогичной проблемы для случая, когда одной из подсистем является твердое тело, не возникает причин для получения иного в качественном отношении результата. В техническом отношении все будет много сложнее, так как при оценке критического размера кристаллического зародыша необходимо будет учитывать его геометрические особенности, откровенную анизотропию его свойств, выделять грани преимущественного роста кристалла и т. д.

Наличие критического размера зародыша новой фазы, качественную оценку которого для частного случая жидкость—пар мы продемонстрировали выше, содержит в себе принципиальный результат, так как обеспечивает существование метастабильных состояний, для которых этот радиус определяет порог их квазиравновесного существования. Этот порог для разных сочетаний фаз, конечно, различен. Отметим только, что «зеркальные» отношения (как в случае жидкость—пар) существуют далеко не всегда, например, в сочетании твердое тело—жидкость при достижении температуры плавления кристаллическая структура начинает разрушаться в силу своих динамических особенностей (т. е. упомянутый порог равен нулю, твердое тело не удастся перегреть), в то время как при понижении температуры ниже температуры отвердевания жидкость может сохранить свое уже метастабильное жидкое состояние, если в ней не окажется кристаллических зародышей достаточного (т. е. сверхкритического) размера.

ж) Фазовые переходы 2-го рода

Рассмотрим теперь случай, когда в точках фазового перехода первые производные химического потенциала по температуре и давлению не терпят разрыва, и кривая фазового равновесия $p = p(\theta)$ определена не одним, как в случае фазовых

переходов 1-го рода, а тремя условиями:

$$\begin{aligned}\Delta\mu(\theta, p) &= \mu_2(\theta, p) - \mu_1(\theta, p) = 0, \\ \frac{\partial}{\partial\theta}\Delta\mu &= -\Delta s(\theta, p) = -(s_2(\theta, p) - s_1(\theta, p)) = 0, \\ \frac{\partial}{\partial p}\Delta\mu &= \Delta v(\theta, p) = v_2(\theta, p) - v_1(\theta, p) = 0,\end{aligned}$$

т. е. это переходы с равной нулю скрытой теплотой и без скачка плотности:

$$q = \theta(s_2 - s_1) = \theta\Delta s = 0, \quad v_2 - v_1 = \Delta v = 0.$$

Такие переходы называются фазовыми переходами 2-го рода.

Чтобы получить дифференциальное уравнение кривой фазового равновесия $p = p(\theta)$ в этом случае (уравнение Клапейрона—Клаузиуса в правой части имеет неопределенность $\Delta s/\Delta v = 0/0$), рассмотрим на этой кривой две близкие точки (p, θ) и $(p + dp, \theta + d\theta)$. Так как при движении вдоль $p = p(\theta)$ условия $\Delta s = 0$, $\Delta v = 0$ сохраняются, то

$$\begin{aligned}d\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial\theta}\right) &= \frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial\theta^2}d\theta + \frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial\theta\partial p}dp = 0, \\ d\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial p}\right) &= \frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial\theta\partial p}d\theta + \frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial p^2}dp = 0.\end{aligned}$$

Заметим, что

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial\theta^2} &= -\frac{\partial\Delta s}{\partial\theta} = -\left(\frac{\partial s_2(\theta, p)}{\partial\theta} - \frac{\partial s_1(\theta, p)}{\partial\theta}\right) = -\left(\frac{(c_p)_2}{\theta} - \frac{(c_p)_1}{\theta}\right) = -\frac{\Delta c_p}{\theta}, \\ \frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial\theta\partial p} &= \frac{\partial\Delta v}{\partial\theta} = \frac{\partial v_2(\theta, p)}{\partial\theta} - \frac{\partial v_1(\theta, p)}{\partial\theta} = \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_p, \\ \frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial p^2} &= \frac{\partial\Delta v}{\partial p} = \frac{\partial v_2(\theta, p)}{\partial p} - \frac{\partial v_1(\theta, p)}{\partial p} = \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta,\end{aligned}$$

т. е. коэффициенты выписанных выше уравнений для $d\theta$ и dp выражаются через измеряемые экспериментально скачки теплоемкости Δc_p , коэффициента теплового расширения $(\partial v/\partial\theta)_p$ и коэффициента упругости $(\partial v/\partial p)_\theta$. Но получившаяся система линейных уравнений

$$\begin{cases} -\frac{\Delta c_p}{\theta}d\theta + \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_p dp = 0, \\ \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_p d\theta + \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta dp = 0 \end{cases}$$

однородна, поэтому нетривиальное ее решение существует только в случае, когда детерминант из коэффициентов при $d\theta$ и dp равен нулю, и мы получаем одно дифференциальное уравнение для кривой фазового равновесия в сочетании с дополнительным условием, связывающим между собой величины скачков упомянутых

выше коэффициентов:

$$\begin{cases} \frac{dp}{d\theta} = \frac{\Delta c_p}{\theta \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p}, \\ \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\theta \Delta c_p + \theta \left[\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p \right]^2 = 0. \end{cases}$$

Эти соотношения называются *уравнениями Эренфеста* (Р. Ehrenfest, 1933).

Практически фазовых переходов с $q = 0$ не так много, как фазовых переходов 1-го рода, но их все же достаточное количество. Фазовый же переход эренфестовского типа (т. е. по-настоящему 2-го рода с конечными скачками Δc_p и т. д.) известен только один — это переход проводника из сверхпроводящего состояния в нормальное, происходящий в отсутствие магнитного поля (см. задачу 60).

3) Фазовые переходы λ -типа

Фазовые переходы с равной нулю скрытой теплотой $q = 0$, кроме упомянутого выше перехода из сверхпроводящего состояния в нормальное, относятся уже к другому типу, для которого характерно наличие в точке перехода $\theta = \theta_\lambda$ сингулярности в калорическом уравнении состояния (график температурной зависимости теплоемкости имеет характерный выброс, напоминающий греческую букву λ , отсюда и название перехода). Приведем самые характерные примеры таких переходов: переход

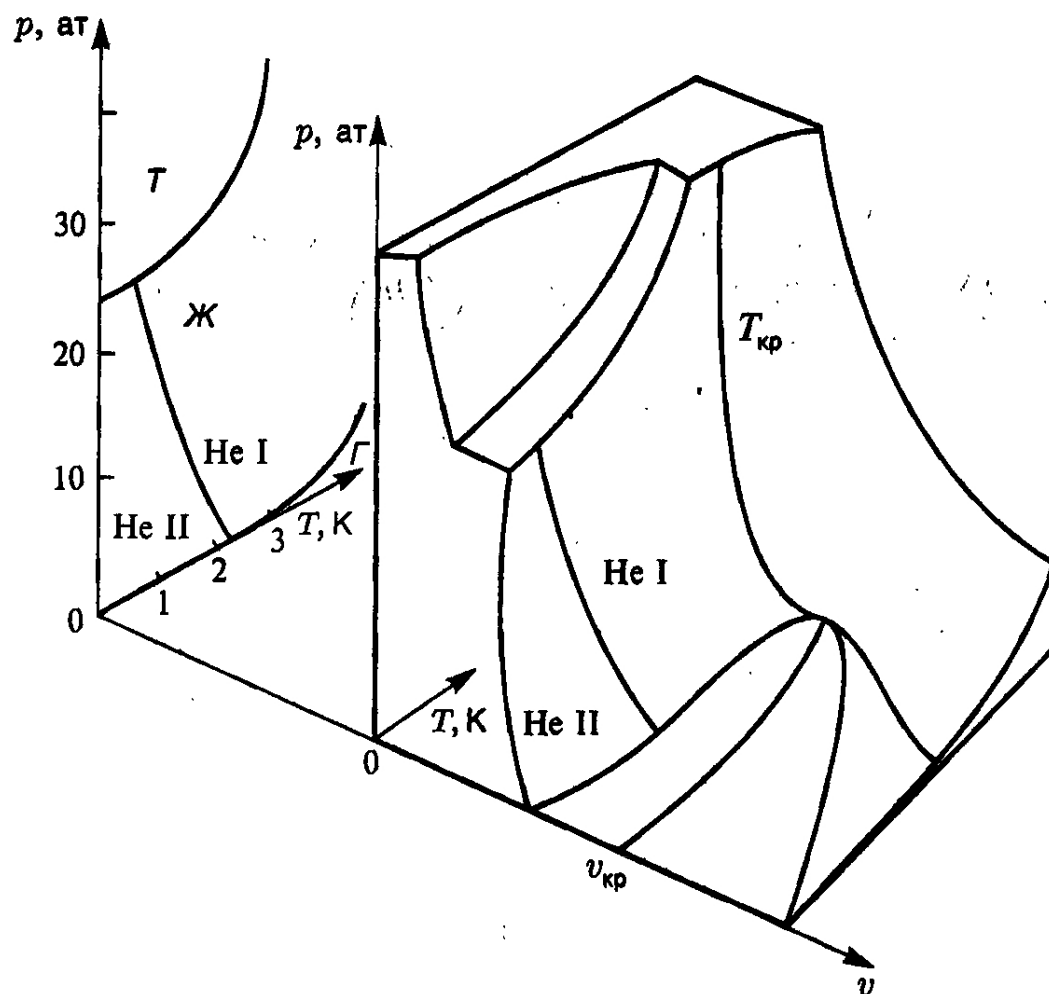


Рис. 58. Общий вид поверхности термодинамических состояний He^4 .

$T_\lambda = 2,177 \text{ K}$; $v_\lambda = 46,2 \text{ Å}^3/\text{атом}$; $T_{\text{кр}} = 5,2 \text{ K}$; $p_{\text{кр}} = 2,25 \text{ ат}$.
Область существования сверхтекучего He-II отделена линией λ -переходов

гелия из сверхтекучего состояния в нормальное $\text{He-II} \rightarrow \text{He-I}$ ($T_\lambda \approx 2,177$ К), переход в точке Кюри для ферромагнетиков (T_λ в пределах от градусов до 1 044 К для Fe) и антиферромагнетиков (от единиц до сотен градусов), переходы из упорядоченного состояния в неупорядоченное в сплавах типа замещения CuAu, ZnCu (от единиц до сотен градусов) и т. д.

Так как при термодинамическом исследовании калорическое уравнение состояния должно быть задано, приведем экспериментальные данные, касающиеся одного

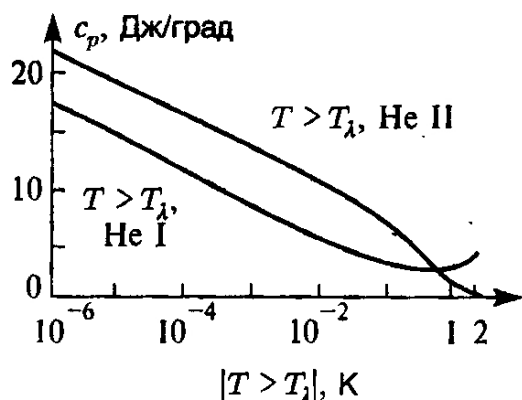


Рис. 59. Удельная теплоемкость жидкого гелия как функция отклонения температуры от λ -точки

из самых характерных λ -переходов — перехода $\text{He-II} \rightarrow \text{He-I}$ (фазовая диаграмма гелия представлена на рис. 58), для которого эта особенность теплоемкости была особенно тщательно промерена Бёкингемом (M. J. Buckingham, 1958) — вплоть до $|T - T_\lambda| \sim 10^{-6}$ К. Оказалось, что в логарифмической шкале график теплоемкости c_p гелия как функция отклонения от λ -точки $|T - T_\lambda|$ в области $|T - T_\lambda| < 10^{-2}$ К представляется двумя (для случая $T < T_\lambda$ и $T > T_\lambda$) сдвинутыми относительно друг друга параллельными прямыми (рис. 59), т. е. имеет вид

$$c_p = 4,55 - 3,00 \log_{10} |T - T_\lambda| - 5,20 \cdot \theta(T - T_\lambda),$$

где ступенчатая функция

$$\theta(T - T_\lambda) = \begin{cases} 1 & \text{в случае } T > T_\lambda, \\ 0 & \text{в случае } T < T_\lambda, \end{cases}$$

т. е. помимо логарифмической особенности теплоемкость в точке $T = T_\lambda$ претерпевает конечный скачок, а от регулярного ее поведения в указанной узкой области 10^{-2} К осталась только константа (численные значения коэффициентов в этой формуле установлены экспериментально). В области $|T - T_\lambda| > 10^{-2}$ К по мере удаления от критической точки зависимость c_p от температуры, как это видно из рис. 59, приобретает более сложный вид и вплоть до температуры 3,6 К описывается формулой (также с феноменологически подобранными коэффициентами), имеющей следующую структуру:

$$c_p = c_3(T) + A(23,5 - 16,4 \log_{10} |T - T_\lambda|) e^{-3,7a/T},$$

где

$$A = \begin{cases} 5,54 & \text{в случае } T < T_\lambda, \\ 1,0 & \text{в случае } T > T_\lambda, \end{cases} \quad a = \begin{cases} 2 & \text{в случае } T < T_\lambda, \\ 1 & \text{в случае } T > T_\lambda, \end{cases}$$

а $c_3(T)$ представляет регулярную как бы «дебаевскую» часть теплоемкости, пропорциональную T^3 . Эта зависимость, аналогичная зависимости теплоемкости равновесного излучения от температуры, связана с тем, что основным носителем теплового движения в жидком гелии при очень низких температурах является равновесный газ фононов — колебаний плотности акустического типа (см. том 2, гл. 2, § 4, п. 6)).

Занимаясь в основном рассмотрением общих вопросов теории, мы, конечно, не так уж нуждаемся в этих численных коэффициентах. Для нас важно, что в теплоемкости c_p можно выделить сингулярную часть (новый момент по сравнению с уже рассмотренными случаями фазовых переходов), которая вплоть до $|T - T_\lambda| \sim 10^{-6}$ оказывается откровенно логарифмической (рис. 60, а, б), часть, которая претерпевает

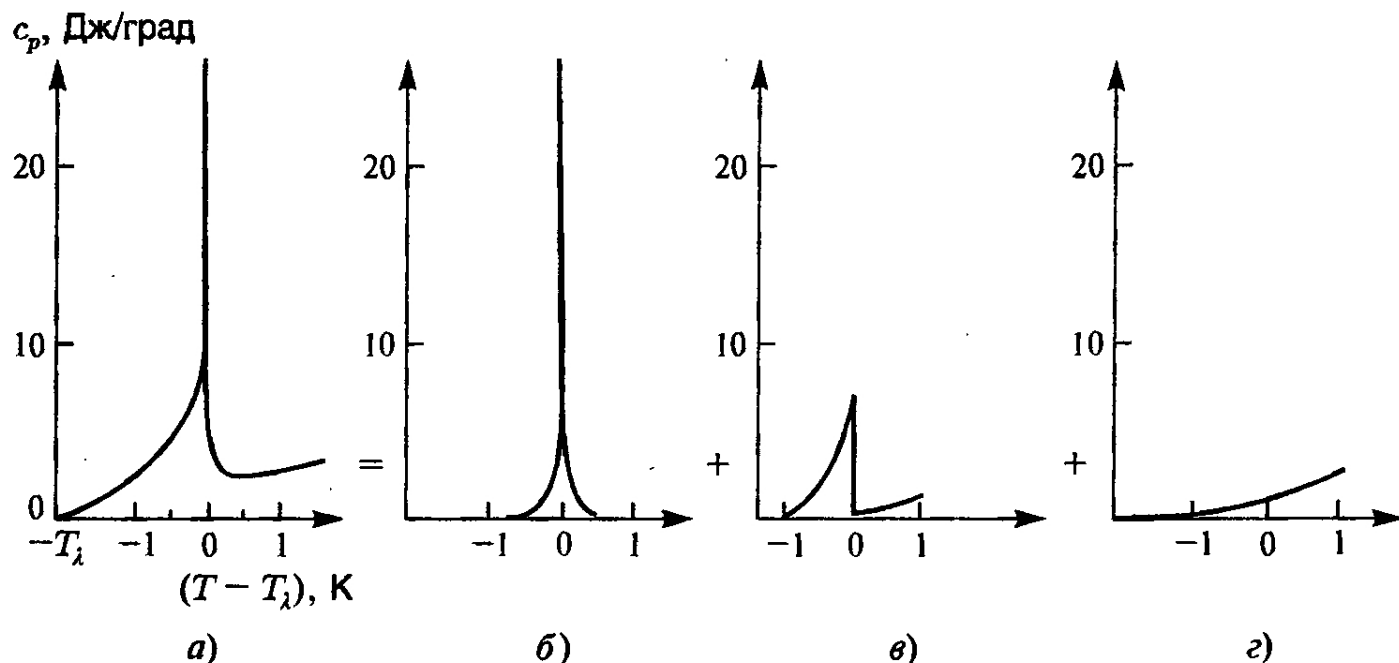


Рис. 60. λ -кривая теплоемкости жидкого гелия (а) и выделения из нее сингулярной части (б), конечного скачка (в) и регулярной части (г)

конечный скачок, как у эренфестовского перехода (рис. 60, в), и общую регулярную часть (рис. 60, г). В соответствии с этим в области температур, примыкающих к θ_λ , калорическое уравнение можно представить в виде

$$c_p = -A \ln \left| \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda} \right| + A_0 + A_1 \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda} + \dots,$$

где коэффициенты $A = A(p)$ слева и справа от λ -точки имеют несовпадающие в общем случае значения. Кривые поведения теплоемкостей других систем, претерпевающих λ -переходы, о которых мы упоминали в начале этого пункта, поразительно похожи (с точностью до масштабов и коэффициентов) на λ -кривую гелия, что уже давно наводит на мысль о существовании некоторого общего подобия всех λ -переходов (более подробно мы остановимся на этом вопросе в п. к) настоящего параграфа).

Восстановим теперь по калорическому уравнению, написанному выше, особенности поведения химического потенциала вблизи точки $\theta = \theta_\lambda$, обращая внимание на самые сильные члены в пределе $(\theta - \theta_\lambda)/\theta_\lambda \ll 1$. Так как

$$c_p = \theta \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_p = (\theta_\lambda + \Delta\theta) \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_p,$$

то

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_p = \frac{1}{\theta_\lambda} c_p - \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda^2} c_p + \dots = -\frac{A}{\theta_\lambda} \ln \left| \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda} \right| + \frac{A_0}{\theta_\lambda} + \frac{A\Delta\theta}{\theta_\lambda^2} \ln \left| \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda} \right| - \frac{A_0\Delta\theta}{\theta_\lambda^2} + \dots$$

Пусть для определенности $\Delta\theta > 0$. Тогда

$$\begin{aligned} s - s(\theta_\lambda) &= \int_0^{\Delta\theta} \left(-\frac{A}{\theta_\lambda} \ln \frac{\Delta\theta'}{\theta_\lambda} + \frac{A_0}{\theta_\lambda} + \frac{A\Delta\theta'}{\theta_\lambda^2} \ln \frac{\Delta\theta'}{\theta_\lambda} + \dots \right) d(\Delta\theta') = \\ &= -\frac{A\Delta\theta}{\theta_\lambda} \ln \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda} + \frac{A\Delta\theta}{\theta_\lambda} + \frac{A_0\Delta\theta}{\theta_\lambda} + \frac{A}{2\theta_\lambda^2} (\Delta\theta)^2 \ln \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda} + \dots \end{aligned}$$

Так как $s = -(\partial\mu/\partial\theta)_p$, то, используя ту же интегральную операцию, получаем для химического потенциала

$$\begin{aligned}\mu &= \int_0^{\Delta\theta} \left(A \frac{\Delta\theta'}{\theta_\lambda} \ln \frac{\Delta\theta'}{\theta_\lambda} - (A + A_0) \frac{\Delta\theta'}{\theta_\lambda} + \dots - s(\theta_\lambda) \right) d(\Delta\theta') + \mu(\theta_\lambda) = \\ &= \frac{A}{2} \frac{(\Delta\theta)^2}{\theta_\lambda} \left(\ln \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda} - \frac{1}{2} \right) - \frac{A + A_0}{2} \frac{(\Delta\theta)^2}{\theta_\lambda} - \frac{A}{6\theta_\lambda^2} (\Delta\theta)^3 \ln \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda} + \dots - s(\theta_\lambda) \Delta\theta + \mu(\theta_\lambda).\end{aligned}$$

Опуская более слабые члены, выделим в химическом потенциале ту характерную часть, которая обеспечивает появление логарифмической сингулярности в теплоемкости. Она имеет вид

$$\mu_\lambda = \frac{A}{2} \frac{(\Delta\theta)^2}{\theta_\lambda} \ln \frac{\Delta\theta}{\theta_\lambda}.$$

Сравним этот результат с поведением химического потенциала в окрестности фазовых переходов 1-го и 2-го родов $\theta = \theta_1$ и $\theta = \theta_2$. Для фазового перехода 1-го рода характерен конечный скачок энтропии, т. е. $s = A_1 + \dots$, и химический потенциал ведет себя при $|\Delta\theta| = |\theta - \theta_1| \ll \theta_1$ как

$$\mu_1 = -A_1 \Delta\theta + \dots,$$

т. е. имеет в точке $\Delta\theta = 0$ излом (рис. 61, а). Для фазового перехода второго рода характерен конечный скачок теплоемкости, т. е. $c_p = A_0 + \dots$, откуда $s = A_0 \Delta\theta / \theta_2 + \dots$, и главный член в химическом потенциале при $\Delta\theta \ll \theta_2$ имеет вид (рис. 61, в)

$$\mu_2 = -\frac{A_0}{2} \frac{(\Delta\theta)^2}{\theta_2} + \dots$$

Обозначив $\tau = |\Delta\theta|/\theta_0 = |\theta - \theta_0|/\theta_0$, где температура фазового перехода θ_0 — это θ_1 , θ_2 или θ_λ , мы получаем возможность расклассифицировать рассмотренные нами фазовые переходы по характеру поведения химического потенциала вблизи точки перехода (см. рис. 61). Так как при $\tau \rightarrow 0$ мы имеем

$$\tau \gg |\tau^2 \ln \tau| \gg \tau^2,$$

то переход λ -типа занимает как бы промежуточное положение между фазовыми переходами 1-го и 2-го родов. Эта же ситуация сохраняется и в случае, когда особенность в температурном поведении теплоемкости не логарифмическая, а степенная:

$$c = A|\tau|^{-\alpha},$$

где в соответствии с требованием существования энтропии, т. е. сходимости интеграла (для конкретности мы опять полагаем $\Delta\theta > 0$)

$$s - s(\theta_0) = \int_0^{\Delta\theta} \left(\frac{A}{\theta_0} \left(\frac{\Delta\theta'}{\theta_0} \right)^{-\alpha} + \dots \right) d(\Delta\theta') = \frac{A(\Delta\theta)^{1-\alpha}}{(1-\alpha)\theta_0^{1-\alpha}} + \dots,$$

величина $\alpha < 1$ (например, $\alpha \approx 0,1$). Основная особенность химического потенциала оказывается тоже дробно-степенной:

$$\mu_\alpha = -\frac{A}{(1-\alpha)(2-\alpha)} \frac{(\Delta\theta)^{2-\alpha}}{\theta_0^{1-\alpha}} + \dots = -\frac{A\theta_0}{(1-\alpha)(2-\alpha)} \tau^{2-\alpha} + \dots,$$

и фазовый переход оказывается $(2-\alpha)$ -го рода, т. е. (при наличии особенности, когда $0 < \alpha < 1$) тоже промежуточного типа по отношению к фазовым переходам 1-го и 2-го родов.

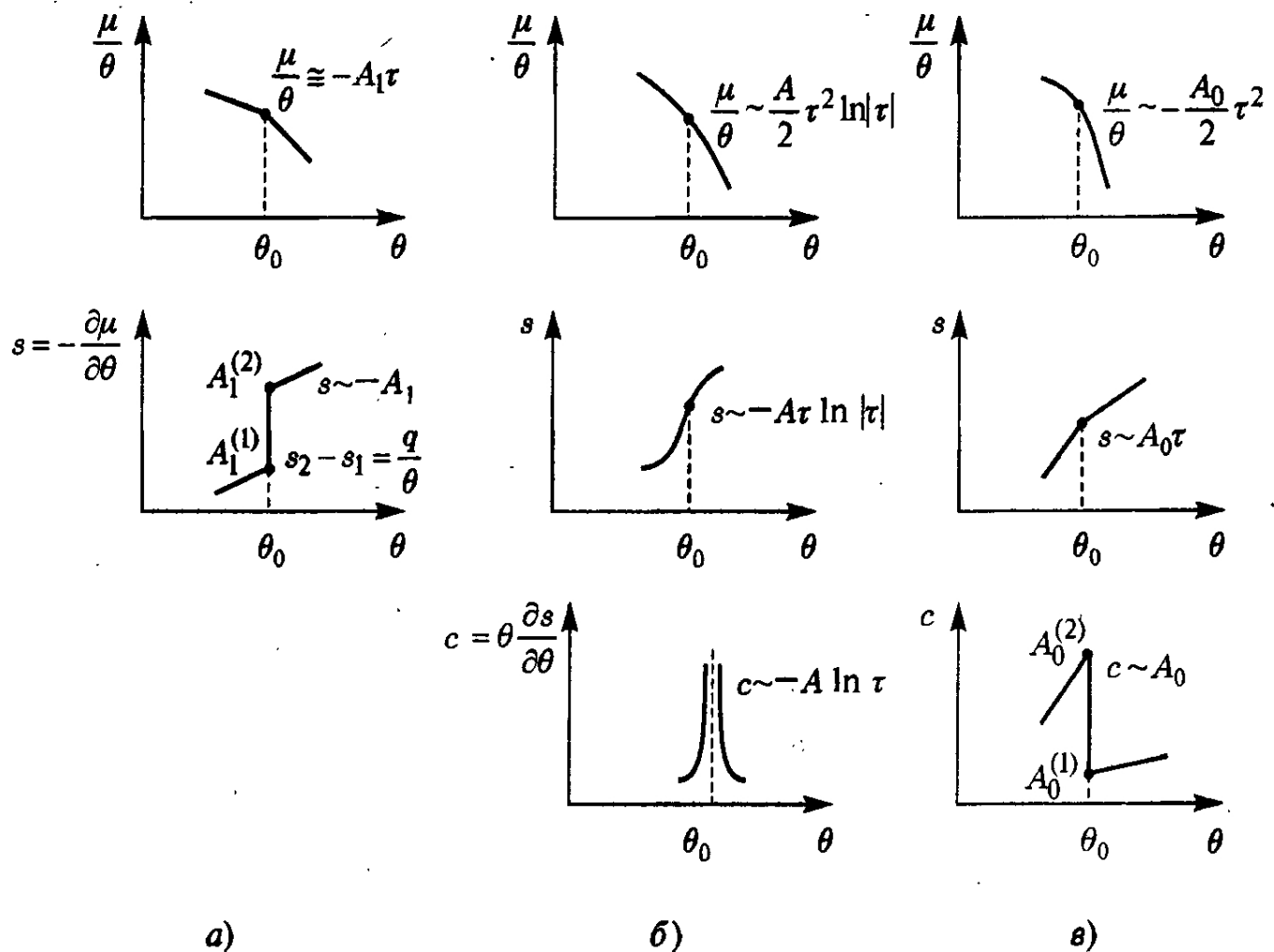


Рис. 61. Сравнительная таблица особенностей μ/θ , s и c в случаях фазовых переходов 1-го рода (а), λ -типа (б) и 2-го рода (в); $\tau = (\theta - \theta_0)/\theta_0 \ll 1$, где θ_0 — температура фазового перехода соответственно θ_1 , θ_2 или θ_λ

и) Полуфеноменологическая теория фазовых переходов 2-го рода

В этом пункте мы рассмотрим интересный подход к теории фазовых переходов, предложенный Л. Д. Ландау (1937). Естественнее всего к этой теории подойти, ориентируясь на системы типа ферромагнетика или бинарного сплава (CuAu; CuZn и т. п.), для которых в соответствии с феноменологическими теориями Вейсса (P. Weiss, 1907) или Брегга—Вильямса (W. Bragg, E. Williams, 1934) при температурах ниже критической θ_0 присуще упорядочение. В ферромагнитных системах — это упорядочение по направлению магнитных моментов узлов решетки, проявляющееся в существовании при $\theta < \theta_0$ спонтанного намагничивания M , в сплаве — это сохраняющееся при $\theta < \theta_0$ в среднем правильное чередование разных атомов в заполнении узлов кристаллической решетки. Уравнения, описывающие спонтанное намагничивание в теории Вейсса или фактор упорядочения в теории Брегга—Вильямса, в математическом отношении полностью эквивалентны и приводят к фазовому переходу второго рода, происходящему вследствие исчезновения при критической температуре θ_0 упорядочения (рис. 62, см. также задачу 63).

Теория Ландау обобщает эти частные теории на более общий случай, но ограничивается при этом только областью, близкой к критической температуре θ_0 . Мыохраним ради наглядности «магнитную» терминологию в своем изложении этой теории. Она исходит из следующих положений.

а) Рассмотрим ферромагнитную систему вблизи точки Кюри $\theta \sim \theta_0$ (если жидкий гелий, то $\theta \sim \theta_\lambda$ и т. д.). В отсутствие магнитного поля в такой системе

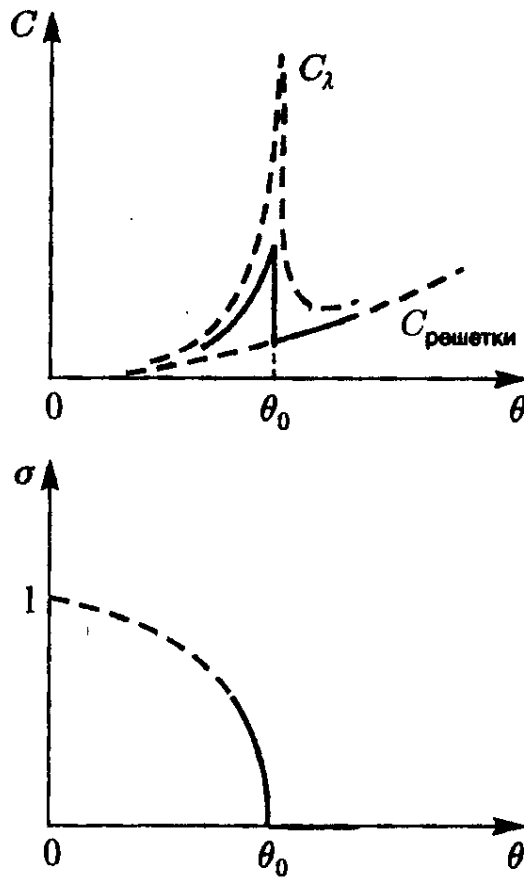


Рис. 62. Температурный ход теплоемкости C и параметра порядка σ в системе с фазовым переходом 2-го рода

наблюдается переход λ -типа: в точке $\theta = \theta_0$ исчезает спонтанная намагниченность M и теплоемкость имеет λ -образный выброс (см. рис. 62). Введем безразмерный параметр порядка (так называемый дальний порядок) $\sigma = M/M_{\max} = \sigma(\theta)$, принимающий в общем случае значения от $\sigma = 1$ — полное упорядочение (например, при $\theta = 0$) до $\sigma = 0$ — разупорядоченное состояние при $\theta \geq \theta_0$ (для жидкого гелия этот параметр, конечно, не имеет такого наглядного смысла, как для ферромагнетика или сплава). В связи с тем что в области $\theta \sim \theta_0$ этот параметр мал, Ландау предложил использовать его в качестве параметра разложения свободной энергии \mathcal{F} (для гелия — потенциала Гиббса $G(\theta, p)$):

$$\mathcal{F}(\theta, \sigma) = \mathcal{F}(\theta, 0) + A\sigma^2 + B\sigma^4 + \dots$$

(вследствие изотропности рассматриваемой системы и отсутствия других векторных величин, кроме M , в этом разложении сохранены только четные степени намагниченности $(M \cdot M) = M^2$ и т. д.). Обратим сразу внимание, что величина σ не является независимой термодинамической переменной или параметром типа $\tau = \Delta\theta/\theta_0$, так как

$\sigma = \sigma(\theta) = \sigma(\theta_0(1 + \tau))$, поэтому предположение о существовании подобного разложения именно по степеням σ , а не по τ не является само собой разумеющимся. В отношении величины $\mathcal{F}(\theta, 0) = \mathcal{F}_0(\theta)$, которую мы будем условно называть свободной энергией кристаллической решетки, выступающей в качестве носителя магнитных моментов структурных элементов системы, мы будем полагать, что в области магнитного фазового перехода она является достаточно гладкой функцией, т. е. все особенности потенциала $\mathcal{F}(\theta, \sigma)$ обусловлены поведением фактора упорядочения $\sigma = \frac{M}{M_{\max}}$ ниже температуры Кюри.

б) Воспользуемся теперь установленными ранее экстремальными свойствами потенциала \mathcal{F} . Так как величина $\sigma(\theta)$, не являясь внешним параметром, представляет собой как бы самоорганизующуюся (т. е. самостоятельно принимающую определенное значение при заданных внешних условиях) величину, определим ее из условия минимума свободной энергии. Имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \sigma} &= \sigma(2A + 4B\sigma^2) = 0 \implies \sigma^2 = -\frac{A}{2B} \text{ или } \sigma = 0, \\ \left. \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \sigma^2} \right|_{\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \sigma} = 0} &= 2A + 12B\sigma^2 > 0 \implies -4A > 0 \text{ или } 2A > 0. \end{aligned}$$

в) Полученные два решения для σ (т. е. для величины спонтанного намагничения $M = \sigma M_{\max}$) сопоставим с областями ниже и выше точки Кюри:

$$\theta < \theta_0 \implies \sigma \neq 0, \quad A < 0, \quad B > 0 \quad (B \neq 0);$$

$$\theta > \theta_0 \implies \sigma = 0, \quad A > 0.$$

Графики зависимости свободной энергии от σ в случае $\theta < \theta_0$ и $\theta > \theta_0$ имеют вид, представленный на рис. 63. Сделаем самое простое, но удовлетворяющее полученным условиям предположение относительно зависимости коэффициентов A и B от температуры:

$$A(\theta) = A(\theta_0 + \tau\theta_0) = A(\theta_0) + A'(\theta_0)\tau\theta_0 + \dots \cong a\tau\theta_0, \quad a > 0;$$

$$B(\theta) = B(\theta_0 + \tau\theta_0) = B(\theta_0) + B'(\theta_0)\tau\theta_0 + \dots \cong B(\theta_0) = b > 0.$$

Тогда для параметра σ получим решение

$$\sigma(\theta) = \begin{cases} \pm \sqrt{\frac{a}{2b}(\theta_0 - \theta)} & \text{в случае } \theta < \theta_0, \\ 0 & \text{в случае } \theta > \theta_0. \end{cases}$$

Подставляя его в выражение для свободной энергии, имеем

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{F}(\theta, \sigma) &= \mathcal{F}(\theta, \sigma) - \mathcal{F}(\theta, 0) = \\ &= \begin{cases} -\frac{A^2}{2B} + B\frac{A^2}{4B^2} + \dots \cong -\frac{A^2}{4B} = -\frac{a^2(\theta - \theta_0)^2}{4b}, & \theta < \theta_0, \\ 0, & \theta > \theta_0. \end{cases} \end{aligned}$$

По характеру зависимости $\Delta \mathcal{F}$ от τ ($\Delta \mathcal{F} \sim \tau^2$) мы сразу определяем, что это фазовый переход 2-го рода. Для скачка теплоемкости отсюда имеем

$$\Delta C = -\theta \frac{\partial^2 \Delta \mathcal{F}}{\partial \theta^2} = \begin{cases} \theta \frac{a^2}{2b} & \text{в случае } \theta < \theta_0, \\ 0 & \text{в случае } \theta > \theta_0. \end{cases}$$

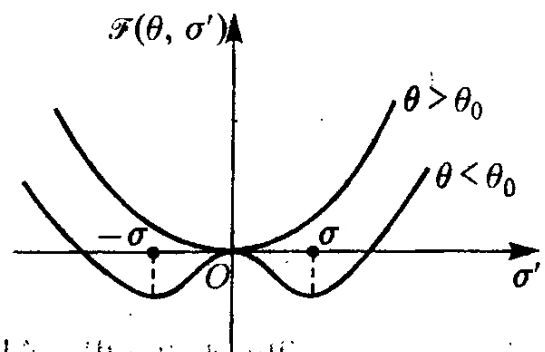


Рис. 63. Зависимость свободной энергии от параметра упорядочения σ' при температурах выше и ниже точки Кюри. Точками $\pm\sigma$ и O отмечены равновесные значения этого параметра

Несомненное достоинство изложенной теории — относительная простота и наглядность.

На этом уровне в рассмотрение можно включить внешнее поле (см. задачу 62), учесть пространственные особенности решетки и внутренних полей в ней и т. д. Однако, как нетрудно было заметить, первоначальная идея о разложении потенциала \mathcal{F} по степеням σ^2 , когда молчаливо полагалось, что высшие степени дают малые поправки по отношению к предыдущим, на конечном этапе не нашли подтверждения: члены $A\sigma^2$ и $B\sigma^4$ оказались попросту одинакового порядка, включение же следующих членов разложения, хотя и приводит к появлению дополнительных решений для σ и описанию фазовых переходов смешанной структуры, в целом сводит на нет всю привлекательность основанной на минимальном числе предположений феноменологической схемы фазовых переходов. С другой стороны, можно попытаться, переосмыслив величину σ , ввести ее зависимость от τ и исходного значения фактора порядка M/M_{\max} , так чтобы «разложение» свободной энергии по этому модернизированному параметру σ оканчивалось бы на 4-й степени. Однако, несмотря на так проведенную математическую акцию по сохранению первоначальной структуры теории Ландау, она не перестает оставаться по-прежнему феноменологической теорией.

Заметим, наконец, что в приведенном рассмотрении параметр упорядочения σ не был локальным. Если же видоизменить теорию, введя его локальное значение $\sigma(\vec{r})$ (как это мы сделали в п. 6) с удельным объемом $v = V/N \rightarrow v(\vec{r})$), то возникнет

вариационная задача типа рассмотренной в п. б), причем в функционал для свободной энергии можно включить не только «разложение» по степеням $\sigma(\vec{r})$, но и члены с градиентами этой величины, например типа $(\nabla\sigma(\vec{r}))^2$ и т. п. (В. Л. Гинзбург, Л. Д. Ландау, 1950).

На одном обобщении теории Ландау, видоизменяющим принцип разложения по целым степеням параметра σ , мы остановимся в следующем пункте.

к) Обобщение полуфеноменологической теории.

Критические индексы

Обращая в предыдущих двух пунктах внимание лишь на особенности теплоемкости в точке фазового перехода, мы оставляли в стороне вопрос о характерном поведении других термодинамических величин в области $\theta \sim \theta_0$, особенности которого в конечном счете определяются структурой термодинамического потенциала в этой области и поэтому не изолированы, а связаны друг с другом (примером такой связи может служить условие Эренфеста к дифференциальному уравнению кривой фазового равновесия 2-го рода). Прежде чем перейти к изложению общепринятой теперь терминологии в обозначении этих особенностей, обратим внимание на существование некоторой аналогии фазовых переходов λ -типа с критическими явлениями в системе типа газ—жидкость, особенно ярко проявившейся при обнаружении совпадения (конечно, в определенных пределах) степенных показателей, которыми характеризуются особенности этих систем вблизи λ -точки или вблизи критической температуры. На микроскопическом уровне эта аналогия в ряде случаев находит свое оправдание при сопоставлении дискретных моделей ферро- и антиферромагнетиков, сплавов типа замещения (типа CuAu и CuZn) и т. д. (дискретность связана как с наличием фиксированной кристаллической решетки, тепловое движение которой должно учитываться как бы отдельно, так и с квантованием проекции магнитного момента в каждом ее узле или с целочисленностью чисел заполнения узлов этой неподвижной решетки атомами разного сорта) с теоретическими моделями газа (типа решетчатого газа, т. е. системы с искусственно введенной дискретностью), аппроксимирующими реальную непрерывную систему. В общем случае отождествление неупорядоченных статистических систем типа газа или жидкости с ярко выраженным трансляционным движением частиц с дискретными моделями, в которых тепловое движение описывается скачкообразным изменением целых чисел, является в известной степени спорным.

Не занимаясь в термодинамической части курса рассмотрением проблемы на микроскопическом уровне, т. е. ограничиваясь чисто феноменологическим описанием критических явлений, остановимся прежде всего на применяемой повсеместно терминологии в обозначении особенностей поведения ряда характерных параметров систем вблизи критической точки, т. е. при

$$\tau = \frac{\theta - \theta_0}{\theta_0} \rightarrow 0.$$

Предположим, что с известной точностью (а иногда и с явной натяжкой) в поведении термодинамической величины Λ вблизи критической точки $\tau = 0$ можно выделить основную сингулярность в виде степенной функции,

$$\Lambda(\tau) = A|\tau|^{-\xi} + \Psi(\tau) = A|\tau|^{-\xi} \left(1 + \frac{1}{A} |\tau|^{\xi} \Psi(\xi) \right),$$

где $\xi > 0$ и $|\tau|^{\xi} \Psi(\tau)$ при $\tau \rightarrow 0$ стремится к нулю (т. е. функция $\Psi(\tau)$ тоже может обладать при $\tau \rightarrow 0$ особенностью, но более слабой, чем $|\tau|^{-\xi}$). Эта основная

особенность, которую можно выделить с помощью простой формальной операции...

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\ln \Lambda(\tau)}{\ln |\tau|} = -\xi,$$

и является общепризнанным определением критического показателя или критического индекса ξ величины Λ , критическое поведение которой в дальнейшем будем записывать в упрощенном варианте как

$$\Lambda|_{\tau \rightarrow 0} \sim |\tau|^{-\xi}.$$

Так как критический показатель ξ может иметь несовпадающие значения по разные стороны от критической точки, то по существующей договоренности в области $\tau > 0$ он обозначается символом ξ без штриха, а в области $\tau < 0$ — со штрихом ξ' . Для обозначения этих показателей, характеризующих критическое поведение различных термодинамических величин в области $\tau \rightarrow 0$, используются буквы греческого алфавита, начиная с буквы α и далее.

Не претендуя на всестороннее описание критического поведения всех систем, претерпевающих λ -переходы, в число которых помимо упомянутых выше дискретных систем входят и отнюдь не дискретные квантовые жидкости He^4 и He^3 , ограничимся рассмотрением аналогии критических особенностей при исчезновении двухфазного состояния в системе газ—жидкость с особенностями ферромагнитной системы вблизи точки исчезновения спонтанной намагниченности (вблизи точки Кюри).

Основные термодинамические соотношения для двухфазной системы нам знакомы:

$$\delta W = p dV, \quad G = \mathcal{E} - \theta S + pV, \quad d\mu = -s d\theta + v dp,$$

а прямолинейный участок изотермы на $(p-v)$ -диаграмме, описывающий двухфазные состояния системы, определяется при наличии ван-дер-ваальсовой волны в уравнении состояния $p = p(\theta, v)$ условием равновесия фаз $\mu(\theta, p(v_ж)) = \mu(\theta, p(\theta, v_r))$

Рассматривая 1 см³ магнетика, помещенного во внешнее статическое поле H , мы должны в соответствии с задачей 12 положить $\delta W_B = -H d(B/4\pi)$ и считать величину \mathcal{E}_B энергией 1 см³ системы, включающей также и плотность энергий внешнего магнитного поля $H^2/8\pi$. Интересуясь энергетическими характеристиками только самого магнетика (т. е. переходя ко второму варианту задачи 12), будем характеризовать магнетик внутренней энергией самого поляризованного магнетика $\mathcal{E}_M = \mathcal{E}_B - H^2/8\pi$. Тогда для работы магнетика, производимой за счет изменения его магнитной поляризации (т. е. намагничения) и термодинамического потенциала в расчете на 1 см³ магнетика будем иметь

$$\delta W = -H dM, \quad \mathcal{F} = \mathcal{E}_M - \theta S - MH, \quad d\mathcal{F} = -S d\theta - M dH.$$

Таким образом, «пересчет» газ—жидкостной системы в магнитную (естественно, только при установлении взаимного сходства в их поведении) чисто формально можно осуществить при заменах $V \leftrightarrow -M$, $p \leftrightarrow H$, $\mu \leftrightarrow \mathcal{F}$.

Остановимся теперь на выявлении этого сходства. Оно усматривается прежде всего при сопоставлении вида поверхностей термодинамических состояний, соответствующих уравнениям состояния этих систем $p = p(\theta, V)$ и $M = M(\theta, H)$ (или $H = H(\theta, M)$) в окрестности точки $\theta = \theta_0$ (см. рис. 64-А). С топологической точки зрения эти поверхности просто эквивалентны. Отметим и некоторые различия, часть которых, как можно надеяться, будут все более скрадываться при стремлении $\tau \rightarrow 0$, а часть окажется для нас важной.

Во-первых, область существования спонтанной намагниченности, вычерченная на плоскости $(M-\theta)$, лежит целиком в горизонтальной плоскости $H = 0$, тогда

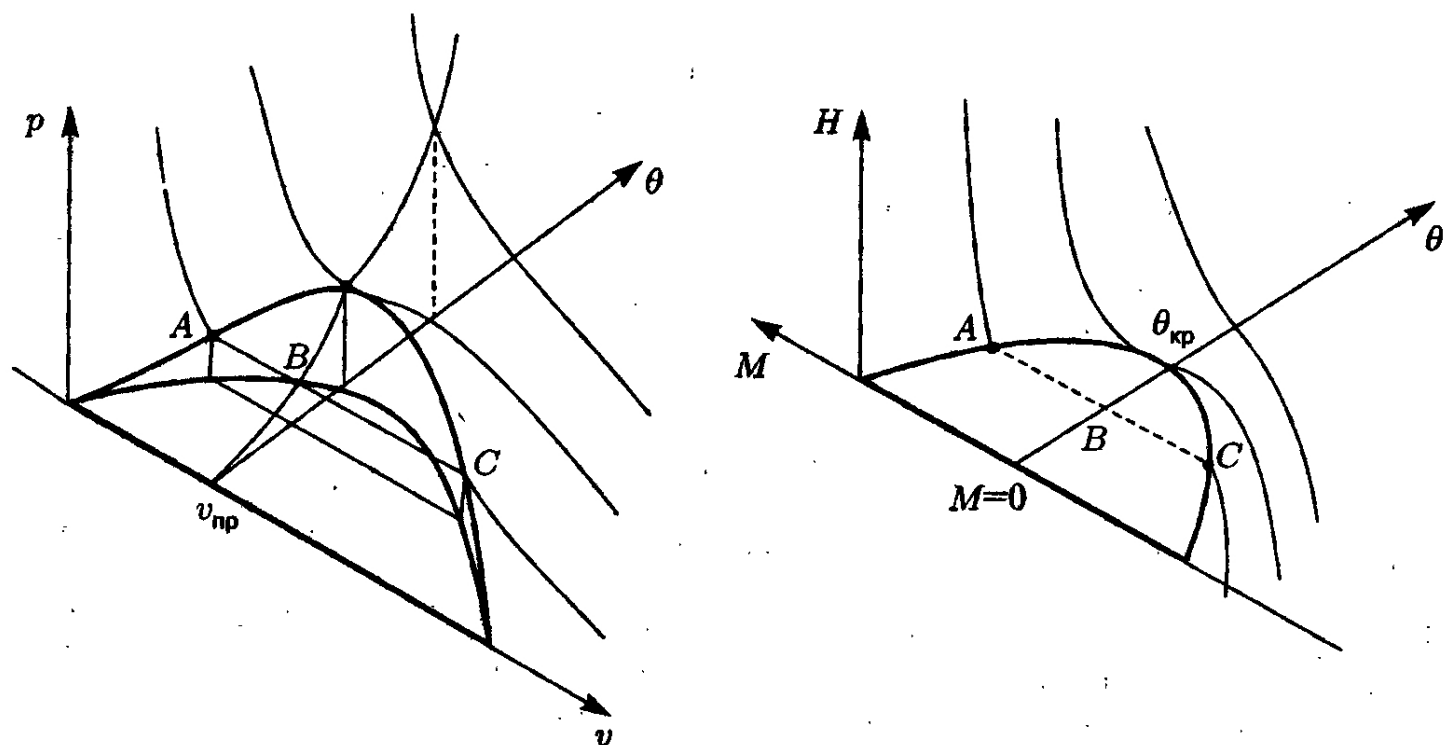


Рис. 64-А. Поверхности термодинамических состояний системы газ—жидкость и ферромагнетика вблизи критической точки, определяемые уравнениями состояний $p = p(\theta, V)$ и $H = H(\theta, M)$ (или $M = M(\theta, H)$), дополненные максвелловским построением в двухфазной области

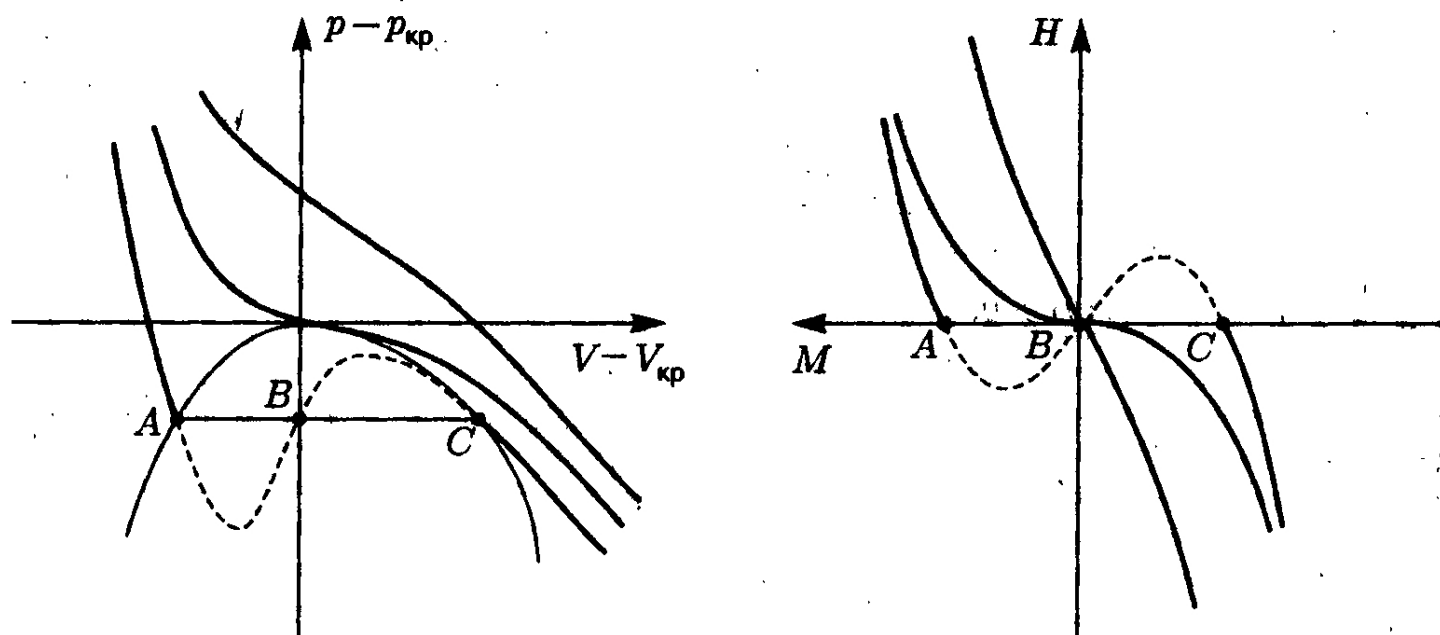


Рис. 64-Б. Изотермы системы газ—жидкость и ферромагнетика на $(p-V)$ и $(H-M)$ плоскостях, соответствующие (снизу вверх) температурам $\theta < \theta_{кр}$, $\theta = \theta_{кр}$ и $\theta > \theta_{кр}$. Пунктиром изображены участки изотерм, соответствующие не «исправленным» уравнениям состояния ван-дер-ваальсова типа и молекулярного поля Вейсса

как область двухфазных состояний, имеющая вид цилиндрической поверхности, проектируется на $(p-\theta)$ -плоскость в виде кривой фазового равновесия, заданной сверху. Это сразу сказывается на внешнем виде серии изотерм на плоскости $(p-V)$ и плоскости $(H-M)$, изображенной условно в виде трех изотерм (для температур $\theta < \theta_0$, $\theta = \theta_0$ и $\theta > \theta_0$) на рис. 64-Б.

Во-вторых, левая ($M > 0$) и правая ($M < 0$) половинки диаграммы термодинамических состояний магнетика антизеркальны по отношению к плоскости $(H-\theta)$, проходящей через прямую $M = 0$ и включающей критическую точку θ_0 , в то время

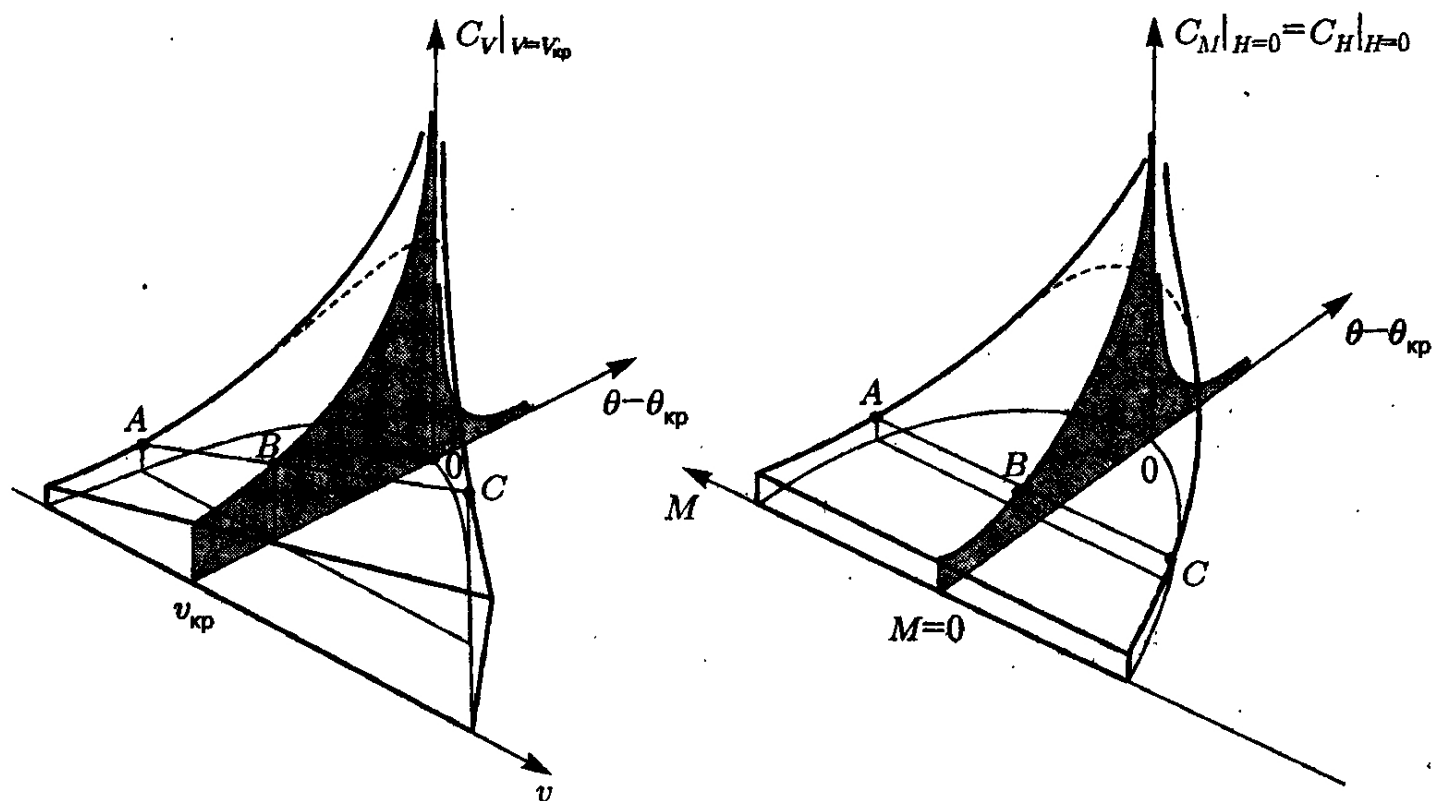


Рис. 64-В. Поведение калорических уравнений состояний внутри и на границах двухфазных областей системы газ—жидкость и ферромагнетика. Пунктиром изображена возможность фазового перехода 2-го рода с конечным скачком теплоемкости в точке $\theta = \theta_{cr}$

как для газ—жидкостной системы такой симметрии относительно плоскости $(p-\theta)$, проходящей через прямую $V = V_{cr}$ и точку θ_0 , не наблюдается.

И, наконец, в-третьих, — это физический смысл прямолинейных участков изотерм ABC . Для двухфазной системы каждая точка этой изотермы $p = p_n(\theta)$ — это термодинамическое состояние системы с определенным соотношением количеств жидкости и насыщенного пара,

$$V_{ABC} = V|_{p=p_n(\theta)} = V_{\text{ж}}(\theta) \cdot (1 - \xi) + V_{\text{г}}(\theta) \cdot \xi,$$

где параметр «сухости» ξ меняется вдоль ABC в пределах $0 \leq \xi \leq 1$. Для магнетика же внутренние точки отрезка ABC не описывают состояний спонтанной намагниченной пространственно однородной системы: реализуется либо состояние A , когда вектор намагничения направлен условно вверх, $M_A(\theta) = M \uparrow$, или симметричное ему состояние C , когда равный по абсолютной величине вектор намагничения направлен условно вниз, $M_C(\theta) = M \downarrow = -M \uparrow$. Конечно, испытывая естественно возникшее желание отождествить приведенные рядом на рис. 64-А конфигурации поверхностей термодинамических состояний, мы начинаем сопоставлять состояния с $M \uparrow$ — с жидкой фазой состояния с $M \downarrow$ — с газом. После такого соглашения не остается ничего другого, как реанимировать смысл отрезка ABC изотермы магнетика, условно полагая, что точки этого отрезка соответствуют «двухфазному» состоянию магнетика, т. е. двухдоменной его структуре с соответствующими значением M в интервале $M_A(\theta) \geq M \geq -M_A(\theta)$ частями $M \uparrow$ и $M \downarrow$:

$$M_{ABC} = M|_{H=0} = M \uparrow (1 - \xi) + M \downarrow \cdot \xi = M_A(\theta)(1 - 2\xi),$$

где параметр смеси ξ изменяется вдоль ABC в пределах $0 \leq \xi \leq 1$.

Перейдем теперь к сопоставлению трехмерных диаграмм для калорических уравнений состояния рассматриваемых систем (см. рис. 64-В), обращаясь к более понятной газ—жидкостной системе, заметим сразу, что в качестве калорической

характеристики использовать теплоемкость c_p в области $\theta < \theta_0$ нет никакого смысла, так как вдоль двухфазной изотермы ABC , вдоль которой $p = p_n(\theta) = \text{const}$, теплоемкость $c_p = \infty$. Поэтому основное внимание уделяется стандартному калорическому уравнению состояния $c_V = c_V(\theta, V)$. Поверхность этой функции, изображенная на рис. 64-В слева, достаточно характерна: при входе в двухфазную область теплоемкость c_V испытывает в точке A скачок по сравнению с заданным исходным чисто «жидкостным» ее значением левее этой точки (аналогично в точке C — по сравнению с «газовым» ее значением правее точки C), который связан с включением в тепловой процесс нагревания скрытой теплоты фазового перехода жидкость—газ. Эта теплоемкость при движении вдоль изотермы ABC растет от точки A к точке C (более подробно см. исследование этого поведения для системы Ван-дер-Ваальса в задачах 52 и 53). Как это видно из приведенного рисунка, особенность в температурном поведении теплоемкости c_V может появиться при приближении к критической точке только в процессе нагревания системы вдоль критической изохоры $V = V_{кр}$ (в модельных системах эта теплоемкость при достижении точки θ_0 может иметь и конечное значение, как это изображено пунктирной линией на обсуждаемом рисунке). Заметим, наконец, что теплоемкость $c_V|_{V=V_{кр}}$ является вполне реально измеряемой величиной.

Обращаясь к магнитному аналогу, представленному на рис. 64-В справа, прежде всего бросается в глаза внешнее сходство изображенных поверхностей. Но есть и существенная разница: поверхность $c_V(\theta, V)$ построена на основании, являющемся проекцией поверхности термодинамических состояний на плоскость $(\theta - V)$, в то время, как в магнитном варианте в основании этой поверхности лежит сама «двухфазная» область, располагающаяся в плоскости $H = 0$. Соблюдая уже декларированную нами выше аналогию $V \leftrightarrow M$, $V_{кр} \leftrightarrow M = 0$, мы должны были бы выбрать в качестве соответствующей калорической характеристики теплоемкость $C_M|_{M=0}$. Однако само измерение теплоемкости при фиксированном значении M , меньшем его спонтанной, самопроизвольно устанавливающейся при данной $\theta < \theta_0$ величины $M_A(\theta)$, представляет курьезную задачу, тем более, что в процессе нагревания необходимо фиксировать значение $M = 0$ в несуществующей для однофазного магнетика области. На помощь приходит не только предположение о виртуальной двухдоменной структуре состояний вдоль изотермы ABC , но и структура самой изображенной на рис. 64-В поверхности, сохраняющей навязанную антисимметричным уравнением состояния $H = H(\theta, M)$ полную симметрию относительно плоскости $M = 0$. Более того, так как теплоемкость не зависит от направления спонтанной намагниченности $M \uparrow$ и $M \downarrow$, то для «двухфазной» смеси ее величина остается одной и той же при любых значениях параметра ξ вдоль всей изотермы ABC . Наконец, воображаемый процесс нагревания магнетика при фиксированном значении $M = 0$ в направлении к точке $\theta = \theta_0$ происходит в плоскости $H = 0$, и поэтому теплоемкость $C_M|_{M=0} = C_M|_{H=0} = C_H|_{H=0}$. Но ее величина в соответствии со сказанным выше совпадет со значением теплоемкости в точке A (или точке C), т. е. на границе исчезновения спонтанной намагниченности, где экспериментальное ее измерение становится вполне реальным (в парамагнитной области все проще: при $\theta > \theta_0$ автоматически процесс $M = 0$ означает $H = 0$). Таким образом, не нарушая по существу общей схемы выявляемой нами формальной аналогии рассматриваемых систем, в данном специальном случае аналогом $c_V|_{V=V_{кр}}$ оказывается теплоемкость $C_H|_{H=0}$, измеряемая в точках A , лежащих на границе исчезновения спонтанной намагниченности при $H = 0$, температурное поведение которой в виде проекции на плоскость $M = 0$ изображено на правой части рис. 64-В под закрашенной областью в полной аналогии с графиком $c_V(\theta)|_{V=V_{кр}}$ на левой его части.

Мы вернемся еще раз к обсуждению данного вопроса в задачах 65 и 52, в которых на термодинамическом уровне без использования конкретного уравнения

состояния магнетика покажем, что теплоемкость C_H непрерывна при переходе через границу спонтанной намагниченности $M = M_0(\theta)$ (т. е. ее величины, измеренные при $H = \text{const} = 0$ со стороны возникновения и исчезновения $M_0(\theta)$, совпадают друг с другом), в то время как теплоемкость C_M , совпадающая в «двухфазной» области с C_H , претерпевает на этой границе скачок, как это изображено на упомянутом выше рис. 64-В.

Перейдем теперь к конкретному описанию критического поведения выбранных нами в качестве показательного примера систем, причем, выберем только те из их характерных свойств, особенности которых описываются в области $\tau \rightarrow 0$ четырьмя критическими показателями (критические индексы используются также для характеристики ряда других величин, даже относящихся к разделу микроскопической теории, например, для феноменологического описания структуры парной корреляционной функции в области $\tau \rightarrow 0$, но эти вопросы выходят за рамки термодинамической теории, см. том 2).

1. Критический показатель α характеризует особенность поведения при $\tau \rightarrow 0$ калорических уравнений состояния, которые мы только что обсуждали (см. рис. 64-В). Для магнетика и газ—жидкостной системы это соответственно

$$C_H|_{H=0} \sim |\tau|^{-\alpha'} \quad \text{и} \quad C_V|_{V=V_{\text{кр}}} \sim |\tau|^{-\alpha'}$$

в области $\tau < 0$ (ниже критической точки) и

$$C_H|_{H=0} \sim |\tau|^{-\alpha} \quad \text{и} \quad C_V|_{V=V_{\text{кр}}} \sim |\tau|^{-\alpha}$$

в области $\tau > 0$ (надкритическое поведение при $\theta \rightarrow \theta_0$ сверху). Индексы α и α' могут совпадать друг с другом и могут равняться нулю (в случае конечного скачка теплоемкости при переходе через критическую точку $\theta = \theta_0$).

2. Критический индекс β (точнее β') характеризует «скорость» стремления к нулю длин отрезков изотерм AB и BC , связанную с приближением изотермы ABC к критической точке (т. е. при $|\tau| \rightarrow 0$). Индекс β относится только к области $\tau < 0$, поэтому штрих у этого показателя часто не ставят.

Для магнитной системы индекс β характеризует крутизну вхождения графика спонтанной намагниченности $M = M(\theta)$ при $H = 0$ в точку $\theta = \theta_0$,

$$M \sim |\tau|^\beta \quad \text{при} \quad H = 0.$$

Для газ—жидкостной системы длины отрезков AB и BC в отличие от магнетика не совпадают друг с другом (см. рис. 64-А), так что следовало бы вводить два показателя, $\beta_A = \beta_{\text{ж}}$ и $\beta_C = \beta_{\text{г}}$. Однако при $\tau \rightarrow 0$ перекося границы двухфазной области относительной плоскости $V = V_{\text{кр}}$ практически исчезает, эта граница становится просто кусочком дробной или целочисленной параболы, и надобность в введении двух показателей β отпадает (как бы в «нулевом» приближении феноменологического описания). Так что имеем, используя удельные величины объемов v и плотностей $n = 1/v$,

$$v_{\text{г}} - v_{\text{ж}} \sim \frac{1}{n_{\text{кр}}^2} (n_{\text{ж}} - n_{\text{г}}) \sim |\tau|^\beta.$$

3. Критические показатели γ для магнетика характеризуют температурное поведение изотермической восприимчивости

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_\theta.$$

В области $\tau > 0$, считающейся парамагнитной, в которой при $H = 0$ намагничение $M = 0$, эта величина,

$$\chi \sim |\tau|^{-\gamma} \text{ вдоль } M = 0,$$

определяет то, как при $\tau \rightarrow 0$ парамагнитная изотерма (см. правую часть рис. 64-Б) ложится на критическую. В области $\tau < 0$ в соответствии с условной «двухфазной» (двухмерной) интерпретацией точек «изотермы» ABC (на которой, кстати, формально $(\partial M / \partial H)_\theta = \infty$) эта восприимчивость определяется в точке A с внешней ее стороны (или, что и то же самое, в симметричной ей точке C), т. е. для «чистого» состояния $M \uparrow$ без примеси $M \downarrow$ (что и реализуется на практике),

$$\chi = \chi_A \sim |\tau|^{-\gamma'} \text{ при } H = 0.$$

Иными словами, индекс γ' определяет угол, под которым однофазная (т. е. реальная) изотерма «втыкается» в точку A , которая в процессе $|\tau| \rightarrow 0$ стремится к точке B (точке $M = H = 0$ на рис. 64-Б).

В газ—жидкостной системе величине χ формально соответствует изотермическая сжимаемость, определяемая вдоль критической изохоры $V = V_{кр}$,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_\theta = -\frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\theta = \frac{1}{v^2} \left(-\frac{\partial p}{\partial p} \right)_\theta.$$

В области $\tau > 0$, как и в случае с магнетиком, все обстоит вполне благополучно,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_\theta \sim \tau^{-\gamma} \text{ вдоль } v = v_{кр}.$$

При $\tau < 0$, т. е. в двухфазной области, эта величина, формально определяемая в точке B , столь же бессмысленна, как и в только что рассмотренном магнитном варианте. Определяя эту величину для чистой жидкой фазы (т. е. в точке A без примеси газа, т. е. чуть левее этой точки) и чистой газовой фазы (т. е. в точке C без примеси жидкости, т. е. чуть правее этой точки), мы должны были бы, как и в случае с показателем β , ввести и здесь два критических показателя, $\gamma'_A = \gamma'_ж$ и $\gamma'_C = \gamma'_г$, но в силу сделанных в п. 2 замечаний при $|\tau| \rightarrow 0$ симметрия поверхности термодинамических состояний, изображенной на рис. 64-А, относительно плоскости $V = V_{кр}$ асимптотически восстанавливается, и мы вправе ограничиться лишь одним общим показателем γ' ,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_\theta \sim \tau^{-\gamma'},$$

определяемым на границе двухфазной области газ—жидкость (т. е. в точке A).

4. Наконец, показатель δ характеризует критическую изотерму (см. рис. 64-Б) в окрестности критических значений $M = M_{кр} = 0$ и $H = H_{кр} = 0$ для магнетика и $p = p_{кр}$ и $v = v_{кр}$ для газ—жидкостной системы,

$$H \sim M^\delta \text{ или } M \sim H^{1/\delta} \quad \text{вдоль } \theta = \theta_0,$$

$$|n - n_{кр}| \sim \left| \frac{v_{кр} - v}{v_{кр}^2} \right| \sim |p - p_{кр}|^{1/\delta} \quad \text{вдоль } \theta = \theta_0,$$

т. е. определяет конкретный характер точки перегиба изотерм $\theta(H, M) = \theta_0$ и $\theta(p, v) = \theta_0$ в критических точках $M = 0$ и $v = v_{кр}$ соответственно.

Отметим сразу, что введенные выше на феноменологическом уровне критические показатели, характеризующие поведение параметров термодинамической

системы, не могут выбираться независимо друг от друга. Совершенно так же, как мы убедились в § 4, что выбор уравнения состояния $p = p(\theta, v)$ не независим от калорического уравнения состояния $c_v = c_v(\theta, v)$ (формула *'), критические показатели в силу общих термодинамических соотношений оказываются связанными, как мы покажем ниже, достаточно простыми соотношениями.

Приведенная схема описания поведения систем в области критической точки откровенно феноменологична. Являясь всего лишь грубо асимптотической, она уже прижилась в научной литературе, приобрела качество общепринятого языка и, как мы увидим далее, получила последующее развитие. Понятно также, что можно было бы установить и другую систему этого описания, но где отыскать того авторитетнейшего мэтра теоретической физики, который, отдыхая от трудов по развитию микроскопической теории, занялся бы феноменологическими построениями в области термодинамической теории фазовых переходов и не пожалел бы усилий, чтобы переломить уже установившуюся традицию?

Необходимо отметить, что приведенная нами схема, связанная с использованием критических показателей $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, помимо своей простоты приобретает дополнительную привлекательность в связи с тем, что экспериментальные значения этих четырех критических показателей (несущественно различающихся у разных авторов) для большого числа дискретных систем и газов оказываются подозрительно (для такой чисто феноменологической классификации) близкими друг к другу, что естественно наводит на мысль о существовании некоторого универсального механизма критических явлений и переходов λ -типа. Однако выяснение этих обстоятельств остается за рамками термодинамического подхода, в котором задание уравнений состояния, являющихся как бы отправным моментом рассмотрения в любой области, включая критическую со всеми ее особенностями, производится как бы извне (точнее, заимствуется из эксперимента), а не выводится теоретически. Не приводя здесь таблиц значений критических индексов для различных систем, укажем только их характерные значения: $\alpha \sim 1/8, \beta \sim 1/3, \gamma \sim 4/3, \delta \sim 4,5$.

Следует отметить, что описание особенности вблизи критической точки степенным законом $C \sim |\tau|^{-\alpha}$ (для определенности рассмотрим только теплоемкость) хотя и представляет известный простор выбора величины критического параметра $1 > \alpha \geq 0$, но далеко не исчерпывает всех возможностей для интегрируемой особенности $C(\tau)$. В частности, как мы указывали в п. 3), ряд переходов имеет явный логарифмический ход теплоемкости $C(\tau) \sim -\ln |\tau|$, бывают и более сложные зависимости, например более сильная, чем $\ln |\tau|$ и $|\tau|^{-\alpha}$, особенность $C(\tau) \sim (|\tau| \ln^3 |\tau|)^{-1}$ для перехода от сверхпроводящего к смешанному сверхпроводящему состоянию при критической напряженности магнитного поля H_C и т. п.

Конечно, степенные зависимости много проще в обращении, чем логарифмические и т. п., более того, на их основе удастся выявить некоторые общие черты подобия (см. ниже) критических явлений, поэтому неудивительно, что приверженцы степенного описания особенностей даже нестепенное поведение какой-либо величины договариваются аппроксимировать в «известных пределах» и с «известной точностью» выражениями типа $|\tau|^{-\alpha}$. Особенности же $C(\tau) \sim \psi(\tau)$, более слабым, таким, что $\tau^\alpha \psi(\tau) \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow 0$, например тем, которые были приведены выше, приписывается индекс $\alpha = 0$, для чего используется следующий формальный прием: особенность $|\tau|^{-\alpha}$ как бы уточняется следующим более слабым членом, $|\tau|^{-\alpha} + \lambda \psi(\tau)$, т. е.

$$|\tau|^{-\alpha} \rightarrow |\tau|^{-\alpha} (1 + \lambda |\tau|^\alpha \psi(\tau)) = \begin{cases} |\tau|^{-\alpha} & \text{в случае } \alpha \neq 0, \\ \lambda \psi(\tau) & \text{в случае } \alpha = 0. \end{cases}$$

При $\alpha \neq 0$ получается в соответствии с п. 3) переход $(2 - \alpha)$ -го рода, а в случае $\alpha = 0$ при любой особенности $\psi(\tau) - (2 - 0)$ -го рода (при $\lambda = 0$ это может быть и чистый

фазовый переход 2-го рода с конечным скачком теплоемкости, рассмотренный нами в п. ж)).

Переходя к рассмотрению чисто термодинамического аспекта «степенного» варианта теории фазовых переходов, начнем с рассмотренной уже нами полуфеноменологической теории Ландау. Поскольку нас сейчас будет интересовать поведение магнетика не только при равном нулю внешнем магнитном поле H , необходимо сделать соответствующее уточнение величины свободной энергии \mathcal{F} . Учитывая, что согласно задаче 10 потенциальная энергия взаимодействия системы магнитных моментов с внешним полем H в случае изотропного магнетика равна $-MH$, где M — намагниченность системы (магнитный момент единицы ее объема), имеем в качестве аналога потенциала $G = \mathcal{F} + pV$ газовой системы

$$\mathcal{F}_H(\theta, H) = \mathcal{F}_M(\theta, M) - MH$$

(см. также задачу 62) или, опуская нижние индексы и слегка изменяя обозначения,

$$\mathcal{F}(\theta, H; M) = \mathcal{F}_0(\theta) + A(\theta)M^2 + B(\theta)M^4 - MH = \mathcal{F}_0(\theta) + F(\theta, M) - MH,$$

где $\mathcal{F}_0(\theta)$ — свободная энергия единицы объема системы, являющейся носителем магнитных моментов, термодинамика которой в области фазового перехода «магнитного» происхождения не имеет никаких особенностей, а $F(\theta, M) = \mathcal{F}_M(\theta, M) - \mathcal{F}_0(\theta)$ — собственно магнитная часть свободной энергии в варианте Ландау, рассмотренном нами в предыдущем пункте этого параграфа. Учитывая, что в теории Ландау величина $M = M(\theta, H)$ определяется из условия $(\partial \mathcal{F} / \partial M)_{\theta H} = 0$, получаем

$$H = H(\theta, M) = \frac{\partial F(\theta, M)}{\partial M} = 2AM + 4BM^3.$$

Продифференцируем это соотношение еще раз по H , устремим $H \rightarrow 0$ (при $H \neq 0$ особенности перехода размываются) и учтем, что $(\partial M / \partial H)_{\theta}|_{H \rightarrow 0} = \chi(\theta)$. Тогда получим

$$1 = (2A(\theta) + 12B(\theta)M^2)\chi.$$

Так как при приближении к точке Кюри со стороны парамагнитной области $\tau > 0$ определенная в пределе $H \rightarrow 0$ восприимчивость χ при $\tau \rightarrow 0$ расходится в соответствии с законом Кюри—Вейсса (при этом намагниченность $M = \chi H \rightarrow 0$), то общий коэффициент при χ в последней формуле должен обратиться в ноль. А это означает, что при $\tau \rightarrow 0$ величина $A(\theta) \rightarrow 0$, в то время как коэффициент $B(\theta)$, входящий в комбинации $B(\theta)M^2$, может сохранять в точке $\tau = 0$ конечное значение, и мы получаем как бы моральное право использовать самое простое предположение относительно температурной зависимости величин $A(\theta)$ и $B(\theta)$ в области $\tau \rightarrow 0$:

$$A(\theta) = A(\theta_0 + \tau\theta_0) = A(\theta_0) + A'(\theta_0)\tau\theta_0 + \dots \cong a\tau\theta_0,$$

$$B(\theta) = B(\theta_0 + \tau\theta_0) = B(\theta_0) + B'(\theta_0)\tau\theta_0 + \dots \cong B(\theta_0) = b.$$

Таким образом, полуфеноменологической теории соответствует уравнение состояния $H = H(\theta, M)$ вида

$$H = (2a\theta_0\tau + 4bM^2)M \quad \text{или} \quad H = M\tilde{a}(\tau + \tilde{b}M^2),$$

где $\tilde{a} = 2a\theta_0$, $\tilde{b} = 2b/a\theta_0$. Исследуем теперь, каким значениям критических индексов соответствует эта теория.

В ферромагнитной области $\tau < 0$, полагая $H = 0$, получаем из этого уравнения состояния для спонтанной намагниченности

$$M^2 = \frac{1}{\tilde{b}}(-\tau) \quad \text{или} \quad M = \sqrt{\frac{1}{\tilde{b}}|-\tau|^{1/2}}, \quad \text{т.е.} \quad \beta = \frac{1}{2}.$$

Так как согласно уравнению состояния

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_\tau = \frac{1}{\chi} = \tilde{a}\tau + 3\tilde{a}\tilde{b}M^2,$$

то в парамагнитной области $\tau > 0$, когда при $H \rightarrow 0$, а также и $M \rightarrow 0$, приходим к закону Кюри—Вейсса,

$$\chi \cong \frac{1}{\tilde{a}\tau} = \frac{\theta_0}{\tilde{a}(\theta - \theta_0)} \sim \tau^{-1}, \quad \text{т.е.} \quad \gamma = 1.$$

При температурах ниже критической, когда $M^2 = (-\tau)/\tilde{b}$ имеем

$$\frac{1}{\chi} = \tilde{b}\tau + 3\tilde{a}\tilde{b} \cdot \frac{(-\tau)}{\tilde{b}} = 2\tilde{a}(-\tau) = 2\tilde{a}|\tau|,$$

так что характер зависимости $\chi(\tau)$ окажется прежним, но с другим коэффициентом, и показатель $\gamma' = \gamma = 1$.

При $\tau = 0$ из уравнения критической изотермы $H = H(\theta_0, M)$ следует, что

$$H = \tilde{a}\tilde{b}M^3 \sim M^3, \quad \text{т.е.} \quad \delta = 3.$$

Далее, так как вид потенциала единицы объема модельного магнетика $\mathcal{F}(\theta, H; M)$ в области $\tau \rightarrow 0$ с точностью до членов $\sim M^4$ и его уравнение состояния $H = H(\theta, M)$ нам известны, то, учитывая, что $(\partial \mathcal{F} / \partial M)_{\theta, H} = 0$, имеем для энтропии системы

$$S(\theta, M) = -\frac{\partial \mathcal{F}(\theta, H(\theta, M); M)}{\partial \theta} = S_0(\theta) - \frac{\tilde{a}}{2} \frac{M^2}{\theta_0},$$

где $S_0(\theta) = -\partial \mathcal{F}_0(\theta) / \partial \theta$. Отсюда следует, что теплоемкость C_M данного магнетика совпадает с теплоемкостью носителя магнитных моментов (для твердого магнетика — с теплоемкостью кристаллической решетки),

$$C_M = \theta \frac{\partial S(\theta, M)}{\partial \theta} = \theta \frac{\partial S_0(\theta)}{\partial \theta} = C_0(\theta).$$

Заметим сразу, что в «двухфазной» области (см. рис. 64-В), в которой полученное нами выше уравнение $H = H(\theta, M)$ заменено на прямолинейный участок (с соответственным изменением потенциала \mathcal{F}), вопрос о теплоемкостях нуждается в дальнейшем рассмотрении (см. задачу 64); аналогичная проблема возникает и при рассмотрении поведения теплоемкости c_{VN} при $\theta < \theta_{кр}$ газа Ван-дер-Ваальса, см. задачи 52 и 53). Для теплоемкости же C_H имеем

$$\begin{aligned} C_H &= \theta \left(\frac{\partial S(\theta, M)}{\partial \theta} \right)_H = \theta \left(\frac{\partial S(\theta, M)}{\partial \theta} \right) + \theta \left(\frac{\partial S(\theta, M)}{\partial M} \right) \left(\frac{\partial M}{\partial \theta} \right)_H = \\ &= C_M - \frac{\tilde{a}\theta M}{\theta_0} \left(\frac{\partial M}{\partial \theta} \right)_H = C_M - \frac{\tilde{a}\theta}{2\theta_0^2} \left(\frac{\partial M^2}{\partial \tau} \right)_H. \end{aligned}$$

В предельном случае $H \rightarrow 0$ отсюда получаем

$$C_H - C_M = \begin{cases} \frac{\tilde{a}\theta}{2\tilde{b}\theta_0^2} & \text{в случае } \theta < \theta_0, \\ 0 & \text{в случае } \theta > \theta_0. \end{cases}$$

Так как сингулярности в температурном поведении C_H не обнаружено, то показатель $\alpha = 0$, а конечный скачок теплоемкости равен в точке $\theta = \theta_0$

$$\Delta C_H = \frac{\tilde{a}}{2\tilde{b}\theta_0} = \frac{a^2\theta_0}{2b},$$

что полностью соответствует результату предыдущего п. и). Таким образом, учет первых членов разложения потенциала $\mathcal{F}(\theta, H; M)$ по целым степеням M дает для критических индексов $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$ значения $(0, 1/2, 1, 3)$ и определяет фазовый переход 2-го рода.

Видоизменим эту полуфеноменологическую теорию так, чтобы она давала наперед заданные значения критических показателей. Проще всего это сделать на уровне уравнения состояния $H = H(\theta, M)$, а потом уже, если это вообще понадобится, восстановить потенциал \mathcal{F} : во-первых, чтобы спонтанная намагниченность при $\tau < 0$ вела бы себя как $M \sim |\tau|^\beta$, заменим в двучлене $\tau + \tilde{b}M^2$ величину M^2 на $M^{1/\beta}$; во-вторых, чтобы вместо закона Кюри $\chi \sim \tau^{-1}$ появилось его обобщение $\chi \sim \tau^{-\gamma}$, возведем каждое слагаемое этого двучлена в степень γ . Тогда уравнение состояния приобретает вид

$$H = M\tilde{a}[\varepsilon(\tau) \cdot |\tau|^\gamma + (\tilde{b}M^{1/\beta})^\gamma].$$

где ступенчатая функция

$$\varepsilon(\tau) = \begin{cases} 1 & \text{при } \tau > 0, \\ -1 & \text{при } \tau < 0, \end{cases}$$

обеспечивает осмысленное поведение первого слагаемого правой части при переходе через точку $\tau = 0$. Проверим универсальность по отношению к β и γ этого откровенно феноменологического уравнения.

При $H = 0$ и $\tau < 0$ для спонтанной намагниченности из него следует

$$M = \left(\frac{|\tau|}{\tilde{b}}\right)^\beta \sim \tau^\beta.$$

Для обратной величины намагниченности $1/\chi$ найдем

$$\frac{1}{\chi} = \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_\theta = \tilde{a} [\varepsilon(\tau) \cdot |\tau|^\gamma + (\tilde{b}M^{1/\beta})^\gamma] + \tilde{a}\frac{\gamma}{\beta}(\tilde{b}M^{1/\beta})^\gamma.$$

Если $\tau > 0$, то при $H = 0$ также и $M = 0$, поэтому в парамагнитной области

$$\frac{1}{\chi} = \tilde{a}|\tau|^\gamma.$$

Если же $\tau < 0$, то при $H = 0$ спонтанная намагниченность ведет себя как

$$M = \left(\frac{|\tau|}{\tilde{b}}\right)^\beta,$$

поэтому первое слагаемое в выражении для $1/\chi$ обращается в нуль, а второе дает

$$\frac{1}{\chi} = \tilde{a}\frac{\chi}{\beta}|\tau|^\gamma.$$

В обоих случаях мы имеем обобщение закона Кюри $\chi \sim |\tau|^{-\gamma}$ с одним и тем же значением $\gamma = \gamma'$, но с разными коэффициентами в случаях $\tau > 0$ и $\tau < 0$.

Заметим, что если мы в соответствии с использованной выше мотивировкой выбрали бы обобщение уравнения состояния в виде

$$H = M\tilde{a}(\tau + \tilde{b}M^{1/\beta})^\gamma,$$

то, сохраняя результат для спонтанной намагниченности при $H = 0$ в виде

$$M = \left(\frac{-\tau}{\tilde{b}}\right)^\beta \sim |\tau|^\beta,$$

из выражения для обратной восприимчивости

$$\frac{1}{\chi} = \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{\theta, H \rightarrow 0} = \tilde{a}(\tau + \tilde{b}M^{1/\beta})^\gamma + \tilde{a}\gamma(\tau + \tilde{b}M^{1/\beta})^{\gamma-1} \tilde{b}M^{1/\beta}$$

следовало бы, что при $\tau > 0$ и $H = (1/\chi)M \rightarrow 0$ мы получили бы по-прежнему обобщение закона Кюри—Вейсса $\chi = \tau^{-\gamma}/\tilde{a}$, в то время как в ферромагнитной области $\tau < 0$ имели бы вследствие $|\tau| \rightarrow \tilde{b}M^{1/\beta} = 0$ результат $1/\chi = 0$, не соответствующий реально существующей реакции магнетика на включение поля H .

Полагая $\tau = 0$, получаем уравнение критической изотермы

$$H = \tilde{a}\tilde{b}^\gamma M^{1+\gamma/\beta} \sim M^\delta, \quad \text{где } \delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta}.$$

Для изменения термодинамического потенциала $F(\theta, M)$, связанного с появлением магнитных свойств системы, имеем согласно § 5

$$F(\theta, M) = \int_0^M H(\theta, M') dM' = \tilde{a}\varepsilon(\tau)|\tau|^\gamma \frac{M^2}{2} + \tilde{a}\tilde{b}^\gamma \frac{M^{2+\gamma/\beta}}{2 + \gamma/\beta}.$$

Этот результат, обобщающий исходную формулу для варьируемого по величине M потенциала

$$\mathcal{F}(\theta, H; M) = \mathcal{F}_0(\theta) + F(\theta, H) - MH$$

теории Ландау на случай произвольных значений показателей γ и β , переходит в нее при $\gamma = 1$ и $\beta = 1/2$.

Располагая явным выражением для потенциала $\mathcal{F}(\theta, H; M)$, исследуем особенность теплоемкости C_H в области $\tau \rightarrow 0$ при равной нулю напряженности магнитного поля H . Так как $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M} = 0$, то для энтропии системы имеем

$$S(\theta, H; M) = -\frac{\partial \mathcal{F}(\theta, H; M)}{\partial \theta} = S_0(\theta) - \tilde{a}|\tau|^{\gamma-1} \frac{M^2(\theta, H)}{2}.$$

Отсюда при температурах выше критической, когда при $H = 0$ намагничение M тоже обращается в ноль, как и в теории Ландау получаем

$$C_H|_{H=0} = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_{H=0} = \theta \left(\frac{\partial S_0(\theta)}{\partial \theta} \right) = C_0(\theta).$$

При температурах ниже критической, учитывая температурное поведение спонтанной намагниченности $M \sim |\tau|^\beta$, имеем

$$C_H|_{H=0} - C_0(\theta) = \frac{\tilde{a}\gamma(\gamma + 2\beta - 1)}{2\theta_0\tilde{b}^{2\beta}} |\tau|^{\gamma+2\beta-2} \sim |\tau|^{-\alpha'},$$

где критический показатель теплоемкости C_H равен $\alpha' = 2 - 2\beta - \gamma$.

Для теплоемкости C_M в рассматриваемом пределе $H = 0$ при $\tau > 0$ получаем тот же результат, что и для C_H , т. е. $C_M|_{H=0} = C_0(\theta)$, в случае же $\tau < 0$ имеем

$$C_M|_{H=0} = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_M = C_0(\theta) + \frac{\tilde{a}\gamma(\gamma-1)}{\theta_0} |\tau|^{\gamma-2} \frac{1}{2} M^2(\theta, 0) = C_0(\theta) + \frac{\tilde{a}\gamma(\gamma-1)}{2\theta_0 \tilde{b}^{2\beta}} |\tau|^{-\alpha'}.$$

что полностью согласуется с известной формулой (см. п. а) этого параграфа) для разности теплоемкостей

$$(C_H - C_M)_{H=0} = \left[\theta \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_\theta \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial \theta} \right)_H \right]_{H=0} = \frac{\tilde{a}\gamma\beta}{\theta \tilde{b}^{2\beta}} |\tau|^{-\alpha'}.$$

Таким образом, в рамках рассматриваемой двухпараметрической (заданы только два значения, β и γ) феноменологической теории, обобщающей модель Ландау на произвольные значения этих параметров, мы получили, что критическое поведение калорических величин C_H и C_M (а также и их разности $C_H - C_M$) при $\tau \rightarrow 0$ и $H = 0$ в области $\tau < 0$ характеризуется одним и тем же критическим показателем $\alpha' = 2 - 2\beta - \gamma$, или, учитывая, что $\sigma = 1 + \gamma/\beta$, показателем $\alpha' = 2 - \beta(\delta + 1)$ — так называемыми равенствами Рашбрука и Гриффитса (G. Rushbrooke, 1963; R. Griffiths, 1965), а в области $\tau > 0$ как и теории Ландау, так и в теории Вейсса эти величины совпадают с теплоемкостью носителя магнитных моментов (например, с теплоемкостью кристаллической решетки) $C_0(\theta)$, т. е. в этой области показатель $\alpha = 0$.

Оставаясь на феноменологическом уровне, можно еще более обобщить наше рассмотрение. Обратим внимание, что использованная выше конструкция

$$\tilde{a}|\tau|^\gamma \left[\varepsilon(\tau) + \left(\frac{\tilde{b}M^{1/\beta}}{|\tau|} \right)^\gamma \right] = \Phi(\tau, M^{1/\beta})$$

представляет собой однородную функцию своих аргументов степени γ :

$$\Phi(\lambda\tau, \lambda M^{1/\beta}) = \lambda^\gamma \Phi(\tau, M^{1/\beta}).$$

Нетрудно показать (см. задачу 67), что, представляя уравнение состояния $H = H(\theta, M)$ в виде

$$H = M\Phi(\tau, M^{1/\beta})$$

с любой функцией Φ , удовлетворяющей необходимому свойству однородности, можно получить все те результаты, которые мы получили при частном ее выборе в виде $\tilde{a}[\varepsilon(\tau)|\tau|^\gamma + (\tilde{b}M^{1/\beta})^\gamma]$, на основе чего и была высказана гипотеза подобия (scaling law) Видома (B. Widom, 1965), заключающаяся в том, что поведение всех систем рассматриваемого класса в области критической точки определяется двумя критическими индексами β и γ и видом функции Φ (показатели α и δ определяются через них как $\alpha = 2 - 2\beta - \gamma$ и $\delta = 1 + \gamma/\beta$).

Рассмотрим только одно следствие этой гипотезы подобия. Запишем уравнение состояния в виде

$$H = M\lambda^{-\gamma}\Phi(\lambda\tau, \lambda M^{1/\beta})$$

и положим $\lambda = 1/|\tau|$. Тогда, вводя переменные

$$m = \frac{M}{|\tau|^\beta}, \quad h = \frac{H}{|\tau|^\gamma |\tau|^\beta},$$

получим

$$h = \begin{cases} m\Phi(-1, m^{1/\beta}) & \text{в случае } \tau < 0, \\ m\Phi(+1, m^{1/\beta}) & \text{в случае } \tau > 0, \end{cases}$$

т. е. в этих переменных все изотермы системы сливаются в одну, имеющую две ветви для $\theta < \theta_0$ и $\theta > \theta_0$. В ряде случаев этот закон находит великолепное экспериментальное подтверждение, например на рис. 65 приведен случай, когда 30 изотерм при соответствующем подборе β и γ слились в одну.

Если функция Φ определяется двумя параметрами, различными для разных систем, например формой $\tilde{a}[\varepsilon(\tau)|\tau|^\gamma + (\tilde{b}M^{1/\beta})^\gamma]$, то

$$h = m\tilde{a}(\mp 1 + \tilde{b}^\gamma m^{\gamma/\beta})$$

и, полагая

$$\tilde{m} = m\tilde{b}^\beta, \quad \tilde{h} = h \frac{\tilde{b}^\beta}{\tilde{a}}$$

параметры \tilde{a} и \tilde{b} можно вообще исключить, придав уравнению состояния $H = H(\theta, M)$ совершенно универсальный вид:

$$\tilde{h} = \tilde{m}(\mp 1 + \tilde{m}^{\gamma/\beta}).$$

По аналогии с законом соответственных состояний для двухпараметрических уравнений состояний типа Ван-дер-Ваальса, основывающемся на такой форме записи этих уравнений, которая не содержит постоянных a и b (см. задачи 52 и 53), можно считать, что полученное выше уравнение $\tilde{h} = \tilde{h}(\tilde{m})$ выражает закон соответственных состояний для магнетиков в области критической точки.

Остановимся в заключение на феноменологическом обобщении рассматриваемой теории на случай, включающий возможность $2 - 2\beta - \gamma = 0$ (т. е. $\alpha' = 0$). Используя идею включения более слабых по сравнению с $|\tau|^{-\alpha}$ членов типа $\lambda\psi(\tau) = -\lambda \ln \tau$, высказанную нами ранее, заменим в первоначальной модели Ландау уравнения состояния $H = \tilde{a}M(\tau + \tilde{b}M^2)$ второе слагаемое на двучлен

$$M^2 \rightarrow M^2 - |\tau|^{2-\gamma}(-\lambda \ln |\tau|)^\xi,$$

где степень логарифма ξ выберем потом так, чтобы теплоемкость C_H в случае $\alpha' = 0$ была бы чисто логарифмической (мы покажем в конце выкладки, что для этого надо будет положить $\xi = 1/2$). Обобщая эту откровенно феноменологическую модель, как и ранее, на случай произвольных значений γ и β , имеем

$$H = \tilde{a}\varepsilon(\tau)|\tau|^\gamma M + \tilde{a}\tilde{b}^\gamma M \cdot M^{\gamma/\beta} \left[1 - \frac{|\tau|^{2-\gamma}}{\tilde{b}^\beta M^2} (-\lambda \ln |\tau|^\xi) \right]^{\gamma/2\beta},$$

что, естественно, затрудняет прямой расчет потенциала

$$\mathcal{F}(\theta, H; M) = \mathcal{F}_0(\theta) + \int_0^M H(\theta, M') dM' - MH.$$

В случае $\lambda = 0$ мы имеем уже рассмотренный нами вариант уравнения состояния. Отметим, что если $\lambda \neq 0$, то сформулировать закон подобия уже не удастся, он возникает лишь асимптотически при $\tau \rightarrow 0$ в случае $2 - 2\beta - \gamma = \alpha' > 0$. Исследуем, какие критические показатели дает эта форма уравнения состояния.

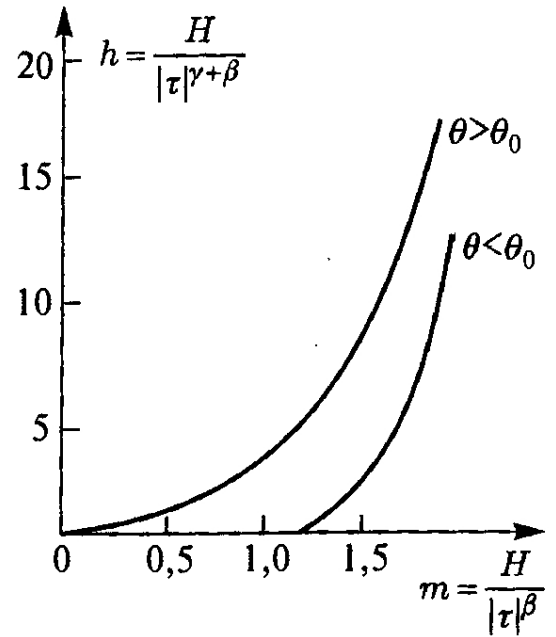


Рис. 65. Изотерма $h = h(m)$ для ферромагнетика CrBr_3 ; $\theta_0 = 32,84$ К, $\beta = 0,368$, $\gamma = 1,215$; измерения проводились в диапазоне $32,4 < \theta < 35,03$ К

Для критической изотермы $\tau = 0$ получаем знакомый результат

$$H = \tilde{a}\tilde{b}^\gamma M^{1+\gamma/\beta} \sim \tilde{a}\tilde{b}^\gamma M^\delta, \quad \text{где} \quad \delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta},$$

Для спонтанной намагниченности $H = 0$ в области $\tau < 0$ ($\epsilon(\tau) = -1$) имеем

$$|\tau|^\gamma = \tilde{b}^\gamma M^{\gamma/\beta} \left[1 - |\tau|^{2-\gamma-2\beta} (-\lambda \ln |\tau|)^\xi \left(\frac{|\tau|^\beta}{\tilde{b}^\beta M} \right)^2 \right]^{\gamma/2\beta},$$

откуда

$$M^2 = \frac{|\tau|^{2\beta}}{\tilde{b}^{2\beta}} (1 + |\tau|^{\alpha'} (-\lambda \ln |\tau|)^\xi),$$

где $\alpha' = 2 - \gamma - 2\beta$, или

$$M = \begin{cases} \frac{|\tau|^\beta}{\tilde{b}^\beta} \sim |\tau|^\beta & \text{в случае } \alpha' > 0, \\ \frac{|\tau|^\beta}{\tilde{b}^\beta} (-\lambda \ln |\tau|)^{\xi/2} & \text{в случае } \alpha' = 0, \end{cases}$$

т. е. при $\alpha' = 0$ характер исчезновения спонтанной намагниченности при $\tau \rightarrow 0$ степенным законом уже не аппроксимируется. Для дальнейшего нам понадобится выражение для производной $(\partial M^2 / \partial \tau)$ в пределе $H = 0$ (т. е. $M = M(\tau, 0) = M_0(\tau)$). Сохраняя только самые сильные члены при $\alpha' = 0$, получим

$$\left(\frac{\partial M^2}{\partial \tau} \right)_{H=0} = - \frac{\partial M^2}{\partial |\tau|} = -2\beta \frac{|\tau|^{2\beta-1}}{\tilde{b}^{2\beta}} (1 + |\tau|^{\alpha'} (-\lambda \ln |\tau|)^\xi) + \dots,$$

а также

$$\frac{1}{4M^2} \left(\frac{\partial M^2}{\partial \tau} \right)_{H=0}^2 = \frac{\beta^2 |\tau|^{2\beta-2}}{\tilde{b}^{2\beta}} (1 + |\tau|^{\alpha'} (-\lambda \ln |\tau|)^\xi) + \dots,$$

Для обратной восприимчивости в парамагнитной области $\tau > 0$, когда при $H \rightarrow 0$ намагниченность $M \rightarrow 0$, получаем прежний результат

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_\tau = \tilde{a}\tau^\gamma \quad \text{или} \quad \chi = \lim_{H \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_\tau = \frac{1}{\tilde{a}} |\tau|^{-\gamma}.$$

В области $\tau < 0$ при $H \rightarrow 0$ намагниченность стремится к спонтанной своей величине $M(\tau, H) \rightarrow M(\tau, 0) = M_0(\tau) \neq 0$, поэтому

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_\tau \Big|_{M=M_0} &= \tilde{a}\tilde{b}^\gamma \frac{\gamma}{\beta} M^{\gamma/\beta} \left[1 - |\tau|^{\alpha'} (-\lambda \ln |\tau|)^\xi \left(\frac{|\tau|^\beta}{\tilde{b}^\beta M} \right)^2 \right]^{\gamma/2\beta} + \\ &+ \tilde{a}\tilde{b}^\gamma M^{\gamma/\beta} \left[1 - |\tau|^{\alpha'} (-\lambda \ln |\tau|)^\xi \left(\frac{|\tau|^\beta}{\tilde{b}^\beta M} \right)^2 \right]^{\gamma/2\beta-1} \cdot \frac{\gamma}{2\beta} \cdot 2|\tau|^{\alpha'} (-\lambda \ln |\tau|)^\xi \left(\frac{|\tau|^\beta}{\tilde{b}^\beta M} \right)^2. \end{aligned}$$

Учитывая, что при подстановке $M = M_0(\theta)$ двучлен в квадратных скобках становится равным $[1 + |\tau|^{\alpha'} (-\lambda \ln |\tau|)^\xi]^{-1}$, получаем, что в первом слагаемом зависимость

от $(-\lambda \ln |\tau|)^\xi$ выпадает, поэтому в результате имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_{\tau} \Big|_{M=M_0} &= \tilde{a} \frac{\gamma}{\beta} |\tau|^\gamma (1 + |\tau|^{\alpha'} (-\lambda \ln |\tau|)^\xi) = \\ &= \begin{cases} \tilde{a} \frac{\gamma}{\beta} |\tau|^\gamma & \text{в случае } \alpha' > 0, \\ \tilde{a} \frac{\gamma}{\beta} |\tau|^\gamma (-\lambda \ln |\tau|)^\xi & \text{в случае } \alpha' = 0. \end{cases} \end{aligned}$$

Для определения особенности теплоемкости воспользуемся еще раз знакомой формулой

$$C_H - C_M = \frac{\theta}{\theta_0^2} \left(\frac{\partial M}{\partial \tau} \right)_H^2 \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_\tau = \frac{\theta}{\theta_0^2} \frac{1}{4M^2} \left(\frac{\partial M^2}{\partial \tau} \right)_H^2 \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_\tau.$$

Подставляя сделанные ранее заготовки, получаем при $\tau < 0$ ($|\tau| \rightarrow 0$) и $H = 0$

$$C_H - C_M = \frac{1}{\theta_0} \frac{\tilde{a}\beta\gamma}{\tilde{b}^{2\beta}} |\tau|^{-\alpha'} (1 + |\tau|^{\alpha'} (-\lambda \ln |\tau|)^\xi)^2,$$

откуда следует, что при $\alpha' = 2 - \gamma - 2\beta > 0$

$$C_H - C_M = \frac{1}{\theta_0} \frac{\tilde{a}\beta\gamma}{\tilde{b}^{2\beta}} |\tau|^{-\alpha'} \sim |\tau|^{-\alpha'};$$

$$M(\tau, 0) = M_0(\tau) = \frac{|\tau|^\beta}{\tilde{b}^\beta} \sim |\tau|^\beta; \quad \chi = \frac{\beta}{\tilde{a}\gamma} |\tau|^{-\gamma} \sim |\tau|^{-\gamma},$$

и при $\alpha' = 0$

$$C_H - C_M = \frac{1}{\theta_0} \frac{\tilde{a}\beta\gamma}{\tilde{b}^{2\beta}} (-\lambda \ln |\tau|)^{2\xi}.$$

Желая в этой уже однопараметрической модели ($\gamma = 2 - 2\beta$) получить чистую логарифмическую зависимость теплоемкости от τ , положим параметр $\xi = 1/2$. Тогда для теплоемкости, спонтанной намагниченности и восприимчивости получаем

$$C_H - C_M = \frac{1}{\theta_0} \frac{2\tilde{a}\beta(1-\beta)}{\tilde{b}^{2\beta}} (-\lambda \ln |\tau|) \sim (-\lambda \ln |\tau|);$$

$$M(\tau, 0) = M_0(\tau) = \frac{|\tau|^\beta}{\tilde{b}^\beta} (-\lambda \ln |\tau|)^{1/4}; \quad \chi = \frac{\beta}{2\tilde{a}(1-\beta)} |\tau|^{-2(1-\beta)} (-\lambda \ln |\tau|)^{-1/2}.$$

В параметрической области $\tau > 0$ все проще: так как вдоль критической «изохоры» $M = 0$ в этой области $H = 0$, потенциал $\mathcal{F}(\theta, H; M) = \mathcal{F}_0(\theta)$, то $C_M|_{H=0} = C_H|_{H=0} = C_0(\theta)$ (т.е. показатель $\alpha = 0$), а восприимчивость χ определяется обобщенным законом Кюри—Вейсса, $\chi \sim \tau^{-\gamma}$.

Восстановить особенность потенциала $\mathcal{F}(\theta, H; M)$ при $H = 0$ по теплоемкости уже труда не представляет (см. аналогичную процедуру в п. 3)). Обозначая уже без ненужных штрихов $2 - 2\beta - \gamma = \alpha$, считая $0 < \alpha < 1$ и предоставляя читателю самостоятельно брать несложные интегралы (важны только главные члены), выпишем сразу каким должен быть ответ для главной асимптотической при $\tau \rightarrow 0$ части

потенциала:

$$\Delta \mathcal{F}_\lambda = -A \frac{\theta_0}{(2-\alpha)(1-\alpha)} \tau^{2-\alpha} (1 - \lambda \tau^\alpha \ln |\tau|),$$

откуда для энтропии

$$\begin{aligned} \Delta S_\lambda &= -\frac{\partial \Delta \mathcal{F}_\lambda}{\partial \theta} = -\frac{1}{\theta_0} \frac{\partial \Delta \mathcal{F}_\lambda}{\partial \tau} = \frac{A}{1-\alpha} \tau^{1-\alpha} \left(1 - \frac{2}{2-\alpha} \lambda \tau^\alpha \ln |\tau| \right) = \\ &= \begin{cases} \frac{A}{1-\alpha} \tau^{1-\alpha} & \text{в случае } 0 < \alpha < 1, \\ A\tau(-\lambda \ln |\tau|) & \text{в случае } \alpha = 0, \end{cases} \end{aligned}$$

и, наконец, для теплоемкости (как проверки правильности формулы для $\Delta \mathcal{F}_\lambda$)

$$\Delta C_H = A\tau^{-\alpha} \left(1 - \frac{2}{(2-\alpha)(1-\alpha)} \lambda \tau^\alpha \ln |\tau| \right) = \begin{cases} A\tau^{-\alpha} & \text{в случае } 0 < \alpha < 1, \\ A(-\lambda \ln |\tau|) & \text{в случае } \alpha = 0, \end{cases}$$

где в соответствии с проведенным ранее расчетом коэффициент $A = \tilde{a}\beta\gamma/\tilde{b}^{2\beta}\theta_0$ и показатель $\gamma = 2(1-\beta) - \alpha$.

Подведем некоторые итоги данному пункту к) (включая и задачи из § 13, связанные с изложенным выше материалом).

Во-первых, если первоначальный вариант теории вырос, исходя из вполне определенных физических представлений о возникновении в ферромагнетике ниже точки Кюри эффективного молекулярного поля (см. том 2, гл. 3), составляющих основу полуприноменологической теории Вейсса, то произведенное нами дальнейшее обобщение этой теории представляется откровенно формальным. На феноменологическом уровне можно предложить и другие более или менее удачные варианты видоизменения первоначального уравнения состояния $H = H(\theta, M)$. Поэтому гипотеза Видома, включающая два момента, — предположение о структуре этого уравнения состояния, $H = M\Phi(\tau, M^{1/\beta}) = M\lambda^{-\gamma}\Phi(\lambda\tau, \lambda M^{1/\beta})$, и предположение о полном подобии всех фазовых переходов λ -типа и критических явлений, — оказались столь привлекательной именно потому, что она в едином своем акте позволила полностью снять проблему произвола в выборе конкретной модели магнетика. При этом мы молчаливо полагаем, что функция двух аргументов Φ такова, что поверхность термодинамических состояний $H = H(\theta, M)$ (см. рис. 64-А) как бы натянутая на кривую спонтанной намагниченности $M = M_0(\theta)$, лежащую в плоскости $H = 0$, вне области критической точки $\tau = 0$, $M = 0$ не имеет более никаких аналитических особенностей.

Рассмотренный нами в этом пункте вариант обобщения теории Ландау на произвольные значения критических индексов явился одновременно и показательным примером, позволяющим все необходимые расчеты выполнить до конца на самом элементарном уровне, и наводящим соображением в пользу гипотезы Видома. Заметим, кстати, что эта в целом простая модель не лишена недостатков, в частности, фигурирующая в уравнении состояния $H = H(\theta, M)$ конструкция $\tilde{a}\varepsilon(\tau)|\tau|^\gamma$, навязанная структурой коэффициента $A(\tau)$ в первоначальной модели, имеет особенность второй производной вдоль изотермы $\tau = 0$ (т. е. как бы след фазового перехода порядка выше второго и тем более выше рассматриваемого нами λ -перехода).

Во-вторых, в силу самой конструкции потенциала $\mathcal{F}(\theta, H; M)$, как мы уже отмечали выше, в надкритической области $\tau > 0$ вдоль критической «изохоры» $M = 0$ (при этом одновременно $H = 0$) теплоемкость магнетика в любом рассмотренном нами выше варианте при $\tau \rightarrow 0$ не обнаруживает какой-либо тенденции иметь особенность: $C_H = C_M = C_0(\theta)$, и критический показатель α при $\tau > 0$ всегда равен нулю. Иными словами, рассмотренная выше теория с ее обобщениями (но все равно

как бы по-наследству основывающаяся на концепции молекулярного поля, пропорционального $M_0(\theta)$, и связывающая λ -особенность с его поведением при приближении к критической точке) обслуживает, по-существу, только область $\tau < 0$ (в области $\tau > 0$ она дает только обобщенный закон Кюри—Вейсса для намагниченности).

В-третьих, закон подобия по своей структуре и по своей идее, являясь асимптотическим, гарантирует только степенную асимптотику рассчитываемых с его помощью величин (в законе подобия фигурируют только степенные конструкции). Поэтому попытки честным образом получить в рамках этой гипотезы (без ее модернизации и видоизменения) более слабую асимптотику (в частности, логарифмическую для C_H) могут носить характер превышения заранее обусловленной асимптотической точности (тем более со стороны $\tau > 0$, где подобная особенность в данной теории не может возникнуть в принципе).

В-четвертых, на показательном примере мы убедились, что для того, чтобы в теплоемкости C_H (в той ее части, которая обусловлена магнитными свойствами системы) появилась бы зависимость от $\zeta = (-\lambda \ln |\tau|)$, необходимо отказаться от гипотезы подобия в ее степенном варианте. Кроме того, для появления логарифмической зависимости от τ теплоемкости C_H , выражаемой через производные $(\partial M / \partial \tau)_H$ и $(\partial H / \partial M)_\tau$, асимптотика последних также должна видоизмениться, причем, не в форме появления дополнительных к ним слагаемых, а в виде сомножителей, содержащих в $\zeta(\tau)$ в соответствующих степенях, что никак не следует из упомянутого выше закона подобия (см. задачу 67), и это еще раз говорит о том, что логарифмические (или какие иные) уточнения в поведении C_H в случае $\alpha = 0$, полученные в рамках подхода, основанного на гипотезе подобия, могут оказаться спорными.

Таким образом, если даже ограничиться только сказанным выше, то становится понятным, что не следует переоценивать изложенный в данном п. к) подход и получаемые с его помощью выводы, сколь привлекательной не была бы голубая мечта идеалиста единой формулой описать многообразие окружающего нас мира.

Можно лишь говорить о возможности существования класса систем, поведение которых укладывается в рассматриваемую нами схему (например, удовлетворяют закону подобия), не забывая при этом, что имеются примеры и таких моделей статистических систем с фазовым переходом λ -типа, которые сделанным нами общим выводам не удовлетворяют.

§ 7. Обсуждение

Остановимся на некоторых общих итоговых моментах проведенного в данной главе макроскопического рассмотрения термодинамических систем.

1. Прежде всего мы уяснили основные положения и характер термодинамического подхода к исследованию систем многих тел. Наиболее важным из этих положений явилось введение понятия, что такое термодинамическая система, что такое и как фиксируется ее состояние, каким основным постулатам должна удовлетворять описывающая ее особенности теория. Именно эти моменты сохраняют свою «стабильность» при любых подходах к исследованию систем, включая и микроскопическую теорию, использующую все эти понятия, так сказать, в готовом виде.

2. Так как рассмотренная в этой главе теория была макроскопической, то это фактически заранее и определило ее основной недостаток: конкретизируя термодинамическую систему с помощью уравнений состояния (т. е. по ее макроскопической реакции на внешнее макроскопическое же воздействие разного типа), мы получали возможность рассчитывать любые другие макроскопические характеристики системы. Таким образом, то, что вкладывалось в теорию, и то, что получалось в виде

результата, оказывалось по «качеству» совершенно однородным, а весь аппарат феноменологической термодинамики как бы служил установлению всех возможных связей между различными термодинамическими свойствами рассматриваемой системы (заметим в оправдание, что каждая такая связь, подтверждаемая, как правило, экспериментальными исследованиями, каждый раз подтверждала и правомерность, и непогрешимость всего термодинамического подхода в целом). Чтобы выйти из этого замкнутого круга макроскопических идей и результатов, необходимо привлечь иные подходы. Этому служит микроскопическая теория, к рассмотрению которой мы перейдем в следующей главе (см. том 2, гл. 1).

3. Данная глава не охватывает всего круга даже макроскопических явлений, характерных для термодинамических систем. Это связано прежде всего с двумя взятыми нами на себя ограничениями: а) используемые для описания состояния системы параметры, являясь средними значениями, не флуктуируют; б) мы отказались от описания явлений, в которых присутствуют различного характера потоки. Этот общий дефект «квазистатического» подхода будет частично преодолен в томе 3, гл. 1, 4 (там мы установим естественную связь теории термодинамической устойчивости, рассмотренной в § 6, с теорией флуктуаций, рассмотрим вытекающий из II-2 начала термодинамики вопрос о направленности процессов, происходящих в термодинамических системах, о макроскопических явлениях переноса и т. д.).

В заключение сделаем краткий обзор задач и дополнительных вопросов к этой главе. Задачи § 1 посвящены довольно несложным математическим вопросам, напоминание которых (помимо восстановления в памяти чисто математического аспекта проблемы) несколько проясняет, в чем состоит постулирующий момент II начала термодинамики. Цикл задач § 2 также не вполне традиционен для руководств по термодинамике: в них приведены примеры непосредственных оценок критериев квазистатичности процессов разного типа, реально происходящих в системах типа газа. Остальные параграфы посвящены в основном характерным представителям традиционных задач, содержание которых вполне точно отражено в названиях соответствующих параграфов. Из внепрограммных сюжетов в них включены несколько несложных и достаточно известных задач по технической термодинамике (цикл Ренкина и др.), газодинамике (течение идеального газа по трубам, включая рассмотрение сопла Лавалля) и термодинамике слабых растворов. В разделах, посвященных фазовым переходам, к таким необязательным задачам относятся расчет высотного градиента температуры в атмосфере Земли с учетом конденсации водяного пара, теорема Видома о критических индексах, рассмотрение свойств газа Ван-дер-Ваальса в области критической точки и некоторые другие задачи.

Задачи и дополнительные вопросы

§ 1. Некоторые математические вопросы

Задача 1. Показать, что если три величины x, y, z связаны соотношением $f(x, y, z) = 0$, то имеет место соотношение

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1.$$

Решение. Связь $f(x, y, z) = 0$ определяет каждую из величин x, y, z как функцию двух остальных. Положим, например, что $z = z(x, y)$. Тогда приращение

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

представляется как сумма величин, пропорциональных независимым приращениям dx и dy . Если же эти последние приращения выбрать так, чтобы $dz = 0$, т. е. $dx = (\partial x / \partial y)_z dy$, то, разделив на dy , получим

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x,$$

откуда непосредственно и следует написанное в условии задачи соотношение.

Использованный выше способ обозначения частных производных, например $(\partial z / \partial x)_y$, вместо $\partial z(x, y) / \partial x$, в данной задаче совершенно не обязателен. Однако он принят в термодинамике, так как на практике оказывается более удобным указать фиксируемые величины, чем полностью выписывать аргументы дифференцируемой функции (тем более что выбор этих аргументов чаще всего неоднозначен). Сохранение этой традиции в термодинамике поддерживается также и определенной наглядностью такого способа обозначения, когда физическая величина дифференцируется по другой (тоже физической величине) при фиксации определенных параметров системы.

В качестве величин (x, y, z) могут фигурировать разные термодинамические переменные, например (p, v, θ) и т. п. Если число параметров, описывающих систему, более трех, то указанное соотношение имеет место по отношению к любой тройке из них при условии, что остальные параметры фиксированы. Примерами использования полученной формулы могут служить соотношения

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_{pN} = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{VN} / \left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta N},$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial H}\right)_{SV} = \left(-\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{\theta V} / \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{HV},$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_{MV} = \left(-\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{\theta V} / \left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_{HV}$$

и т. д., которые используются в основном тексте и задачах.

▷

Задача 2. Рассмотреть математическую сторону процедуры аппроксимации произвольного квазистатического цикла мелкоступенчатой фигурой, составленной из участков изотерм и адиабат, использованной в § 4, п. г) (см. рис. 22) при установлении эквивалентности формулировок II начала Карно и Клаузиуса.

Решение. Идея обсуждаемой процедуры достаточно наглядно изображена на рис. 22. С математической точки зрения переход к пределу $n \rightarrow \infty$ приводит к появлению так называемого криволинейного интеграла 2-го рода (в нашем случае — по произвольному замкнутому контуру), записываемого обычно как

$$I = \oint P(x, y) dx + Q(x, y) dy,$$

где для каждого горизонтального кусочка пути Δx_i (кусочка изотермы $\theta = \theta_i$) функция $P(x, y)$ имеет совершенно определенный физический смысл

$$P^{(i)} \Delta x_i = \begin{cases} \frac{\delta Q_1^{(i)}}{\theta_1^{(i)}} & \text{по верхней «лестнице» 1—2—3,} \\ -\frac{\delta Q_2^{(i)}}{\theta_2^{(i)}} & \text{по нижней «лестнице» 3—4—1,} \end{cases}$$

в то время, как вдоль вертикальных кусочков Δy_i (кусочков адиабат $\delta Q = 0$) $Q^{(i)} \Delta y_i = 0$. Так как для каждого столбика Δx_i согласно теореме Карно

$$(P_1^{(i)} - P_2^{(i)}) \Delta x_i = \left(\frac{\delta Q_1}{\theta_1} + \frac{\delta Q_2}{\theta_2} \right)^{(i)} = 0,$$

то возникающее вследствие этого равенство нулю всего интеграла $I = 0$ означает, что функция $P(x, y)$ не может зависеть от y , иначе оставшаяся под знаком интеграла часть $P dx$ не образует полного дифференциала. Переходя к первообразной функции $P dx = d\Phi(x)$ и учитывая, что в данном случае переменная x — это S , мы приходим к интегральному равенству Клаузиуса, в котором энтропия измеряется в измененном Φ -масштабе (проще, что эквивалентно предыдущему, было бы сразу положить $P = 1$, тогда $dx = dS$ без масштабных изменений энтропии).

Может показаться, что приведенное выше рассуждение существенно использует выбор переменных ($\theta-S$), то есть получающееся из следствия теоремы Карно соотношение $\delta Q/\theta = dS$, где S — однозначная функция термодинамического состояния, как бы незаметно подсовывается.

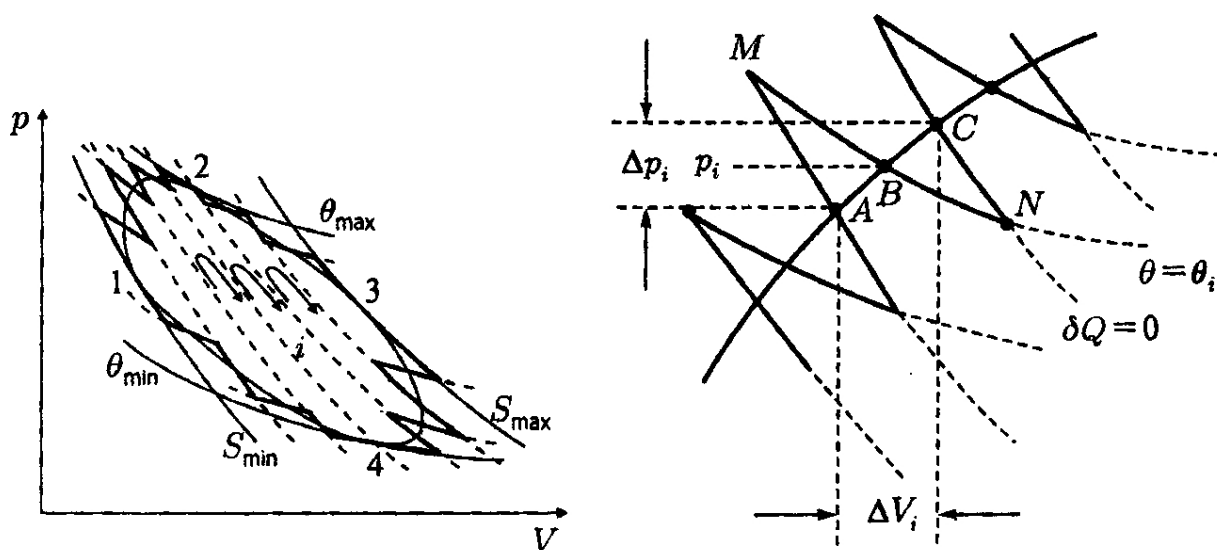


Рис. 66. Произвольный замкнутый контур (см. рис. 22) в $(p-V)$ -координатах и его аппроксимация зубчатой фигурой, состоящей из кусков изотерм и адиабат. Слева — отдельный фрагмент основного рисунка

Чтобы не возникало недоразумений еще и по этому поводу, можно повторить процедуру, не используя S в качестве координаты. Перенесем произвольный замкнутый контур с рис. 22 на $(p-V)$ -плоскость, полагая $x = V$ и $y = p$ (см. рис. 66). Как и на рис. 22

мы ради наглядности и простоты рассмотрения выберем сетку изотерм $\theta = \theta_i$ так, чтобы они пересекали фрагменты исходного контура ровно посередине. Получающаяся зубчатая фигура из кусочков изотерм и адиабат имеет тот же смысл, что и ступеньки на рис. 22, хотя выглядит далеко не столь эстетично. Интеграл по зубчатому контуру вследствие теоремы Карно по-прежнему равен нулю. Для установления равенства Клаузиуса нам достаточно сопоставить этот интеграл с интегралом по заданному гладкому замкнутому контуру только в одном (но любом) i -м его фрагменте, т. е. для одного «зубца» контура (см. левую часть рис. 66), именно, интегралы от $\delta Q/\theta$ по пути ABC и ломаному пути $AMBNC$. Сохраняя, как это принято в предвкушении предельного перехода к бесконечно малым величинам, точность рассмотрения до второго порядка по дифференциальным отклонениям (у нас это ΔV , Δp , $\Delta \theta = \theta_{i+1} - \theta_i$ и т. д.) исключительно, замечаем, что вследствие равенства площадей бесконечно малых треугольников AMB и BNC работа системы, совершаемая ею при переходе из состояния A в состояние B по ломаному пути $AMBNC$ и по фрагменту исходного контура ABC имеют одну и ту же величину. Вследствие однозначности внутренней энергии равными оказываются и величины $\Delta \epsilon_i = \epsilon_C - \epsilon_A$. Если, наконец, сохраняя условленную дифференциальную точность, мысленно вынести, в соответствии с теоремой о среднем, значение температуры в средней точке B (т. е. $\theta = \theta_i$) за знак интеграла и вспомнить, что $\Delta Q = d\epsilon + p dV$, то для каждого в пределе бесконечно малого i -го кусочка AC

$$\int_{AMBNC} \frac{\delta Q}{\theta} = \int_{ABC} \frac{\delta Q}{\theta}$$

Складывая их в замкнутый контур, мы приходим к равенству Клаузиуса $\oint \delta Q/\theta = 0$ как следствию теоремы Карно. \triangleright

Задача 3. Показать, что дифференциальная форма двух переменных

$$\delta Q = M(x, y) dx + N(x, y) dy$$

всегда имеет интегрирующий множитель $\beta(x, y)$, такой, что

$$\beta \delta Q = dU(x, y),$$

и сформулировать процедуру его нахождения.

Решение. Если заданная дифференциальная форма с самого начала представляет полный дифференциал некоторой функции $U(x, y)$, т. е.

$$M dx + N dy = dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)_x dy,$$

то вследствие

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_y \right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)_x \right)_y$$

функции $M(x, y)$ и $N(x, y)$ удовлетворяют условию

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y,$$

наоборот, если M и N удовлетворяют этому соотношению, то заданная форма представляет собой полный дифференциал. Отметим, что, полагая $U(x, y) = C$, мы получаем на плоскости (x, y) семейство непересекающихся кривых

$y = y(x, C)$ (рис. 67), являющихся решением дифференциального уравнения $dU = 0$, т. е.

$$M dx + N dy = 0$$

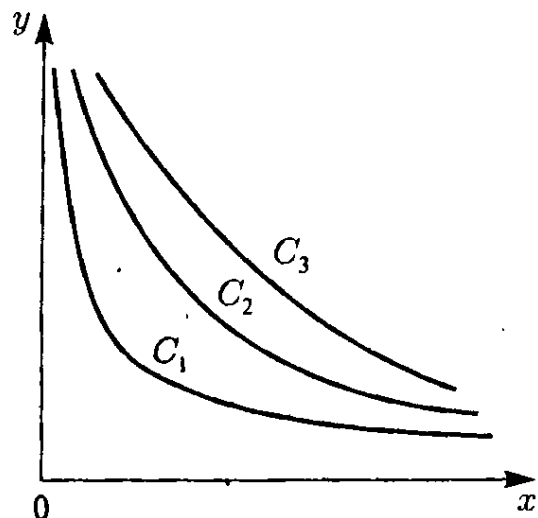


Рис. 67. Уровни функции $U(x, y) = C$, являющейся решением уравнения $\delta Q = 0$

или

$$y' = -\frac{M(x, y)}{N(x, y)}.$$

Положим теперь, что функции $M(x, y)$ и $N(x, y)$ написанному выше условию не удовлетворяют и δQ полным дифференциалом не является. Покажем, что можно найти такую функцию $\beta(x, y)$, умножив на которую исходную дифференциальную форму δQ , мы получим, что $\beta(x, y) \delta Q = dU(x, y)$, т. е.

$$\beta M dx + \beta N dy = dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)_x dy.$$

Из условия

$$\frac{\partial(\beta M)}{\partial y} = \frac{\partial(\beta N)}{\partial x}$$

имеем

$$N \frac{\partial \beta}{\partial x} - M \frac{\partial \beta}{\partial y} = \beta \left(\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} \right),$$

откуда

$$N \frac{\partial \ln \beta}{\partial x} - M \frac{\partial \ln \beta}{\partial y} = \frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x}.$$

Это линейное неоднородное дифференциальное уравнение в частных производных первого порядка типа

$$P \frac{\partial z}{\partial x} + Q \frac{\partial z}{\partial y} = R,$$

где $z = \ln \beta$, $P = N(x, y)$, $Q = -M(x, y)$, $R = \partial M / \partial y - \partial N / \partial x$. Решение таких уравнений обычно ищется в неявном виде

$$V(x, y, z) = 0 \quad (\text{или const}).$$

Учитывая, что

$$dV = \frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{\partial V}{\partial y} dy + \frac{\partial V}{\partial z} dz = 0,$$

откуда непосредственно следует, что

$$\frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{\partial V}{\partial x} / \frac{\partial V}{\partial z}, \quad \frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{\partial V}{\partial y} / \frac{\partial V}{\partial z},$$

получаем для функции $V(x, y, z)$ уже однородное уравнение

$$P \frac{\partial V}{\partial x} + Q \frac{\partial V}{\partial y} + R \frac{\partial V}{\partial z} = 0,$$

которому соответствует система двух обыкновенных дифференциальных уравнений (уравнений для характеристик)

$$\frac{dx}{P} = \frac{dy}{Q} = \frac{dz}{R}.$$

Выбирая первым из них уравнение

$$\frac{dy}{dx} = \frac{Q}{P} = -\frac{M(x, y)}{N(x, y)},$$

мы можем записать его решение в виде $y = y(x, C_1)$, разрешая которое относительно константы интегрирования C_1 ,

$$C_1 = \varphi_1(x, y),$$

мы получаем первый интеграл системы, являющийся также и интегралом исходного уравнения $Mdx + Ndy = 0$. Правая часть второго дифференциального уравнения

$$\frac{dz}{dx} = \frac{R}{P} \quad \left(\text{или уравнения} \quad \frac{dz}{dy} = \frac{R}{Q} \right),$$

не зависит от z , что сразу определяет вторую константу интегрирования — произвольный сдвиг начала отсчета переменной z . Интегрируя это уравнение с учетом полученной связи

$\varphi_1(x, y) = C_1$, приходим к решению, разрешенному относительно z

$$z = C_2 + \varphi_2(x, y),$$

которое является частным решением для интегрирующего множителя β :

$$\beta(x, y, z) = \text{const} \cdot e^{\varphi_2(x, y)}.$$

Располагая первыми интегралами C_1 и C_2 рассмотренной системы дифференциальных уравнений, можно записать и общее решение исходного неоднородного уравнения (или однородного уравнения $dV = 0$) в виде произвольной функции от констант C_1 и C_2 ,

$$V(x, y, z) = \Phi(C_1, C_2) = \Phi(\varphi_1(x, y), z - \varphi_2(x, y)) = 0,$$

разрешая которое относительно $C_2 = z - \varphi_2(x, y)$, получим

$$z = \varphi_2(x, y) + \Psi(\varphi_1(x, y)),$$

где $\Psi(C_1)$ — произвольная функция своего аргумента, или, переписывая это соотношение для интегрирующего множителя $\beta(x, y)$ исходной дифференциальной формы двух переменных δQ

$$\beta(x, y) = e^z = e^{\varphi_2(x, y)} X(\varphi_1(x, y)),$$

где $X(C_1) = \exp \{ \Psi(x, y) \}$ — произвольная функция своего аргумента. Из этого соотношения в частности следует, что если $\beta(x, y)$ является интегрирующим множителем дифференциальной формы δQ , то

$$\beta_1(x, y) = \beta(x, y) X_1(\varphi_1(x, y)),$$

где $X_1(C_1)$ — произвольная функция интеграла $C_1 = \varphi_1(x, y)$ однородной дифференциальной формы $Mdx + Ndy = 0$, также является интегрирующим множителем этой формы.

Обычно на практике нас вполне удовлетворяет частное решение для β , поэтому произвольную функцию $X(\varphi_1(x, y))$ стараются выбрать так, чтобы решение для β выглядело бы наиболее экономным. Частный случай реализации этой программы приведен в следующей задаче.

Рассмотренные выше чисто математические проблемы небезинтересны при обсуждении основных положений термодинамики. Действительно, если мы будем рассматривать систему типа газа или жидкости с фиксированным числом частиц, то I начало запишется как

$$\delta Q = C_{VN} d\theta + \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta N} + p \right] dV,$$

и наличие интегрирующего множителя у этой формы не является аксиоматическим утверждением. Доказать же, что для термодинамической системы он может быть только функцией температуры θ , можно методом, использованным в § 4 в части обсуждения II начала термодинамики. \triangleright

Задача 4. Найти интегрирующий множитель дифференциальной формы

$$\delta Q = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{VN} d\theta + \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta N} + p \right] dV,$$

выражающей I начало, если в качестве системы выбран идеальный газ:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{VN} = C_{VN} = N c_{VN} = \text{const}, \quad \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta N} = 0, \quad pV = N\theta.$$

Решение. Эта задача является математическим упражнением к материалу, рассмотренному в предыдущей задаче. Заметим сразу, что среди приведенных условий, определяющих идеальный газ, одно — $(\partial \mathcal{E} / \partial V)_{\theta N} = 0$ — с термодинамической точки зрения является излишним: согласно § 2 и 4 для задания системы достаточно двух уравнений состояния $pV = N\theta$ и $c_{VN} = \text{const}$.

Проведем выкладку, исходя из формы $\delta Q/N$. В ней будут фигурировать только неаддитивные величины. Имеем

$$M(\theta, v) = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right)_v = c_{VN} = \text{const}, \quad N(\theta, v) = \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_\theta + p \right] = p = \frac{\theta}{v},$$

поэтому уравнение для $\ln \beta$ будет иметь вид

$$\left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_\theta + p \right] \frac{\partial \ln \beta}{\partial \theta} - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right)_v \frac{\partial \ln \beta}{\partial v} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \theta \partial v} - \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v \partial \theta} - \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v = - \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v.$$

Отметим попутно, что из этого уравнения, в частности, следует: если

$$\left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_\theta + p \right] = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v,$$

то существует частное решение $\beta = \beta(\theta)$, такое, что

$$\frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln 1/\theta} = 1 \implies \beta = \text{const } \frac{1}{\theta},$$

и наоборот (обратное утверждение рассмотрено в § 4). Для нашей упрощенной модельной системы уравнения, определяющие первые интегралы, имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln 1/\theta} &= \frac{\theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v}{\left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_\theta + p \right]} = 1 \implies C_1 = \beta \theta, \\ \frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln v} &= \frac{v \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right)_v} = \frac{1}{c_{VN}} \implies C_2 = \beta v^{-1/c_{VN}}, \end{aligned}$$

и общее решение для интегрирующего множителя I начала может быть найдено из уравнения

$$\Phi(\beta \theta, \beta v^{-1/c_{VN}}) = 0,$$

где Φ — произвольная функция своих аргументов.

Рассмотрим два частных выбора этой функции. Пусть

$$\Phi(\beta \theta, \beta v^{-1/c_{VN}}) = \beta \theta - 1, \quad \text{т.е.} \quad \beta = \frac{1}{\theta}.$$

Тогда уравнение

$$ds = \beta \frac{\delta Q}{N} = \frac{1}{\theta} \left(c_{VN} d\theta + \frac{\theta}{v} dv \right) = d \ln \theta^{c_{VN}} + d \ln v$$

определяет решение

$$s(\theta, v) = c_{VN} \ln \theta + \ln v + s_0.$$

Пусть теперь

$$\Phi(\beta' \theta, \beta' v^{-1/c_{VN}}) = \beta' v^{-1/c_{VN}} - 1, \quad \text{т.е.} \quad \beta' = v^{1/c_{VN}}.$$

Тогда

$$\frac{1}{c_{VN}} ds' = v^{1/c_{VN}} d\theta + \theta \frac{1}{c_{VN}} v^{1/c_{VN}-1} dv = d(\theta v^{1/c_{VN}}),$$

и мы получим

$$s'(\theta, v) = c_{VN} \theta v^{1/c_{VN}} + s'_0.$$

Не надо смущаться, что мы получили вроде бы разные результаты. Во-первых, s и s' выражаются друг через друга:

$$s' = c_{VN} \exp \left\{ \frac{s - s_0}{c_{VN}} \right\} + s'_0, \quad s = c_{VN} \ln \frac{s' - s'_0}{c_{VN}} + s_0,$$

и, приравнявая s и s' константе, мы получим одно и то же семейство адиабат. Во-вторых,

$$\beta' = \beta \frac{s'}{c_{VN}} = \beta \left(\exp \left\{ \frac{s - s_0}{c_{VN}} \right\} + \frac{s'_0}{c_{VN}} \right),$$

что полностью согласуется с замечанием, сделанным в конце предыдущей задачи. Кроме этих двух существует, конечно, бесконечно много других решений. \triangleright

Задача 5. Определить условия, при которых между тремя переменными x, y, z , дифференциалы которых dx, dy, dz подчинены линейному соотношению

$$P(x, y, z) dx + Q(x, y, z) dy + R(x, y, z) dz = 0, \quad (\Pi)$$

называемому уравнением Пфаффа, существуют:

а) одно соотношение

$$\Phi(x, y, z) = C \quad \text{или} \quad z = z(x, y; C),$$

т. е. уравнение Пфаффа допускает две независимые переменные;

б) два соотношения, т. е. решение уравнения (П) определяется одной независимой переменной.

Решение. а) Выясним условия, при выполнении которых уравнение (П) удовлетворяется функцией $z = z(x, y)$. Предположив это, мы имеем

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy,$$

откуда сразу с помощью уравнения (П) следует

$$\frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{P}{R}, \quad \frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{Q}{R}.$$

Однако эта система уравнений для z не всегда совместна. Для обеспечения этой совместности потребуем, чтобы равенство смешанных производных

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \right) \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z(x, y)}{\partial y} \right) \right]_y$$

выполнялось тождественно при всех x и y . Подставляя сюда производные $\partial z/\partial x$ и $\partial z/\partial y$, выраженные через функции P, Q, R , получим

$$-\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{P}{R} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{P}{R} \right) \frac{Q}{R} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Q}{R} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{Q}{R} \right) \frac{P}{R},$$

откуда, выполняя дифференцирование и переставляя слагаемые, получим искомое условие в виде

$$P \left(\frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z} \right) + Q \left(\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x} \right) + R \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) = 0. \quad (\Pi^*)$$

Если ввести вектор $\vec{V} = (P, Q, R)$, то это условие, при котором уравнение (П) интегрируется одним соотношением, запишется как

$$(\vec{V} \cdot \text{rot } \vec{V}) = (\vec{V} \cdot [\nabla \times \vec{V}]) = 0.$$

Отметим, что, взяв дифференциал от соотношения $\Phi(x, y, z) = C$, являющегося решением исходного уравнения (П), мы получим также линейную по dx, dy, dz форму, которая может отличаться от (П) только общим множителем:

$$0 = d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx + \frac{\partial \Phi}{\partial y} dy + \frac{\partial \Phi}{\partial z} dz = \beta(x, y, z)(P dx + Q dy + R dz),$$

что и доказывает, что уравнение (П), коэффициенты которого удовлетворяют специальному условию (Π^*) , имеет интегрирующий множитель, превращающий эту форму в полный дифференциал некоторой функции $\Phi(x, y, z) = C$.

б) Пусть теперь условие (Π^*) , связывающее коэффициенты P, Q, R исходного дифференциального соотношения, не выполняется. Будем тогда искать его решение, определяемое одной независимой переменной, например x . Тогда имеем вместо (П)

$$P + Q \frac{dy}{dx} + R \frac{dz}{dx} = 0,$$

т. е. мы имеем в этом случае одно обыкновенное дифференциальное уравнение с двумя искомыми функциями. Произвол в этой ситуации для выбора решения оказывается очень большим. Положим, например, $z = \varphi(x, y)$, где φ — произвольная функция своих аргументов. Тогда получим обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка относительно оставшейся неизвестной $y = y(x)$:

$$P(x, y, \varphi(x, y)) + R(x, y, \varphi(x, y)) \frac{\partial \varphi(x, y)}{\partial x} + \left[Q(x, y, \varphi(x, y)) + R(x, y, \varphi(x, y)) \frac{\partial \varphi(x, y)}{\partial y} \right] \frac{dy}{dx} = 0,$$

общее решение которого имеет вид

$$y = y(x, C | \varphi).$$

Еще раз подчеркнем, что это решение определяется одной произвольной функцией $z = \varphi(x, y)$, т. е. произвольной поверхностью в пространстве (x, y, z) , и одной константой, выбирающей одну кривую из семейства $y = y(x, C | \varphi)$ на этой произвольной поверхности. Если использовать и далее эту геометрическую интерпретацию решения уравнения (П),

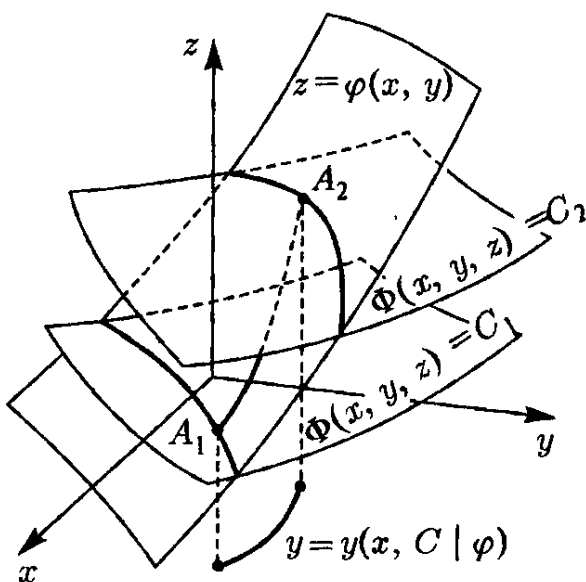


Рис. 68. Геометрическая интерпретация решений уравнения Пфаффа в случаях, когда форма (П) имеет интегрирующий множитель и когда не имеет его

то мы получим, что в случае б) произвол в выборе решения настолько велик, что любые две точки A_1 и A_2 (рис. 68) могут быть соединены этим решением, в то время как в случае а), когда функции P , Q и R подчинены условию (P^*) и дифференциальная форма (П) имеет интегрирующий множитель, решения уравнения (П) образуют непересекающиеся поверхности $\Phi(x, y, z) = C$ (на рисунке их изображено только две), причем вблизи каждой точки A_1 , принадлежащей решению $\Phi(x, y, z) = C_1$ можно найти бесконечное число точек A_2 , не принадлежащих этому решению (т. е. лежащих на поверхности $\Phi(x, y, z) = C_2$, где $C_2 \neq C_1$).

Таким образом, мы приходим к выводу, что принцип адиабатической недостижимости Каратеодори (см. § 4, обсуждение II начала), эквивалентный, как мы только что видели на примере трех переменных (для большего числа переменных все еще сложнее, но общий вывод тот же), требованию существования у дифференциальной формы Пфаффа интегрирующего множителя

$$\beta(P dx + Q dy + R dz) = d\Phi$$

по отношению к дифференциальному выражению I начала термодинамики в общем случае, когда число термодинамических переменных может быть любым, является аксиомой, выбирающей возможность а) (частный случай двух переменных, рассмотренный в предыдущей задаче, является приятным исключением). \triangleright

§ 2. Оценки времен релаксации

Задача 6. Оценить время установления равновесных значений давления p , равновесных концентраций компонент в смеси газов типа воздуха n_i и температуры, если газ находится при нормальных условиях в сосуде объемом 1 л.

Решение. Процессы релаксации в системе должны описываться, естественно, временными уравнениями, включающими указанные выше характеристики. Если подходить к этой проблеме феноменологически, то необходимо рассматривать уравнения типа уравнений гидродинамики неидеальной жидкости смешанного состава. Это очень сложно, да и вряд ли целесообразно, так как любое математически корректное решение этих уравнений даст заранее известный ответ: время полного выравнивания всех характеристик бесконечно. Эффективную же физическую оценку можно сделать и не решая этих уравнений.

Начнем с процесса установления давления. Основной физической механизм выравнивания давления — волна плотности газа, порожденная первоначальным возмущением, т. е. основным из упомянутых выше уравнений, описывающих этот процесс, является уравнение гиперболического типа (для простоты — одномерное)

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2},$$

которое в безграничной среде имеет решение типа распространяющихся волн $p(x, t) = f_1(x + ct) + f_2(x - ct)$. Поэтому масштаб времени релаксации давления — это время, за которое эта волна проходит путь L (т. е. от стенки до стенки), т. е.

$$\tau_p \sim \frac{L}{c}.$$

Так как в газе типа воздуха скорость звука $c \approx 300$ м/с $= 3 \cdot 10^4$ см/с, размер сосуда согласно условию $L \approx 10$ см, то время установления давления оказывается порядка $\tau_p \sim 3 \cdot 10^{-4}$ с.

Выравнивание концентраций компонент смеси газов — это уже в основном процесс диффузионного типа, описываемый в простейшем случае уравнением параболического типа (для простоты одномерным)

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}.$$

В безграничной среде это уравнение (если возмущение в момент $t = 0$ имело вид $n(0, x) = \delta(x)$) имеет простое решение типа расплывающегося гауссовского распределения

$$n(t, x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left\{ -\frac{x^2}{4Dt} \right\},$$

откуда средний квадрат размера облака частиц, создающих возмущение однородной системы,

$$\overline{x^2} = \int x^2 n(t, x) dx = 2Dt.$$

Если же система ограничена стенками, то размер «кляксы» $\sqrt{\overline{x^2}}$ достигает величины L по прошествии времени

$$\tau_n \sim \frac{L^2}{2D}.$$

В трехмерном случае вследствие $\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} = 3\overline{x^2}$ будем иметь

$$\tau_n \sim \frac{L^2}{6D}.$$

Коэффициенты диффузии D таких «обиходных» и привычных для нас газов, как O_2 , N_2 , CO_2 и т. п. по табличным данным составляют величины $D \sim 0,14-0,2$ см²/с, поэтому при $L \sim 10$ см

$$\tau_n \sim \frac{100}{6 \cdot 0,2} \approx 100 \text{ с.}$$

Выравнивание температуры θ связано с исследованием такого же уравнения параболического типа, но в нем вместо коэффициента D стоит коэффициент температуропроводности K , который равен коэффициенту теплопроводности, деленному на произведение плотности газа на его удельную теплоемкость. Для газа типа воздуха эта величина оказывается порядка $K \sim 0,2$ см²/с (совпадение порядка этой величины с коэффициентом D чисто случайное), так что

$$\tau_\theta \sim \frac{L^2}{6K} \approx 100 \text{ с.}$$

Рассмотренный выше простой пример оценки времени релаксации позволяет сделать некоторые общие выводы.

Во-первых, оценка времени τ , являющегося существенной величиной при определении квазистатичности термодинамического процесса (см. § 3), производится методами, выходящими за рамки квазистатической термодинамики (как всегда, критерии какого-либо приближения должны определяться в рамках более общего рассмотрения).

Во-вторых, процессы релаксации различных термодинамических характеристик различны и по самому механизму этой релаксации, поэтому времена τ могут существенно отличаться друг от друга по величине, по-разному зависеть от макроскопических параметров (например, $\tau_p \sim L$, $\tau_n \sim L^2$ и т. п.).

В-третьих, мы рассмотрели выше только «газовый» вариант системы, релаксационные процессы в которой определяются макроскопическими уравнениями движения сплошной среды. При рассмотрении релаксационных процессов, связанных с учетом электромагнитных полей и т. д., проведение необходимых оценок приближается к микроскопическому уровню, так как требует привлечения некоторых параметров уже атомно-молекулярного уровня (время поворота молекулы в поле, время поглощения и испускания фотона и т. д.). Аналогичная ситуация возникает и при рассмотрении релаксационных процессов в локальных областях термодинамических систем, связанных с учетом взаимодействия частиц друг с другом и т. д. (см. § 3). \triangleright

Задача 7. Исследовать возможность применения формул квазистатической термодинамики при определении величины скорости распространения акустического возбуждения в воздухе, считая, что время образования локальных термодинамических характеристик по порядку величины близко к среднему времени свободного пробега молекул газа $\tau_{\text{св. пр}} \sim 10^{-10}$ с.

Решение. Для акустических колебаний частота $\nu \sim 10^4$ Гц, длина волны в воздухе $\lambda \sim 3 \cdot 10^3$ см. Так как среднее расстояние между частицами

$$a \sim \sqrt[3]{\frac{V_0}{N_0}} = \sqrt[3]{\frac{22,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3}{6 \cdot 10^{23}}} \sim 3 \cdot 10^{-7} \text{ см},$$

то во всем указанном диапазоне частот гидродинамическое приближение (приближение сплошной среды) $\lambda \gg a$ себя оправдывает. Кроме того, периоды колебаний $T \sim 10^{-4} - 10^{-1}$ с $\gg \tau_{\text{св. пр}} \sim 10^{-10}$ с, т. е. акустическую волну можно описывать с помощью локальных характеристик (плотность, давление, температура и т. д.). В простейшем случае это известные уравнения непрерывности и Эйлера

$$\begin{cases} \dot{\rho} + \text{div } \rho \vec{u} = 0, \\ \rho \vec{u} + \text{grad } p = \vec{F}_{\text{внеш}} = 0. \end{cases}$$

Выясним теперь, как выравнивается температура вдоль длины волны акустического возмущения. Заимствуя значение коэффициента температуропроводности из таблиц, $K \sim 0,2 \text{ см}^2/\text{с}$, и выбирая минимальное значение $\lambda \sim 3 \text{ см}$, получим в соответствии с предыдущей задачей

$$\tau \sim \frac{\lambda^2}{K} \sim 50 \text{ с},$$

т. е. период колебания $T \ll \tau$ (для $\lambda \sim 3 \text{ см}$, $T \sim 10^{-4}$ с), и никакого выравнивания температуры за время T не происходит, а значит, явлениями теплопроводности между отдельными слоями воздуха в данном случае вообще можно пренебречь и считать процессы сжатия и расширения, связанные с прохождением акустической волны, адиабатическими.

Линеаризуем теперь написанные выше уравнения (что соответствует акустическому приближению), полагая $\rho = \rho_0 + \rho_1$, $\vec{u} = \vec{u}_0 + \vec{u}_1$ (ρ_0 — равновесная массовая плотность газа, $\rho_0 = m/v$, $\vec{u}_0 = 0$ — равновесная система покоится). Тогда, направив ось x вдоль $\text{grad } p$, будем иметь $\vec{u}_1 = (u_1, 0, 0)$ и в соответствии с установленным выше адиабатическим характером изменения давления

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{\text{ад}} = \left(\frac{\partial p(\theta, \rho)}{\partial \rho} \right)_{\text{ад}} \frac{\partial \rho}{\partial x}.$$

Получающееся линейное уравнение относительно ρ_1

$$\begin{cases} \dot{\rho}_1 + \rho_0 \frac{\partial u_1}{\partial x} = 0 \\ \rho_0 \dot{u}_1 + \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{\text{ад}} \frac{\partial \rho_1}{\partial x} = 0 \end{cases} \Rightarrow \ddot{\rho}_1 - c^2 \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial x^2} = 0$$

имеет общее решение

$$\rho_1(t, x) = f_1(x - ct) + f_2(x + ct),$$

где f_1 и f_2 — произвольные функции, а квадрат скорости звука

$$c^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{\text{ад}} = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial p}{\partial (1/v)} \right)_{\text{ад}} = \frac{v^2}{m} \left(- \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\text{ад}}.$$

В задаче 16 мы покажем, что $\left(- \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\text{ад}} = - \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\theta}$, и если теперь аппроксимировать уравнение состояния газа $p = p(\theta, v)$ простейшим вариантом $pv = \theta$, то

$$c^2 = \frac{c_p}{c_v} \frac{kT}{m}.$$

Полагая $c_p/c_v = 7/5$ (экспериментальное значение $c_p/c_v = 1,41$), средний молекулярный вес для воздуха $M = 29$, постоянную Больцмана $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град, $m = M/N_0$, получим

$$c \approx \sqrt{0,04 \cdot (273 + t) \cdot 10^3} \text{ м/с},$$

что дает, например, для $t = 0, 20$ и 100°C соответственно значения 331, 349 и 386 м/с, отличающиеся от экспериментальных менее чем на треть процента. \triangleright

§ 3. Работа в квазистатической термодинамике

Задача 8. Написать формулу для работы δW пространственно неоднородного газа при его квазистатическом расширении и рассчитать работу ΔW идеального газа, находящегося в вертикальном цилиндрическом сосуде в поле $U = mgz$, по поднятию поршня с высоты h_1 до h_2 в случае, если этот процесс является изотермическим.

Решение. В § 2, п. 2 а) мы получили для работы пространственно однородной системы, производимой ею при расширении, формулу $\delta W = p dV$. В пространственно неоднородном случае эта формула нуждается в уточнении. Рассмотрим участок стенки сосуда (рис. 69), включающего газ, в окрестности точки \vec{r} которой произошла бесконечно малая (но макроскопическая) деформация, приведшая к изменению объема системы на величину $\delta V(\vec{r})$. Давление на стенку в окрестности этой точки определяется некоторым локальным значением $p(\vec{r})$. Мысленно разбивая область $\delta V(\vec{r})$ на маленькие цилиндры и складывая величины δW_i для каждого из них, получим

$$\delta W(\vec{r}) = p(\vec{r}) \delta V(\vec{r})$$

— работа системы, связанная с ее локальным расширением на заданную величину $\delta V(\vec{r})$. Для расчета работы системы

$$\Delta W = \int_{1 \rightarrow 2} \delta W(\vec{r})$$

при конечном ее расширении необходимо помимо задания конечной деформации сосуда знать еще и конкретный режим этого расширения.

Рассмотрим один несложный пример расчета ΔW для намеренно упрощенного случая. Идеальный газ $pv = \theta$ (или $p = n\theta$) в цилиндре высоты h (рис. 70) помещен в однородное поле $U = mgz$, которое создает пространственную неоднородность плотности числа частиц и давления (см. § 6, п. б)):

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/\theta}, \quad p(z) = \theta n(z), \quad n_0 = \frac{N}{V} \frac{mgh/\theta}{1 - \exp\{-mgh/\theta\}}.$$

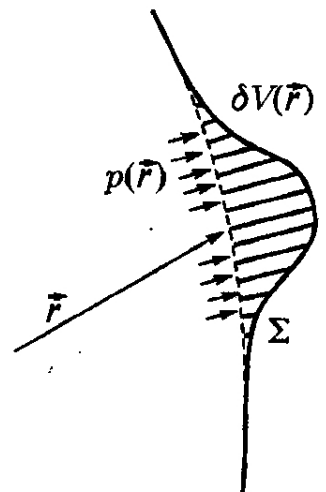


Рис. 69. К определению работы газа при деформации стенки сосуда

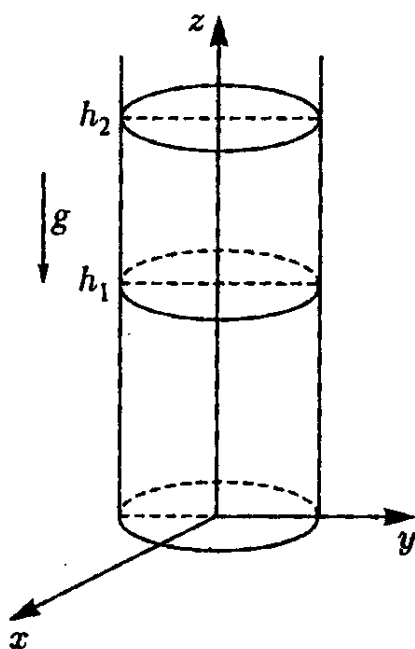


Рис. 70. К расчету работы газа, помещенного в однородное поле $U = mgz$, по поднятию поршня

постоянное среднее число частиц N_i , происходит так же, как в пространственно однородном случае, т. е.

$$\Delta W_i = N_i \theta \ln \frac{V_2^{(i)}}{V_1^{(i)}},$$

но, вследствие того что цилиндр в целом остается прямым,

$$\frac{V_2^{(i)}}{V_1^{(i)}} = \frac{S_2 \Delta z_i}{S_1 \Delta z_i} = \frac{S_2}{S_1} = \frac{S_2 h}{S_1 h} = \frac{V_2}{V_1},$$

что и приводит после суммирования по слоям к написанной выше формуле для ΔW .

Рассмотренный выше пример позволяет сделать вывод, что расчеты различных эффектов (у нас это было только ΔW) в пространственно неоднородных случаях представляют в основном техническую задачу, и расчетные трудности, которые при этом возникают, не являются трудностями теоретического плана. Поэтому в дальнейшем, интересуясь главным образом термодинамическим аспектом отдельных явлений, мы в основном будем рассматривать пространственно однородные системы, каждая из которых при необходимости может потом считаться отдельным фрагментом большой в целом неоднородной системы. ▽

Задача 9. Написать формулу для элементарной работы δW пространственно однородного элемента упругой среды, связанной с его продольной деформацией.

Решение. В качестве указанного в условии элемента рассмотрим однородный упругий стержень с сечением 1 см^2 и длиной l . Абсолютную и относительную его деформации обозначим Δl и $u = \Delta l/l$ (рис. 71). Экспериментальный закон Гука (R. Hooke, 1660) связывает прямой пропорциональной зависимостью натяжение p (сила, растягивающая стержень сечения 1 см^2 на величину Δl) и деформацию Δl . В форме, приданной ему Юнгом (T. Young, 1807), он записывается как $p = Eu$, где $E = E(\theta)$ — модуль Юнга, и представляет собой термодинамическое уравнение состояния. Так как p — внешняя сила, то работа самого стержня при его удлинении на dl равна

$$\delta W = -\delta W_{\text{внешн}} = -p dl = -lp du,$$

откуда работа единицы объема упругой среды

$$\delta w = \frac{1}{V} \delta W = -p du.$$

Для простоты будем считать площадь сечения цилиндра $S = 1 \text{ см}^2$, тогда $V = h \cdot 1$, и давление на верхнюю крышку сосуда

$$p(h) = N\theta \frac{mg/\theta}{1 - \exp\{-mgh/\theta\}} e^{-mgh/\theta},$$

откуда для работы газа по поднятию поршня с высоты h_1 до h_2 в изотермическом варианте имеем

$$\Delta W = N\theta \int_{h_1}^{h_2} \frac{(mg/\theta) dh}{\exp\{mgh/\theta\} - 1} = N\theta \ln \frac{1 - \exp\{-mgh_2/\theta\}}{1 - \exp\{-mgh_1/\theta\}}.$$

Расчет неизотермических вариантов квазистатического расширения (например, адиабатического) усложняется вследствие учета зависимости $\theta = \theta(h)$.

Заметим, что если цилиндр, сохраняя свою высоту h , будет расширяться в направлении x и y , сохраняя при этом геометрию прямого цилиндра, то работа изотермического расширения газа

$$\Delta W = N\theta \ln \frac{V_2}{V_1}$$

совпадает с результатом для пространственно однородного случая. Действительно, в этом случае расширение каждого горизонтального слоя Δz_i сохраняющего при $h = \text{const}$ внутри себя

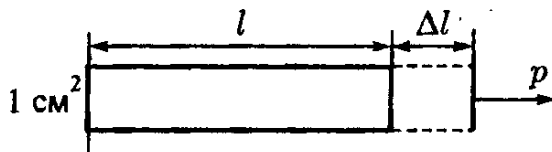


Рис. 71. Пояснение к закону Гука

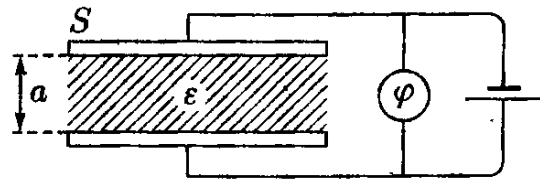


Рис. 72. К выводу выражения для работы диэлектрика

Задача 10. Вывести выражения для элементарной работы единицы объема $\delta w = \delta W/V$ изотропного диэлектрика, выбирая в качестве внешнего параметра a индукцию D , поляризацию P и напряженность электростатического поля E .

Решение. Как и в предыдущих случаях, выясним вопрос на простейшем примере. Рассмотрим диэлектрик, находящийся в однородном электростатическом поле. В случаях же неоднородного поля, неоднородного диэлектрика и т. п. полученные результаты будут относиться к каждой локальной области системы. Для простоты будем считать также, что диэлектрик характеризуется только продольной диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\parallel} = \epsilon$ (так сказать, диэлектрик типа керосина). Ответ для δW можно было бы написать и сразу, сославшись на соответствующий раздел курса макроскопической электродинамики, однако для выяснения физического смысла указанных в условии различных возможностей для выбора величины a целесообразно провести вывод выражений для δW с самого начала и полностью. В качестве источника однородного электростатического поля используем (как мы увидим несколько позже, чисто символически) плоский конденсатор, подключенный к источнику ЭДС (рис. 72), заполненный диэлектриком с проницаемостью ϵ . Площадь пластин S , расстояние между ними a , объем диэлектрика $V = Sa$. Работа внешнего источника по перенесению заряда с одной пластины на другую равна

$$\delta W_{\text{внешн}} = \varphi dq.$$

Учтем, что разность потенциалов $\varphi = Ea$, где E — напряженность электростатического поля внутри конденсатора, запишем $dq = S d\sigma$, где поверхностная плотность зарядов σ в плоском конденсаторе связана с электростатической индукцией D соотношением $\sigma = 4\pi D$ (мы используем и впредь будем пользоваться гауссовой системой единиц). Тогда из выражения для $\delta W_{\text{внешн}}$ исчезнут все атрибуты «внешнего оформления» диэлектрика: пластины, источник ЭДС и т. д., и мы получим

$$\delta W_{\text{внешн}} = EaS d\sigma = VE d\left(\frac{D}{4\pi}\right),$$

откуда полная работа единицы объема системы, заполненной диэлектриком, будет равна

$$\frac{1}{V} \delta W_D = \delta w_D = -E d\left(\frac{D}{4\pi}\right).$$

Если воспользоваться известным соотношением $D = E + 4\pi P$, где P — поляризация (дипольный момент единицы объема) диэлектрика, то из этого выражения можно выделить работу, проводимую за счет изменения электростатической энергии единицы объема физического вакуума:

$$\delta w_D = -d\left(\frac{E^2}{8\pi}\right) - E dP.$$

Поэтому работа единицы объема диэлектрика, производимая за счет изменения его поляризации, будет равна

$$\frac{1}{V} \delta W_P = \delta w_P = -E dP.$$

Рассмотрим теперь среднюю потенциальную энергию U диэлектрика во внешнем электростатическом поле E . Положим для простоты, что система состоит из N электрических диполей \vec{p}_i , обозначим средние величины чертой сверху, учтем, что в изотропном диэлектрике $\vec{E} \parallel \vec{P}$, величина P есть средний дипольный момент 1 см^3 диэлектрика. Тогда

$$\frac{1}{V}U = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \overline{(-\vec{p}_i \vec{E})} = -\frac{1}{V} \vec{E} \left(\sum_{i=1}^N \vec{p}_i \right) = -EP.$$

Теперь мы можем записать полную работу единицы объема диэлектрика еще в одном виде:

$$\delta w_D = -d\left(\frac{E^2}{8\pi}\right) + d(-EP) + P dE$$

и предложить еще одно выражение для работы диэлектрика:

$$\frac{1}{V} \delta W_E = \delta w_E = P dE$$

— работа диэлектрика за счет изменения его поляризации плюс за счет изменения его потенциальной энергии во внешнем поле. Таким образом, при рассмотрении термодинамики диэлектриков возможны три варианта выбора независимой переменной α : $D/4\pi$, P и E . Выражений для δW_α тоже три, но они различны по физическому содержанию. При решении какого-либо вопроса термодинамики диэлектриков конкретный выбор варианта α производится из соображений целесообразности. \triangleright

Задача 11. Написать дифференциальное выражение для I и II начал термодинамики для единицы объема изотропного диэлектрика, используя полученные в предыдущей задаче варианты выбора параметра.

Решение. Конкретный выбор выражения для $\delta W_\alpha = A d\alpha$ означает не только конкретный выбор термодинамической переменной α (и обобщенной силы A), но и выбор определенного физического смысла внутренней энергии системы. Действительно, записывая (II), имеем, полагая $V = 1 \text{ см}^3$,

$$\delta Q = \theta dS = d\mathcal{E}_D + \left(-E d\frac{D}{4\pi}\right) = d\mathcal{E}_P + (-E dP) = d\mathcal{E}_E + P dE,$$

где \mathcal{E}_D — полная внутренняя энергия единицы объема системы, $\mathcal{E}_P = \mathcal{E}_D - E^2/8\pi$ — внутренняя энергия 1 см^3 самого диэлектрика (без энергии электростатического поля $E^2/8\pi$), $\mathcal{E}_E = \mathcal{E}_P - PE$ — внутренняя энергия самого диэлектрика плюс потенциальная энергия его во внешнем поле E . Как ясно из написанного выше дифференциального соотношения, энтропия S при разных вариантах выбора α смысла своего не меняет. Свободная энергия $\mathcal{F}_\alpha = \mathcal{E}_\alpha - \theta S$, как и \mathcal{E}_α , может быть использована в трех вариантах:

$$\mathcal{F}_D = \mathcal{F}_P + \frac{E^2}{8\pi} = \mathcal{F}_E + \frac{E^2}{8\pi} + PE. \quad \triangleright$$

Задача 12. Получить выражение для работы единицы объема изотропного магнетика, считая внешним параметром индукцию B , намагничение M или напряженность магнитного поля H .

Решение. Задача во многом аналогична рассмотренной нами выше. В качестве источника однородного поля теперь необходимо использовать уже не конденсатор, а участок прямого соленоида. Пусть он имеет длину L , сечение S , имеет N витков (без сопротивления), через которые идет ток I (рис. 73). Учтем, что поток индукции через эти витки равен $\Phi = NSB$, ЭДС индукции $\mathcal{E} = d\Phi/dt$, протекающий за время dt заряд $dq = I dt$, напряженность магнитного поля внутри соленоида $H = 4\pi(N/L)I$. Тогда работу внешнего источника тока по перемещению заряда dq против ЭДС \mathcal{E} можно записать в виде выражения, не содержащего ни источника тока, ни проволоки и т. п.:

$$\delta W_{\text{внешн}} = \mathcal{E} dq = NS \frac{dB}{dt} I dt = NS dB \frac{H}{4\pi} \frac{L}{N} = VH d\left(\frac{B}{4\pi}\right),$$

откуда следует, что полная работа единицы объема системы с магнетиком равна

$$\frac{1}{V} \delta W_B = \delta w_B = -H d\left(\frac{B}{4\pi}\right).$$

Повторяя рассуждения задачи 10, получим для работы единицы объема магнетика, производимой за счет изменения его намагниченности, выражение

$$\frac{1}{V} \delta W_M = \delta w_M = -H dM,$$

а для работы, производимой 1 см³ магнетика за счет изменения его намагниченности плюс за счет изменения его потенциальной энергии во внешнем поле H , формулу

$$\frac{1}{V} \delta W_H = \delta w_H = M dH.$$

Физический смысл вариантов внутренней энергии магнетика \mathcal{E}_B , \mathcal{E}_M и \mathcal{E}_H аналогичен соответствующим величинам, рассмотренным в предыдущей задаче для диэлектрика.

Сделаем одно общее замечание относительно систем, рассмотренных в этой и предыдущей задачах. Для диэлектриков (не сегнетоэлектриков) и магнетиков выше точки Кюри (не ферромагнетиков) величины векторов индукции D или B и электрического или магнитного моментов P или M представляются однозначными функциями состояния, обращающимися в нуль при выключении поля E и поля H . В уравнении состояния $A = A(\theta, a)$ в связи с этим представляется естественным ограничение лишь линейным приближением по величине поля a :

$$A(\theta, a) = \alpha(\theta)a$$

(это ограничение используется во всей линейной электродинамике, в которой материальные уравнения имеют вид $P = \alpha E$, $M = \chi H$ и т. д.). Поэтому для конкретизации таких систем достаточно задавать, например, в случае магнетиков лишь восприимчивость

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_\theta = \chi(\theta).$$

как функцию температуры (магнитная проницаемость $\mu = 1 + 4\pi\chi$). В такой постановке в нашем последующем изложении рассматривается целый ряд задач по термодинамике диэлектриков и магнетиков.

В области температур ниже точки Кюри, когда в системе существует спонтанная намагниченность, однозначного соответствия величин M и B с H уже нет, обратимых квазистатических изменений термодинамических состояний тоже нет, в связи с чем рассмотрение конкретных проблем сильно усложняется. Приведем в утешение один пример, когда решение термодинамической задачи основывается на полученных выражениях для δW , в начале термодинамики и заданной (измеренной или взятой из справочника) петли гистерезиса ферромагнитного материала (этот пример настолько прост, что не хочется выделять его в виде отдельной задачи).

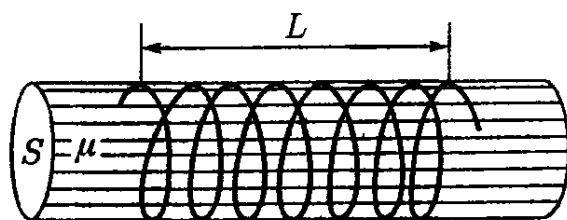


Рис. 73. К выводу выражения для работы магнетика δw_B

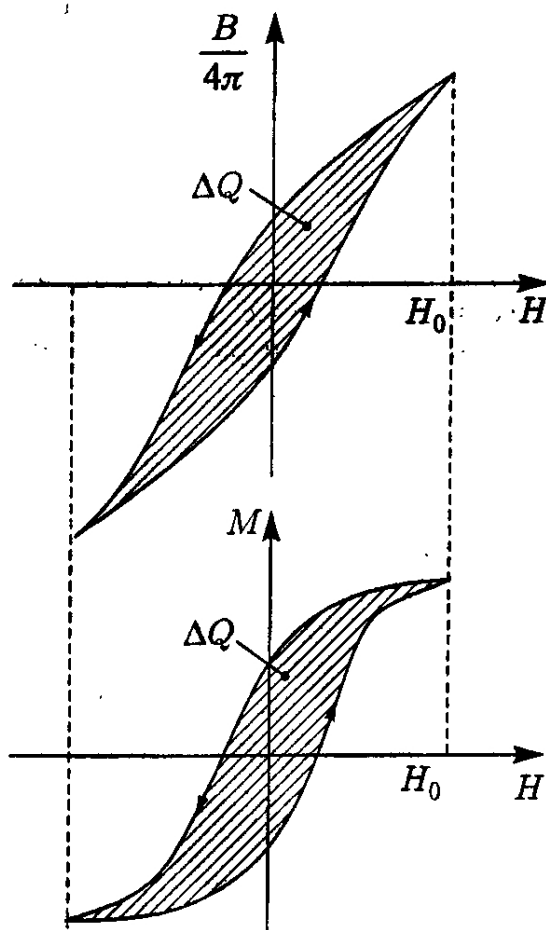


Рис. 74. К определению тепловых потерь за цикл перемагничивания ферромагнетика: H_0 — пропорциональная амплитудному значению тока в обмотках величина магнитного поля

Если этот материал используется в качестве сердечника, работающего в стационарном режиме на переменном токе трансформатора, то тепловые потери за цикл его перемагничивания, связанные с переориентировкой магнитных моментов узлов кристаллической решетки магнетика (мы не касаемся потерь на токи Фуко, механическую вибрацию и т. д.), определяются элементарно: вследствие однозначности внутренней энергии как функции термодинамического состояния

$$\Delta Q = \oint \delta Q = \oint d\mathcal{E} + \oint \delta W = \oint \delta W = - \oint \frac{H dB}{4\pi} = - \oint H dM = \oint M dH.$$

Таким образом, площади петли гистерезиса, вычерченной на плоскостях $(B/4\pi, H)$ и (M, H) , одинаковы (рис. 74) и равны тепловым потерям ΔQ за цикл перемагничивания ($\Delta Q < 0$ — магнетик отдает тепло термостату).

§ 4. Калорические свойства системы, политропические процессы

Задача 13. Показать, что удельная теплоемкость $c_V(\theta, v)$ для газа Ван-дер-Ваальса (и идеального газа, как его частного случая) может зависеть только от температуры,

Решение. В соответствии со следствием II начала (*) (см. § 4) имеем

$$\frac{\partial c_V(\theta, v)}{\partial v} = \theta \frac{\partial^2 p(\theta, v)}{\partial \theta^2},$$

откуда следует, что $c_V(\theta, v) = c_V(\theta)$ для всех газов, уравнения состояния которых выражаются линейной по температуре формой

$$p(\theta, v) = \theta f_1(v) + f_2(v).$$

К такому типу уравнений как раз и принадлежит уравнение Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{\theta}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

(уравнение Дитеричи (см. § 6, п. а) — уже нет).

Задача 14. Для слабонеидеального классического газа, уравнение состояния которого в случае электрически нейтральных частиц имеет вид вириального (по степеням $1/v$) разложения:

$$p = \frac{\theta}{v} \left(1 - \frac{1}{2v} \beta_1(\theta) + \dots \right),$$

а в случае ионизированных —

$$p = \frac{\theta}{v} - \frac{e^3}{3} \sqrt{\frac{\pi}{\theta}} \frac{1}{v^{3/2}} + \dots,$$

определить удельную теплоемкость $c_V(\theta, v)$, считая ее в пределе $v \rightarrow \infty$ известной (теплоемкость идеального газа $c_V^{(0)}(\theta)$).

Решение. Интегрируя (*) по удельному объему с учетом условия $c_V(\theta, v)|_{v \rightarrow \infty} = c_V^{(0)}(\theta)$, получаем

$$c_V(\theta, v) = \int_{\infty}^v \theta \frac{\partial^2 p(\theta, v')}{\partial \theta^2} dv' + c_V^{(0)}(\theta) = \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \int_{\infty}^v p(\theta, v') dv' + c_V^{(0)}(\theta),$$

откуда, выполняя несложные математические операции, получаем

$$c_V(\theta, v) = c_V^{(0)}(\theta) + \frac{1}{v} \left(\theta \frac{d\beta_1(\theta)}{d\theta} + \frac{\theta^2}{2} \frac{d^2\beta_1(\theta)}{d\theta^2} \right) + \dots$$

для газа с короткодействием и

$$c_V(\theta, v) = c_V^{(0)}(\theta) + \frac{e^3 \sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\theta^{3/2} v^{1/2}} + \dots$$

для ионизованного газа. ▷

Задача 15. Показать, что приближение $c_V = \text{const}$ и $c_p = \text{const}$ может соответствовать только идеальному газу с поправкой на собственный объем $p(v - b) = \theta$.

Решение. В общей формуле для разности теплоемкостей (в данном случае постоянных)

$$c_p - c_V = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v^2 / \left(- \frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta$$

положим для удобства дальнейших выкладок правую часть равной единице (это можно сделать за счет выбора масштаба θ). Так как согласно результату задачи 13 условие $c_V = \text{const}$ совместимо с уравнением состояния $p(\theta, v) = \theta f_1(v) + f_2(v)$, то, полагая $c_p - c_V = 1$, имеем при любых значениях θ

$$\theta f_1^2 = -\theta f_1' - f_2',$$

откуда следует

$$f_1^2 = -\frac{\partial f_1}{\partial v} \quad \text{или} \quad f_1 = \frac{1}{v + c_1}, \quad f_2' = 0 \quad \text{или} \quad f_2 = c_2,$$

т. е. с точностью до двух констант

$$p = \frac{\theta}{v + c_1} + c_2.$$

Удовлетворяя физическому требованию $p|_{v \rightarrow \infty} \rightarrow 0$, положим $c_2 = 0$, поэтому, обозначив в соответствии с общепринятым стандартом $c_1 = -b$, получим окончательно

$$p = \frac{\theta}{v - b}, \quad c_V = \text{const}, \quad c_p - c_V = 1.$$

Последнюю формулу (см. также задачу 18) можно записать, умножив обе части равенства на постоянную Больцмана $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град (т. е. перейдя от энергетических единиц для температуры θ к градусам шкалы Кельвина) и на число Авогадро $N_0 = 6 \cdot 10^{23}$. Тогда получим для идеального газа разность молярных теплоемкостей

$$(c_p - c_V)_{\text{моль}} = N_0 k \doteq R_0.$$

Величина R_0 называется универсальной газовой постоянной.

Предполагается, что именно этим соотношением воспользовался Карно (см. § 4) при своей оценке механического эквивалента теплоты. Реконструируем эту выкладку, используя, конечно, уже современные экспериментально полученные данные.

Теплоемкости c_p и c_V определяются с помощью калориметрирования. Измерения дают при температуре $T_0 = 273$ К ($t = 0^\circ$ С) и атмосферном давлении $p_0 = 1,033$ кг/см² величину $R_0 = 1,986$ кал/град · моль. С другой стороны, эта разность равна работе расширяющегося при $p = p_0$ моля идеального газа при изменении его температуры на один градус. Так как (опять — экспериментальные данные) коэффициент объемного расширения идеального газа оказался равным $1/273$, то

$$\Delta C = \Delta W = p_0 \Delta V = \frac{p_0 V_0}{273},$$

и мы получаем в левой части величину ΔC в калориях, в правой — работу ΔW в механических единицах, что и позволяет произвести непосредственный расчет механического эквивалента теплоты

$$\frac{\Delta W}{\Delta C} = \frac{p_0 V_0}{T_0 R_0} \cdot 10^3 \text{ кгм/ккал} = \frac{1,033 \cdot 224150}{273,16 \cdot 1,986} \approx 427 \text{ кгм/ккал},$$

или в более употребительных теперь единицах — 4,185 Дж/кал. ▷

Задача 16. Для газовой системы с заданными величинами теплоемкостей c_p и c_v написать на основе I начала термодинамики дифференциальное уравнение политропического процесса (процесса с заданной теплоемкостью c) и проинтегрировать его для случая идеального газа $pv = \theta$.

Решение. В качестве исходного соотношения используем уравнения (I') (см. § 4) для случая $N = \text{const}$, которое мы запишем по отношению к удельным величинам

$$\frac{1}{N} \delta Q = c d\theta = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \theta} \right)_v d\theta + \left[\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right)_\theta + p \right] dv.$$

Полагая $v = \text{const}$, имеем

$$c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\delta Q}{\partial \theta} \right)_{vN} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \theta} \right)_v$$

— эта величина считается заданной. Полагая $p = \text{const}$, имеем

$$c_p = \frac{1}{N} \left(\frac{\delta Q}{\partial \theta} \right)_{pN} = c_v + \left[\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right)_\theta + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p$$

— тоже заданная величина. Если с помощью этого соотношения выразить $[(\partial \epsilon / \partial v)_\theta + p]$ и исключить эту величину из (I'), то мы получим

$$\frac{1}{N} \delta Q = c d\theta = c_v d\theta + (c_p - c_v) \left(\frac{\partial \theta}{\partial v} \right)_p dv.$$

Исключив дифференциал температуры

$$d\theta = \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial \theta}{\partial v} \right)_p dv,$$

получим, объединяя слагаемые с $d\theta$,

$$(c_v - c) \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_v dp + (c_p - c) \left(\frac{\partial \theta}{\partial v} \right)_p dv = 0,$$

или, учитывая, что согласно задаче 1

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial v} \right)_p = - \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta$$

в окончательном виде

$$\frac{dp}{dv} = \frac{c_p - c}{c_v - c} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta = k \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta.$$

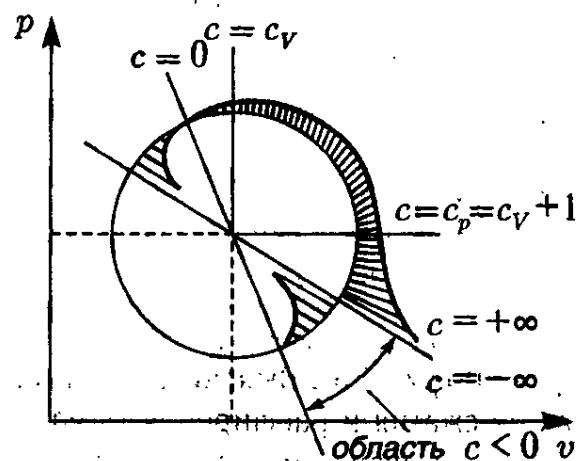


Рис. 75. Теплоемкость политропического процесса в зависимости от его направления на p — v -диаграмме

Это и есть искомое дифференциальное уравнение политропы (величина k называется ее показателем), которое на p — v -диаграмме определяет тангенс угла наклона политропы как функцию заданной теплоемкости c . Можно обратить это уравнение, выразив теплоемкость c как функцию dp/dv . Значения этой теплоемкости условно представлены на рис. 75 как функции направления квазистатического процесса, начинающегося в заданной точке (p, v) :

$$c = c_v + \frac{c_p - c_v}{1 - \frac{dp}{dv} / \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta}.$$

Для идеального газа $pv = \theta$, $c_v = \text{const}$, $c_p - c_v = 1$ дифференциальное уравнение политропы $dp/dv = -kp/v$ интегрируется без труда. Получаем

$$pv^k = \text{const} \quad \text{или} \quad p^{1/k} v = \text{const}',$$

или, исключая с помощью уравнения $pv = \theta$ давление или объем,

$$\theta v^{k-1} = \text{const}, \quad p \theta^{k/(1-k)} = \text{const}^{1/(1-k)}.$$

Для теплоемкости же с имеем

$$c = c_V + \frac{1}{1 + \frac{v}{p} \frac{dp}{dv}}.$$

В интервале углов $-(p/v)(c_p/c_V) < dp/dv = \operatorname{tg} \alpha < +\infty$ теплоемкость с положительна и монотонно изменяется в интервале $0 < c < +\infty$. При $-\infty < \operatorname{tg} \alpha < -(p/v)(c_p/c_V)$ теплоемкость отрицательна $-\infty < c < 0$.

Отметим характерные частные случаи политропических процессов:

- а) $c = 0$ (т. е. $\delta Q = 0$), $k = c_p/c_V = \gamma$, $\operatorname{tg} \alpha = -\gamma p/v$ — адиабата, $pv^\gamma = \text{const}$
 б) $c = c_V$, $k = (c_p - c)/(c_V - c) \rightarrow \infty$, $\operatorname{tg} \alpha = \infty$ — изохора, $v = \text{const}$
 в) $c = c_p$, $k = 0$, $\operatorname{tg} \alpha = 0$ — изобара, $p = \text{const}$
 г) $c = \infty$, $k = 1$, $\operatorname{tg} \alpha = -p/v$ — изотерма, $pv = \text{const}$.

Тепловой эффект политропического процесса с идеальным газом в качестве рабочего тела определяется как

$$\frac{\Delta Q}{N} = c(\theta_2 - \theta_1),$$

изменение внутренней энергии

$$\frac{\Delta \mathcal{E}}{N} = c_V(\theta_2 - \theta_1),$$

работа системы

$$\frac{1}{N} \Delta W = \frac{1}{N} (\Delta Q - \Delta \mathcal{E}) = (c - c_V)(\theta_2 - \theta_1) = \frac{\theta_1}{1 - k} \left(\frac{\theta_2}{\theta_1} - 1 \right) = \frac{\theta_1}{k - 1} \left(1 - \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{1-k} \right).$$

Для случая $k = 1$ формулу для ΔW целесообразно написать отдельно:

$$\left(\frac{1}{N} \Delta W \right)_\theta = \theta \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Эти формулы сводят расчеты комбинаций политропических процессов (КПД циклов и т. д., см. § 6) к арифметическим задачам. Политропические процессы в сочетании с уравнениями сплошной среды широко используются также в газовой динамике (см. § 7). ▸

Задача 17. В области температур от 0 до $+4^\circ \text{C}$ у воды наблюдается аномальное поведение коэффициента теплового расширения $(\partial v / \partial \theta)_p < 0$ (рис. 76). Выяснить характер термических эффектов, происходящих при процессах ее сжатия и расширения (в частности, процессах, формирующих цикл Карно), сравнив их с имеющими место для систем с положительным коэффициентом теплового расширения (например, для той же воды при $t > 4^\circ \text{C}$), а также характерные особенности адиабат в области $t \sim 4^\circ \text{C}$.

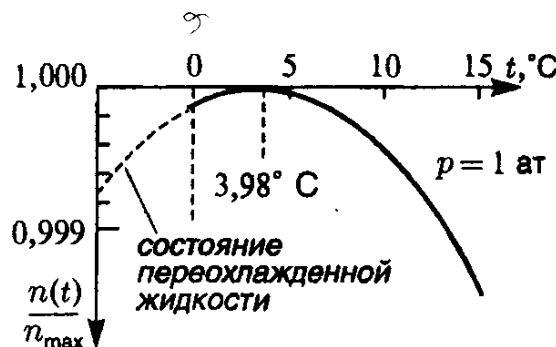


Рис. 76. Зависимость от температуры относительной плотности воды $n(t)/n(4^\circ \text{C})$. Плотность воды (без примеси воздуха) при $t = 3,98^\circ \text{C}$ максимальна и равна $n_{\text{max}} = 0,999973 \text{ г/см}^3$. Плотность льда при $t = 0^\circ \text{C}$ $n_{\text{льда}} = 0,917 \text{ г/см}^3$ (в выбранном укрупненном масштабе эта величина на рисунке не поместилась)

Решение. Учитывая, что согласно задаче 1

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v = \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p,$$

получим, что вследствие условия устойчивости системы $(-\partial p / \partial v)_\theta > 0$ знак теплового эффекта при изотермическом расширении

$$\delta Q|_{\theta=\text{const}} = \left(C_V d\theta + \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v dV \right)_{\theta} = \theta \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\theta} \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p dV$$

определяется знаком коэффициента теплового расширения. В нормальной области (для воды при $t > 4^\circ \text{C}$) при изотермическом расширении ($dV > 0$, $d\theta = 0$) имеем $\delta Q > 0$ — система поглощает тепло, отбирая энергию от термостата. В аномальной области $0 < t < 4^\circ \text{C}$ все наоборот: при $dV > 0$, $d\theta = 0$ имеем $\delta Q < 0$ — система отдает тепло в термостат (и при этом еще совершает положительную работу $\delta W = p dV$).

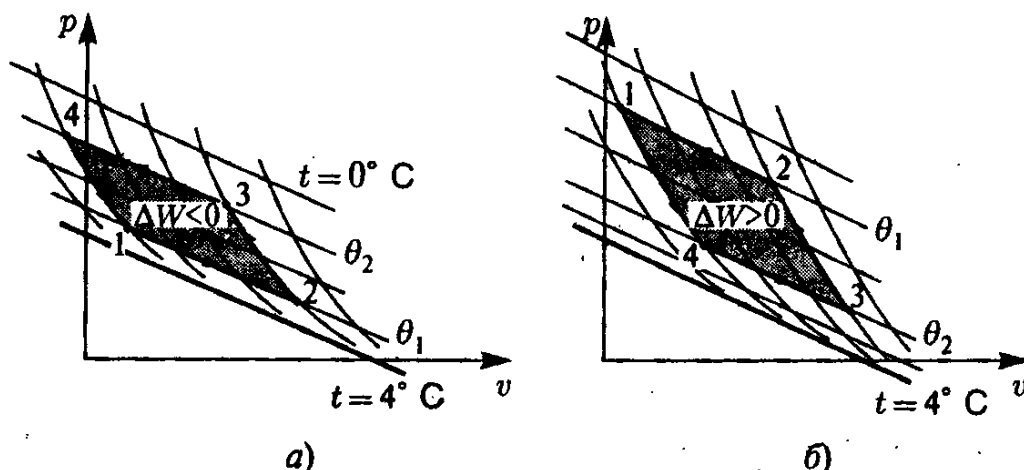


Рис. 77. Схема расположения изотерм и адиабат воды:

а) в области температур $0 < t < 4^\circ \text{C}$;

б) в области $t > 4^\circ \text{C}$; θ_1 и θ_2 — температуры нагревателей и холодильников ($\theta_1 > \theta_2$)

Расположение адиабат по отношению к изотермам определяется на $p-v$ -диаграмме величиной отношения $c_p/c_V = \gamma$ (в соответствии с предыдущей задачей $(\partial p/\partial v)_s = \gamma(\partial p/\partial v)_\theta$). Но так как

$$c_p - c_V = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p = \theta \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p^2,$$

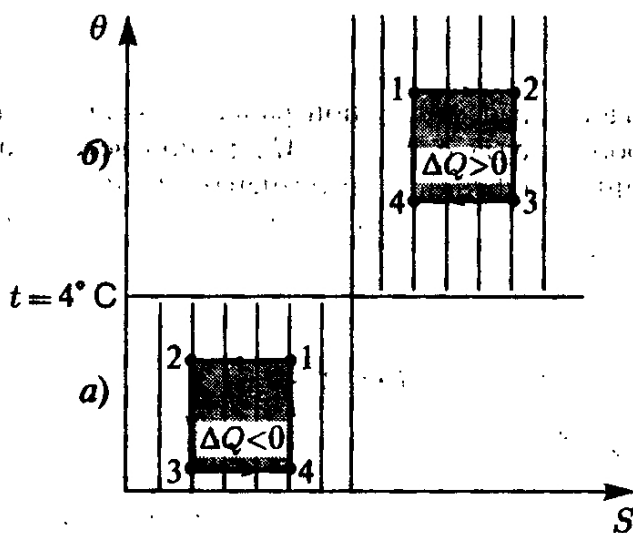


Рис. 78. Циклы Карно для воды:

а) в области $t < 4^\circ \text{C}$: $Q_{12} < 0$, $Q_{34} > 0$, $\Delta Q < 0$, $\Delta W < 0$;

б) в области $t > 4^\circ \text{C}$: $Q_{12} > 0$, $Q_{34} < 0$, $\Delta Q > 0$, $\Delta W > 0$

(те же процессы, но на $\theta-S$ -диаграмме), по-разному: если цикл (б) работает как тепловой двигатель ($\Delta Q > 0$, $\Delta W > 0$), то цикл (а) — как тепловой насос ($\Delta W < 0$, $\Delta Q < 0$), хотя в обоих из них процессы изотермического расширения совершаются при температурах нагревателей θ_1 , а сжатие — при температурах холодильников $\theta_2 < \theta_1$. Из рис. 78 также видно, что построение цикла Карно с использованием изотерм из разных областей (одна — из области (а), другая — из (б)) невозможно (нет соединяющих их адиабат), так же как и с использованием адиабат из разных областей (нет соединяющих их изотерм). ▷

то при приближении к изотерме $t = 4^\circ \text{C}$ с обеих сторон $(\partial v/\partial \theta)_p \rightarrow 0$ и $c_p \rightarrow c_V$ (или $\gamma \rightarrow 1$), т. е. адиабаты $p = p(v)$ при расширении системы стремятся к «предельной», совпадающей с изотермой $t = 4^\circ \text{C}$ (ситуация со стороны $t > 4^\circ \text{C}$ формально аналогична той, которую мы рассматривали в § 4 в области абсолютного нуля $\theta = 0$, когда нулевая изотерма совпадала с нулевой адиабатой). Эта ситуация схематично изображена на рис. 77 отдельно для $t < 4^\circ \text{C}$ и $t > 4^\circ \text{C}$. Циклы Карно, обозначенные точками 1→2→3→4→1, работают, как это видно из рис. 77 и 78

Задача 18. Определить теплоемкости C_H и C_M единицы объема магнетика, считая его магнитную восприимчивость $M/H = \chi(\theta)$ заданной. Показать, что для парамагнетиков Кюри (P. Curie, 1895) $\chi(\theta) = b/\theta$, Кюри—Вейсса (P. Weiss, 1907) $\chi(\theta) = b/(\theta - \theta_0)$ и антиферромагнетика Нееля (L. Neel, 1932) $\chi(\theta) = b/(\theta + \theta_0)$ теплоемкость C_M совпадает с теплоемкостью кристаллической решетки.

Решение. Исходя из следствия II начала (*'')

$$\left(\frac{\partial C_a}{\partial a}\right)_\theta = \theta \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \theta^2}\right)_a$$

и полагая в соответствии с задачей 12 $a = H$, $A = M = \chi(\theta)H$, получаем

$$\frac{\partial C_H}{\partial H} = \theta \frac{\partial^2 \chi}{\partial \theta^2} H,$$

откуда

$$C_H = C(\theta) + \theta \frac{\partial^2 \chi}{\partial \theta^2} \frac{H^2}{2},$$

где $C(\theta)$ — теплоемкость единицы объема твердого тела при отсутствии магнитного поля. Сделав выбор $a = M$, $A = -H = -M/\chi$, имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_M}{\partial M} &= -\theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \left(\frac{1}{\chi}\right) M, \\ C_M &= C(\theta) - \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \left(\frac{1}{\chi}\right) \frac{M^2}{2} = C(\theta) - \theta \chi^2 \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \left(\frac{1}{\chi}\right) \frac{H^2}{2}. \end{aligned}$$

В перечисленных в условии задачи случаях обратная восприимчивость является линейной функцией температуры: $1/\chi = (\theta \mp \theta_0)/b$, поэтому сразу имеем

$$C_M = C(\theta), \quad C_H = C(\theta) + \frac{b\theta}{(\theta \mp \theta_0)^3} H^2.$$

Нельзя не заметить аналогии этой задачи с рассмотренной ранее задачей 13. Действительно, если сопоставить независимые «координаты» $a \leftrightarrow v \rightarrow M$, то соответствующие им силы $A \rightarrow p \rightarrow -H = -M/\chi$ являются линейными функциями температуры, поэтому в обоих случаях $C_a(\theta, a) = C_a(\theta)$. Случай $\theta_0 \neq 0$ соответствует газу Ван-дер-Ваальса, а случай $\theta_0 = 0$ — идеальному газу, в связи с чем парамагнетик Кюри часто называют идеальным. \triangleright

§ 5. Термодинамическое задание системы и расчет ее характеристик

Задача 19. Рассчитать энтропию, внутреннюю энергию, свободную энергию, химический потенциал и разность теплоемкостей $c_p - c_v$ для газа Ван-дер-Ваальса (в случае $a = 0$, $b = 0$ идеального газа) с постоянной теплоемкостью c_v :

$$\begin{cases} \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \theta, \\ c_v = \text{const.} \end{cases}$$

Решение. Системы дифференциальных уравнений (см. § 4, пп. а), б)) для энтропии и внутренней энергии (удельных) в случае газа Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{\theta}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad \frac{\partial p}{\partial \theta} = \frac{1}{v - b}, \quad \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} - p = \frac{a}{v^2}$$

имеют вид

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\theta = \frac{1}{v-b}, & \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\theta = \frac{a}{v^2}, \\ \left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_v = \frac{c_V}{\theta}, & \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right)_v = c_V, \end{cases}$$

допускающий их элементарное интегрирование

$$s(\theta, v) = c_V \ln \theta + \ln v + s_0 + \ln \left(1 - \frac{b}{v}\right) = s^{(0)}(\theta, v) + \ln \left(1 - \frac{b}{v}\right),$$

$$\varepsilon(\theta, v) = c_V \theta + \varepsilon_0 - \frac{a}{v} = \varepsilon^{(0)}(\theta) - \frac{a}{v},$$

где $s^{(0)}(\theta, v)$ и $\varepsilon^{(0)}(\theta)$ — энтропия и удельная внутренняя энергия идеального газа $pv = \theta$. Для разности удельных теплоемкостей в соответствии с § 4, п. г) имеем

$$c_p - c_V = (c_p - c_V)^{(0)} + \frac{2a(v-b)^2}{\theta v^3 - 2a(v-b)^2}, \quad (c_p - c_V)^{(0)} = 1.$$

Удельная свободная энергия $f(\theta, v)$ и химический потенциал рассчитываются на уровне арифметики

$$f(\theta, v) = \varepsilon(\theta, v) - \theta s(\theta, v) = f^{(0)}(\theta, v) - \frac{a}{v} - \theta \ln \left(1 - \frac{b}{v}\right),$$

$$\mu(\theta, v) = f(\theta, v) + pv = \mu^{(0)}(\theta, v) - \theta \ln \left(1 - \frac{b}{v}\right) - 2\frac{a}{v} + \frac{\theta b}{v-b},$$

где соответствующие значения для идеального газа

$$f^{(0)}(\theta, v) = c_V \theta (1 - \ln \theta) - \theta \ln v + \varepsilon_0 - \theta s_0,$$

$$\mu^{(0)}(\theta, v) = c_V \theta (1 - \ln \theta) - \theta \ln v + \varepsilon_0 - \theta s_0 + \theta = \theta \ln p + c_p \theta (1 - \ln \theta) + \varepsilon_0 - \theta s_0.$$

Формула для $\mu^{(0)}(\theta, v)$ была использована нами в § 6, п. б) при определении барометрического распределения плотности идеального газа в поле $U = mgz$. \triangleright

Задача 20. Определить внутреннюю энергию моля идеального газа, находящегося в установившемся состоянии во вращающемся с угловой скоростью ω цилиндре радиуса R и высоты $h = 1$ см, если его температура равна θ , а масса молекулы газа m .

Решение. Если перейти во вращающуюся систему координат, относительно которой система будет покоиться, то частицы газа окажутся в «поле» центробежной силы $F_{цб}(r) = m\omega^2 r$, которой в области $0 < r < R$ можно сопоставить потенциал $U_{цб}(r) = -m\omega^2 r^2/2$ (рис. 79). В соответствии с условием равновесия § 6, п. б) имеем, заимствуя химический потенциал идеального газа $\mu(p, \theta) = \theta \ln p + \varphi(\theta)$ из предыдущей задачи,

$$\mu(p(r), \theta) + U_{цб}(r) = \theta \ln p(r) + \varphi(\theta) - \frac{m\omega^2 r^2}{2} = \text{const},$$

откуда

$$p(r) = p_0 e^{m\omega^2 r^2/2\theta}, \quad n(r) = \frac{p(r)}{\theta} = n_0 e^{m\omega^2 r^2/2\theta},$$

где в соответствии с условием нормировки

$$\int_0^R n(r) 2\pi r dr = N$$

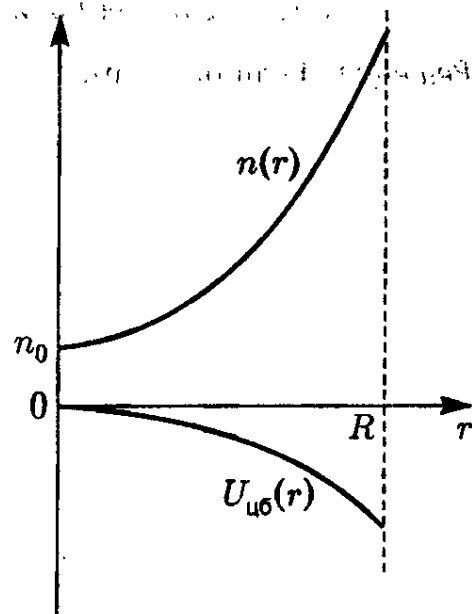


Рис. 79. Распределение плотности числа частиц $n(r)$ идеального газа во вращающемся цилиндре и вид «центробежного» потенциала $U_{цб}(r)$

плотность газа на оси вращения

$$n_0 = \frac{p_0}{\theta} = \frac{N}{\pi R^2} \left(\frac{\alpha}{e^\alpha - 1} \right), \quad \alpha = \frac{m\omega^2 R^2}{2\theta}.$$

Внутреннюю энергию газа относительно неподвижного наблюдателя можно записать как

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{(0)} + \Delta\mathcal{E},$$

где $\mathcal{E}^{(0)} = Nc_V\theta + \mathcal{E}_0$ — внутренняя энергия идеального газа без учета его вращения, а средняя энергия вращения равна

$$\Delta\mathcal{E} = \int_0^R mn(r)2\pi r dr \frac{\omega^2 r^2}{2} = \frac{I\omega^2}{2},$$

где момент инерции распределенного по закону $n(r)$ газа

$$I = \int_0^R dM(r)r^2 = \int_0^R mn(r)2\pi r dr \cdot r^2 = NmR^2 \frac{(\alpha - 1)e^\alpha + 1}{\alpha(e^\alpha - 1)}.$$

В случае $\alpha \ll 1$ — это момент инерции однородного диска $I = NmR^2/2$, при $\alpha \gg 1$ — обруча массы $M = Nm$, $I = NmR^2$.

Если в цилиндре находится смесь двух газов с молекулами разной массы, то рассмотренное устройство может служить для их разделения. Действительно, величина отношения концентраций газов $\nu(r) = n_1(r)/n_2(r)$ на оси вращения ($r = 0$) и вблизи обода ($r = R$) оказывается различной:

$$\frac{\nu(0)}{\nu(R)} = e^{\omega^2 R^2 (m_2 - m_1)/2\theta}$$

и в зависимости от параметров задачи может достигать значительной величины. ▷

Задача 21. Идеальный газ (N частиц массы m) находится в горизонтальном цилиндре длиной h с сечением $S = 1 \text{ см}^2$. Температура газа и окружающей среды θ . Определить работу по поднятию этого цилиндра (вес стенок не учитывать) до вертикального положения (рис. 80), а также происходящие при этом изменения энтропии и внутренней энергии.

Решение. Если бы стержень при изменении своего положения оставался однородным (как твердое тело), то

$$\Delta W_{\text{внешн}} = Nmg\frac{h}{2}, \quad \Delta\mathcal{E} = Nmg\frac{h}{2},$$

а изменения его энтропии не происходило бы вообще:

$$\theta\Delta S = \Delta Q = \Delta\mathcal{E} - \Delta W_{\text{внешн}} = 0.$$

Дело существенно меняется, если этот «стержень» газовый, так как рассматриваемый процесс сопровождается изменением состояния газа — он становится пространственно неоднородным (см. § 6, п. 6):

$$n = n_0 e^{-mgz/\theta}, \quad n_0 = \frac{N}{1 \cdot h} \left(\frac{\alpha}{1 - e^{-\alpha}} \right), \quad \alpha = \frac{mgh}{\theta}.$$

Потенциальная энергия газа меняется на величину

$$\int_0^h mgzn(z) dz = N\theta \left(1 - \frac{\alpha}{e^\alpha - 1} \right) = Nmgz_0,$$

где z_0 — положение центра тяжести вертикального столба газа, а внутренняя энергия становится равной

$$\mathcal{E}_2 = Nc_V\theta + Nmgz_0 = \mathcal{E}_1 + \Delta\mathcal{E}.$$

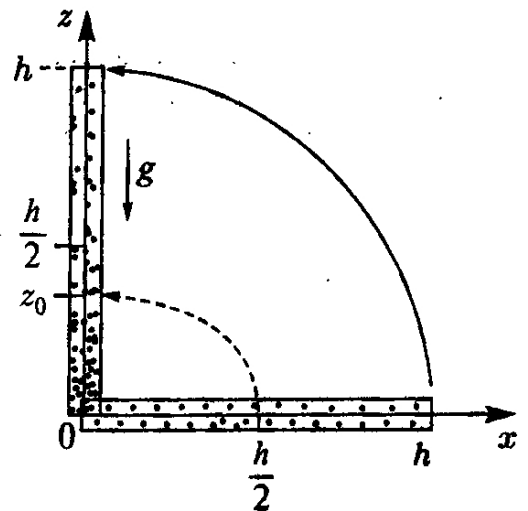


Рис. 80. Схема процесса, рассчитываемого в задаче 21

Так как удельная (в расчете на частицу газа) энтропия на высоте z равна в соответствии с результатом, полученным в задаче 19:

$$s(\theta, n(z)) = c_V \ln \theta - \ln n(z) + s_0 = s\left(\theta, \frac{N}{h}\right) - \ln \frac{\alpha}{1 - e^{-\alpha}} + \frac{mgz}{\theta},$$

то общее изменение энтропии при «изотерическом» поднятии цилиндра до вертикального положения будет равно

$$\Delta S = \int_0^h s(\theta, n(z)) n(z) dz - N \left(c_V \ln \theta - \ln \frac{N}{h} + s_0 \right) = N \left(\ln \frac{1 - e^{-\alpha}}{\alpha} + \frac{mgz_0}{\theta} \right),$$

откуда

$$\Delta Q = \theta \Delta S = N \theta \left(\ln \frac{1 - e^{-\alpha}}{\alpha} + 1 - \frac{\alpha}{e^{\alpha} - 1} \right).$$

Нетрудно показать, что $\Delta S < 0$ (т. е. $\Delta Q < 0$ и при поднятии цилиндра газ отдает тепло окружающей среде), в частности

$$\Delta S \cong \begin{cases} -\frac{\alpha^2}{24} & \text{в случае } \alpha \ll 1 \text{ т. е. } h \ll \theta/mg, \\ 1 - \ln \alpha & \text{в случае } \alpha \gg 1 \text{ т. е. } h \gg \theta/mg. \end{cases}$$

Работа по поднятию цилиндра:

$$\Delta W_{\text{внешн}} = \Delta \mathcal{E} - \Delta Q = Nmgz_0 + \theta |\Delta S| = N \theta \ln \frac{\alpha}{1 - e^{-\alpha}} > Nmgz_0$$

оказывается большей, чем работа по поднятию центра тяжести системы на высоту z_0 .

Если бы цилиндр был изолирован, то при его поднятии в нем возросла бы температура. Уравнение для ее определения

$$S(\theta_1, 0) = S(\theta_2, \alpha_2), \quad \alpha_2 = \frac{mgh}{\theta_2}$$

имеет трансцендентную структуру:

$$c_V \ln \frac{\theta_1}{\theta_2} = \ln \frac{1 - e^{-\alpha_2}}{\alpha_2} + 1 - \frac{\alpha_2}{e^{\alpha_2} - 1}.$$

В случае $\alpha \ll 1$, полагая $\theta_1 = \theta$, $\theta_2 = \theta + \Delta\theta$, имеем

$$\frac{\Delta\theta}{\theta} \cong \frac{1}{24c_V} \left(\frac{mgh}{\theta} \right)^2.$$

▷

Задача 22. Считая, что удельная внутренняя энергия ϵ связана с величиной pv , где $v = V/N$, линейным соотношением $pv = k\epsilon$, найти уравнения адиабаты для такой системы в переменных $p-v$, $p-\theta$ и $\theta-v$. Полагая, что теплоемкость системы c_V пропорциональна θ^a ($a > 0$), определить с точностью до численных коэффициентов все термодинамические характеристики системы.

Решение. Условие задачи $pv = k\epsilon$ оправдывается для идеальных газов (см. том 2, гл. 2, § 2), обобщая такие системы, как квантовые ферми- и бозе-газы, равновесное излучение и т. д., отличающиеся друг от друга разными значениями параметров k и a , а также коэффициентом в соотношении $c_V \sim \theta^a$.

В рассматриваемом случае к дифференциальному выражению I и II начал термодинамики

$$\theta ds = d\epsilon + p dv = d\epsilon + k\epsilon \frac{dv}{v}$$

очень несложно подобрать интегрирующий множитель, не прибегая для этого к общей методике (см. задачу 3):

$$d(\epsilon v^k) = v^k d\epsilon + \epsilon k v^{k-1} dv = \theta v^k ds.$$

Отсюда сразу следует, что, во-первых,

$$\theta v^k = f(s)$$

(иначе в левой части не будет полного дифференциала типа $f(x) dx = dF(x)$), т. е. удельная энтропия s зависит от θ и v не порознь, а от их комбинации:

$$s = s(\theta v^k),$$

во-вторых, теплоемкость c_V (калорическое уравнение состояния) тоже является функцией этой комбинации:

$$c_V = \theta \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_v = \theta s'(\theta v^k) v^k = c_V(\theta v^k),$$

и, в-третьих, уравнение адиабаты $ds = 0$ можно написать сразу, причем во многих вариантах:

$$p v^{k+1} = \text{const}, \quad \varepsilon v^k = \text{const}, \quad \theta v^k = \text{const}, \quad \frac{\varepsilon}{\theta} = \text{const}, \quad p \theta^{-(k+1)/k} = \text{const}.$$

Заметим еще, что в случае $\theta = 0$ из исходного дифференциального соотношения следует уравнение для удельной энергии основного состояния $\varepsilon_0(v) = \varepsilon(0, v)$:

$$0 = d\varepsilon_0(v) + k\varepsilon_0(v) \frac{dv}{v},$$

откуда следует, что $\varepsilon_0(v) = c v^{-k}$, где c — некоторая константа.

Обратимся теперь к условию $c_V \sim \theta^a$. Согласно § 4 (следствие III начала термодинамики), если $c_V = ab(v^k \theta)^a$, то $s = b(v^k \theta)^a$ (b — некоторая константа). Для удельной внутренней энергии теперь имеем ($\varepsilon_0 = c v^{-k}$)

$$\varepsilon(\theta, v) = \varepsilon_0(v) + \int_0^\theta c_V d\theta' = \varepsilon_0(v) + \frac{ab}{a+1} v^{ak} \theta^{a+1},$$

для свободной энергии —

$$f(\theta, v) = \varepsilon(\theta, v) - \theta s = \varepsilon_0(v) - \frac{b}{a+1} v^{ak} \theta^{a+1},$$

для химического потенциала —

$$\mu(\theta, v) = f + pv = (k+1)\varepsilon_0(v) + \frac{b(ak-1)}{a+1} v^{ak} \theta^{a+1},$$

для уравнения состояния —

$$p(\theta, v) = - \frac{\partial f(\theta, v)}{\partial v} = ck v^{-k-1} + \frac{bak}{a+1} v^{ak-1} \theta^{a+1},$$

для теплоемкости c_p —

$$c_p = c_V + \frac{bak v^{ak-1} \theta^{2a+1}}{ck(k+1)v^{-k-2} - \frac{bak(ak-1)}{a+1} v^{ak-2} \theta^{a+1}} \cong c_V = ab(v^k \theta)^a$$

и т. д.

В частных случаях полученные решения реализуются (см. том 2, гл. 1, § 2, 3) для нерелятивистского вырожденного ферми-газа, для которого $k = 2/3$, $a = 1$, а константы c и b определяются из соотношений

$$\frac{5}{3} \varepsilon_0 = \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}, \quad \frac{1}{6} b v^{2/3} \theta^2 = \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\varepsilon_F} \right)^2,$$

для вырожденного нерелятивистского бозе-газа $k = 2/3$, $a = 3/2$, $c = 0$, а константа b определяется из сопоставления

$$c_V = \frac{3b}{2} v \theta^{3/2} = 1,92 \dots \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^{3/2}, \quad \theta_0 = \frac{3,31 \dots \hbar^2}{m v^{2/3}}$$

и т. д. Для равновесного излучения $k = 1/3$, $a = 3$, $c = 0$ и $ab/(a+1) = \sigma$ — постоянная в законе Стефана—Больцмана (кроме того, для излучения, когда число N не является независимым параметром, необходимо вернуться к полным значениям $\varepsilon \rightarrow \mathcal{E}$, $v \rightarrow V$, $s \rightarrow S$ и т. д.). Рассмотренную схему можно применить с некоторыми оговорками даже для идеального одноатомного классического газа, для которого $c_V = 3/2$. Это предельный случай

$a \rightarrow 0$, $ab \rightarrow 3/2$, $c = 0$, при этом не надо забывать, что формальный результат для энтропии $s = b(v^k \theta)^a$ здесь не имеет места, так как в случае $a = 0$, учитывая, что энтропия $s = s(\theta v^k)$ зависит от комбинации θv^k , где, как всегда в нерелятивистском случае $k = 2/3$, имеем

$$s = \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{c_V}{\theta'} d\theta' = \frac{3}{2} \ln \theta + \ln f(v) = \ln (\theta^{3/2} v) + s_0$$

— это результат, полученный нами ранее (см. задачу 19). ▷

Задача 23. Рассчитать связанные с наличием поля E термодинамические характеристики изотропного диэлектрика, считая диэлектрическую проницаемость $\epsilon = \epsilon(\theta)$ заданной.

Решение. В соответствии с процедурой, предложенной в § 5 для расчета той части свободной энергии, которая связана с полем a , имеем

$$\Delta \mathcal{F} = \mathcal{F}(\theta, a) - \mathcal{F}(\theta, 0) = - \int_0^a A(\theta, a') da'.$$

Полагая (см. задачу 10) $a = D/4\pi$, $A = -E = -(4\pi/\epsilon)D/4\pi$, получим для свободной энергии единицы объема (см. задачу 11) диэлектрика

$$\Delta \mathcal{F}_D = \frac{D^2}{8\pi\epsilon} = \frac{ED}{8\pi}.$$

Для двух других вариантов имеем соответственно

$$\Delta \mathcal{F}_P = \Delta \mathcal{F}_D - \frac{E^2}{8\pi} = (\epsilon - 1) \frac{E^2}{8\pi} = \frac{P^2}{2\alpha} = \frac{PE}{2},$$

$$\Delta \mathcal{F}_E = \Delta \mathcal{F}_P - PE = -\frac{PE}{2} = -\frac{\alpha E^2}{2}.$$

Для внутренней энергии согласно формуле Гиббса—Гельмгольца получаем

$$\Delta \mathcal{E}_D = \Delta \mathcal{F}_D - \theta \frac{\partial \mathcal{F}_D}{\partial \theta} = \frac{D^2}{8\pi\epsilon} \left(1 + \frac{\theta}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{d\theta} \right)$$

и т. д. Энтропия не зависит от выбора вариантов параметра a ,

$$\Delta S = - \frac{\partial \Delta \mathcal{F}_D(\theta, D)}{\partial \theta} = - \frac{\partial \Delta \mathcal{F}_P(\theta, P)}{\partial \theta} = - \frac{\partial \Delta \mathcal{F}_E(\theta, E)}{\partial \theta} = \frac{D^2}{8\pi\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{d\theta} = \frac{P^2}{2\alpha^2} \frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{E^2}{8\pi} \frac{d\epsilon}{d\theta}.$$

Теплоемкости:

$$\Delta C_E = \theta \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial \theta} \right)_E = \theta \frac{E^2}{8\pi} \frac{d^2 \epsilon}{d\theta^2},$$

$$\Delta C_D = \theta \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial \theta} \right)_D = \theta \frac{D^2}{8\pi\epsilon^2} \frac{d^2 \epsilon}{d\theta^2} - \theta \frac{D^2}{4\pi\epsilon^3} \left(\frac{d\epsilon}{d\theta} \right)^2$$

и т. д. ▷

Задача 24. Для идеального парамагнетика, для которого поляризационная внутренняя энергия \mathcal{E}_M зависит только от температуры и не зависит от M (как для идеального газа: внутренняя энергия зависит только от θ , но не зависит от V), показать, что уравнение состояния $M = M(\theta, H)$ и сдвиг энтропии $\Delta S(\theta, H) = S(\theta, H) - S_0(\theta)$, где $S_0(\theta)$ — энтропия системы в случае $M = 0$, $H = 0$, имеют вид

$$M = M(H/\theta), \quad \Delta S = \Delta S(H/\theta).$$

Решение. Полагая $a = M$, $A = -H$, имеем в соответствии со следствием II начала (*)

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}_M}{\partial M} \right)_\theta = -\theta \left(\frac{\partial H}{\partial \theta} \right)_M + H = 0 \implies \left(\frac{dH}{H} = \frac{d\theta}{\theta} \right)_M \quad \text{или} \quad \left(d \ln \frac{H}{\theta} \right)_M = 0,$$

откуда следует, что для данной системы $H/\theta = \Phi(M)$, где Φ — произвольная функция M . Разрешая эту функцию относительно намагничения M , получаем

$$M = \varphi(H/\theta).$$

Так как для парамагнетика при слабых полях $M = \chi H$, $\chi > 0$, то, разлагая функцию φ в ряд по ее аргументу, мы должны потребовать, чтобы $\varphi(0) = 0$, и $\varphi'(0) > 0$, откуда

$$\chi = \frac{\varphi'(0)}{\theta} = \frac{b}{\theta}.$$

Такое температурное поведение магнитной восприимчивости называют законом Кюри (см. задачу 18).

Дифференциальное уравнение для энтропии при том же выборе $a = M$ с учетом полученного выше выражения для $(\partial H/\partial \theta)_M$ приобретает вид

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_M = -\frac{H}{\theta} = -\Phi(M).$$

Учитывая, что при $M = 0$ энтропия $S = S_0(\theta)$, получаем после интегрирования по M , что величина ΔS

$$\Delta S = S(\theta, M) - S_0(\theta) = -\int_0^M \Phi(M') dM' = \Psi(M)$$

является функцией только M , а следовательно, только отношения H/θ

$$\Delta S = \Delta S(H/\theta).$$

В случай слабых полей, когда $M = \chi H$ и $H/\theta = M/b$, функция $\Phi(M) = -M/b$, поэтому $\Delta S = -M^2/2b$, что полностью согласуется с решением, полученным в задаче 25. \triangleright

Задача 25. Рассчитать термодинамические характеристики парамагнетика Кюри—Вейсса (см. задачу 18), помещенного в магнитное поле H .

Решение. Задача в формальном отношении полностью аналогична задаче 23, поэтому мы не будем использовать здесь все варианты выбора поля a . Уравнения состояния в рассматриваемом случае имеют вид

$$M = \frac{b}{\theta - \theta_0} H, \quad C_M = C(\theta),$$

поэтому

$$\Delta \mathcal{F}_H(\theta, H) = -\int_0^H M(\theta, H') dH' = -\frac{b}{\theta - \theta_0} \frac{H^2}{2},$$

откуда энтропия

$$\Delta S = -\frac{\partial \Delta \mathcal{F}_H(\theta, H)}{\partial \theta} = -\frac{b}{(\theta - \theta_0)^2} \frac{H^2}{2} = -\frac{1}{2b} M^2.$$

Сдвиги теплоемкостей (см. для сравнения задачу 18)

$$\Delta C_H = \theta \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial \theta} \right)_H = \frac{\theta b}{(\theta - \theta_0)^3} H^2, \quad \Delta C_M = \theta \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial \theta} \right)_M = 0$$

и т. д. \triangleright

Задача 26. Полагая теплоемкость кристаллической решетки равной $C(\theta) = a\theta^3$ — низкие температуры — закон Дебая (P. Debye, 1912), или $C(\theta) = \text{const}$ — высокие температуры — закон Дюлонга и Пти (P. Dulong, A. Petit, 1819), получить уравнение адиабаты для парамагнетика Кюри—Вейсса. Показать, что адиабатическое выключение магнитного поля приводит к понижению температуры парамагнетика.

Решение. В соответствии с уравнением $\partial S/\partial \theta = C(\theta)/\theta$ и решением предыдущей задачи

$$S(\theta, M) = \int_{\theta_a}^{\theta} \frac{C(\theta')}{\theta'} d\theta' - \frac{M^2}{2b} + S(\theta_a).$$

В низкотемпературном случае, полагая $\theta_a = 0$ и $S(0) = 0$, имеем

$$S(\theta, M) = \frac{a}{3}\theta^3 - \frac{1}{2b}M^2.$$

В случае высоких температур

$$S(\theta, M) - S(\theta_a) = C \ln \frac{\theta}{\theta_a} - \frac{1}{2b}M^2.$$

При адиабатическом выключении поля H (или поля $M = H/\chi$) необходимо рассмотреть уравнение

$$S(\theta_1, M) = S(\theta_2, 0).$$

В области низких температур получаем

$$\theta_2^3 - \theta_1^3 = -\frac{3}{2ab}M^2 = -\frac{3b}{2a} \frac{H^2}{(\theta_1 - \theta_0)^2} < 0,$$

а в случае высоких

$$\ln \frac{\theta_2}{\theta_1} = -\frac{1}{2bC}M^2 = -\frac{b}{2C} \frac{H^2}{(\theta_1 - \theta_0)^2} < 0,$$

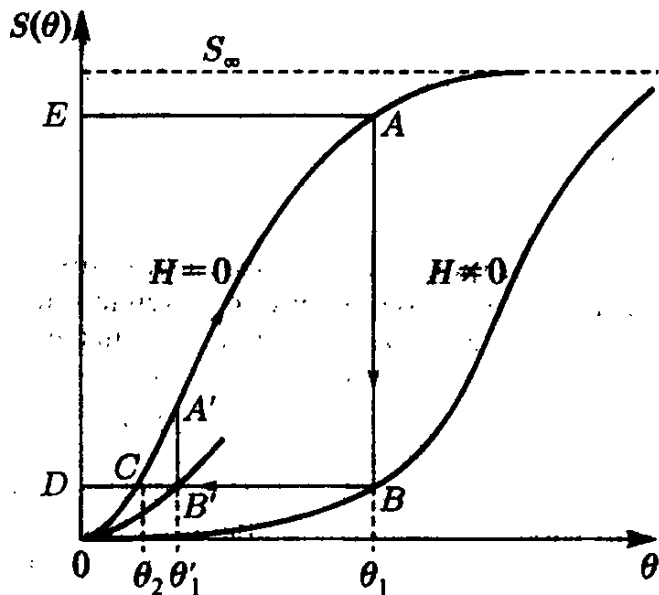


Рис. 82. Цикл $ABCA$ процесса метода магнитного охлаждения парамагнитной системы на $S-\theta$ диаграмма. Процесс $A'B'C$ соответствует условиям задачи 26

Оннес, используя очень мощные насосы, откачивающие пары He^4 над испаряющейся жидкостью, довел ее температуру до 0,7 К, и это тогда казалось пределом технических возможностей). Совершенно новый по своей идее магнитный метод охлаждения оказался настолько эффективным, что барьер в 0,7 К был через несколько лет с успехом преодолен. Теперь — это фактически единственный надежный и не слишком дорогой метод, работающий в диапазоне $2 \cdot 10^{-3} \text{ К} < T < 1 \text{ К}$.

На практике дело обстоит несколько сложнее, чем это определено условиями только что решенной задачи. На рис. 82 представлены два характерных графика зависимости удельной энтропии $S(\theta, H)$ парамагнетика от температуры в случаях $H = 0$ и $H \neq 0$. Эту зависимость

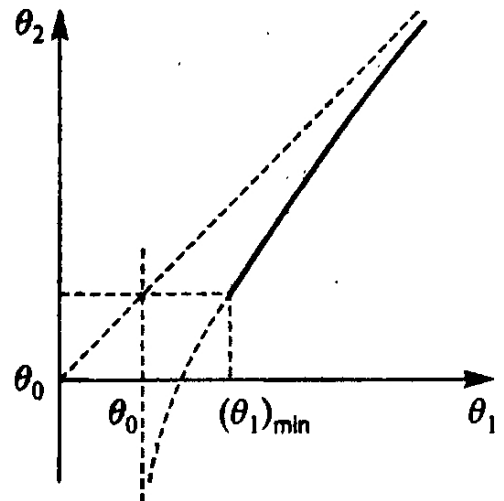


Рис. 81. Эффект понижения температуры (θ_1 — начальное, θ_2 — конечное ее значение) парамагнетика при адиабатическом выключении магнитного поля

т.е. в обоих случаях $\theta_2 < \theta_1$. Метод охлаждения с помощью адиабатического размагничивания парамагнитной соли является одним из основных в криогенной технике, особенно в области очень низких температур (градусы и доли градуса), где другие методы получения низких температур оказываются неэффективными.

Заметим, что так как рассматриваемая модель имеет физические основания в области $\theta > \theta_0$, то существует минимальная исходная температура $(\theta_1)_{\min} > \theta_0$, такая, что после адиабатического выключения поля H температура магнетика достигает значения $\theta_2 = \theta_0$ (рис. 81). Если же исходная температура $\theta_1 < (\theta_1)_{\min}$, но $\theta_1 > \theta_0$, то в результате адиабатического размагничивания образец может перейти в ферромагнитное состояние ($\theta_2 < \theta_0$), которое исходными уравнениями состояния не описывается.

Идея использования адиабатического размагничивания парамагнетика с целью получения низких температур была предложена Петером Дебаем в 1926 г. (в этом же году Камерлинг-

можно оправдать теоретически, а можно, как это и делается на практике, получить ее на основе использования измеренной заранее удельной теплоемкости $C_H(\theta, H)$ и формулы (см. § 4, III начало, а также § 5, п. г))

$$S(\theta, H) = \int_0^\theta \frac{C_H(\theta', H)}{\theta'} d\theta'.$$

В области низких температур согласно III началу термодинамики энтропия магнетика, как его теплоемкость, пропорциональны θ^3 . С повышением температуры в системе магнитных моментов (имеющих спин s) наступает состояние разупорядоченности по направлениям этих моментов, которое уже практически не изменяется при дальнейшем повышении температуры, и энтропия стремится к своему предельному значению $S_\infty = \ln(2s + 1)$.

Сам процесс магнитного метода охлаждения можно представить следующим образом. Начиная с состояния, изображенного точкой $A(\theta = \theta_1, H = 0)$ включают магнитное поле (т. е. ток через соответствующие обмотки магнита), поддерживая $\theta = \theta_1 = \text{const}$, переходят в точку $B(\theta = \theta_1, H \neq 0)$. Затем по возможности быстро, чтобы избежать теплообмена с окружающими телами, снимают магнитное поле (выключают ток). В результате система по адиабате

$$S(\theta_1, H) = S(\theta_2, 0) = \text{const}$$

переходит в точку $C(\theta = \theta_2, H = 0)$. Замыкает цикл (если его нужно замкнуть для повторения процесса) линия $H = 0$ вдоль графика $S = S(\theta, 0)$. Понижение температуры системы $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2$ определяется длиной отрезка BC , тепловой эффект изотермического намагничивания (процесс AB) равен площади прямоугольника $ABDE$,

$$\Delta Q_{AB} = \theta_1(S(\theta_2, H) - S(\theta_1, 0)) < 0,$$

а охлаждающий тепловой эффект за цикл равен площади фигуры $ACDE$, ограниченной справа линией $S(\theta, 0)$.

Условиям задачи 26 соответствует начальная точка A' , расположенная в области, где еще сохраняется кубическая зависимость S от температуры, поэтому и результат для $\Delta\theta = \theta'_1 - \theta_2$ оказывается значительно более скромным.

Как было указано выше, метод ограничен снизу температурой Кюри θ_0 используемой в качестве охладителя парамагнитной соли. Эта температура (см. том 2, гл. 3, § 2) пропорциональна величине обменного взаимодействия соседних молекул, и поэтому надо подобрать такой парамагнетик, у которого перекрытие электронных волновых функций тех орбит, которые ответственны за возникновение магнитных моментов молекул с их тенденцией к упорядочению, будет наименьшим. Одним из рекорсменов в этом отношении является соль $2\text{Ce}^3(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, для которой $2s + 1 = 3$ и $T_0 = \theta_0/k = 0,002$ К.

Ниже $T \sim 10^{-3}$ К этот метод уже не работает. Но и тут не возникает тупика, так как в «запасе» есть еще ядерный магнетизм. Взаимодействие магнитных моментов ядер значительно меньше упомянутого выше обменного межмолекулярного взаимодействия, оно пропорционально β_n^2/r^3 , где β_n — ядерный магнетон (почти в 2000 раз меньший магнетона Бора для электрона $\beta = e\hbar/2mc$), r — расстояние между ядрами, а температура Кюри оказывается порядка 10^{-7} К. Именно с помощью метода адиабатического размагничивания ядерного «парамагнетика» (линия BC) и были получены предельные к настоящему времени температуры, измеряемые миллионными долями градуса (10^{-6} К). Расчет этого эффекта производится по схеме, аналогичной изображенной на рис. 82, только без процесса AB . ▷

Задача 27. В низкотемпературной области калорическое уравнение состояния подавляющего числа твердых тел ведет себя как

$$C_V = bv\theta^3 + \dots,$$

где b — константа, теоретическое значение которой (см. том 2, гл. 2) $b = 2\pi^2/5c^3\hbar^3$ (c — эффективная скорость распространения акустических колебаний в твердом теле) для нас сейчас не существенно. Показать, что разность теплоемкостей $c_p - c_v$, где c_p — экспериментально измеряемая теплоемкость твердого тела, имеет не гарантированный этой аппроксимацией порядок по температуре.

Решение. В соответствии с альтернативным вариантом постановки термодинамической задачи термодинамики (см. § 5, п. г)) имеем для внутренней энергии и энтропии

$$\varepsilon(\theta, v) = \int_0^\theta c_V(\theta', v) d\theta' + \varepsilon_0(v) = \frac{1}{4}bv\theta^4 + \dots + \varepsilon_0(v),$$

$$s(\theta, v) = \int_0^\theta \frac{c_V(\theta', v)}{\theta'} d\theta' = \frac{1}{3}bv\theta^3 + \dots,$$

откуда для удельной свободно энергии следует

$$f(\theta, v) = \varepsilon(\theta, v) - \theta s(\theta, v) = -\frac{1}{12}bv\theta^4 + \dots + \varepsilon_0(v).$$

С помощью известной формулы для разности теплоемкостей (см. § 4, п. 2) и учитывая, что $p(\theta, v) = -\frac{\partial f(\theta, v)}{\partial v}$, получаем

$$c_p - c_V = \frac{\theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)^2}{\left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta} = \frac{\theta \left(-\frac{\partial^2 f(\theta, v)}{\partial \theta \partial v} \right)^2}{\frac{\partial^2 f(\theta, v)}{\partial v^2}} = \frac{b^2}{9} \frac{\theta^7}{\frac{\partial \varepsilon_0(v)}{\partial v^2}} + \dots,$$

т. е. разность $c_p - c_V \sim \theta^7$ выходит за рамки исходного кубического приближения для c_V , и полученная ее величина в этом смысле представляет пример превышения точности рассмотрения (отброшенные в c_V члены выше θ^3 , естественно, сильнее, чем θ^7), а гарантированная в этом приближении теплоемкость c_p оказывается одинаковой с «теоретической» теплоемкостью c_V ,

6

$$c_p(\theta, v) = bv\theta^3 + \dots$$

▷

§ 6. Условия устойчивости равновесного состояния термодинамической системы

Задача 28. Полагая систему типа газа или магнетика изолированной, исследовать условия термодинамической устойчивости ее равновесных состояний.

Решение. Согласно изложенному в § 6 в адиабатически изолированной системе (термодинамическое состояние фиксируется параметрами \mathcal{E} , V , a , N) устойчивое равновесное состояние соответствует максимальному значению энтропии,

$$S_{\max} = S(\mathcal{E}, V, a, N).$$

Этот результат, являющийся следствием нулевой и второй части II начала термодинамики, приводит к постановке вариационной задачи

$$\delta S|_{\mathcal{E} V a N} = 0; \quad \delta^2 S|_{\mathcal{E} V a N} < 0,$$

определяющей само равновесное состояние системы и критерии его устойчивости.

Рассмотрим сначала систему типа газа. Полагая, что внутри зафиксированной адиабатическими стенками системы удельный объем (или обратная ему величина — плотность числа частиц) и температура могут принимать локальные значения $v(\vec{r})$ и $\theta(\vec{r})$, имеем

$$S = \int_{(V)} s(\theta(\vec{r}), v(\vec{r})) \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r} = \max, \quad \mathcal{E} = \int_{(V)} \varepsilon(\theta(\vec{r}), v(\vec{r})) \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r}, \quad N = \int_{(V)} \frac{1}{v(\vec{r})} d\vec{r},$$

где $\varepsilon(\theta, v)$ и $s(\theta, v)$ — локальные удельные значения внутренней энергии и энтропии, а $d\vec{r}/v(\vec{r})$ — число частиц в объеме $d\vec{r} = dx dy dz$. Эта задача на условный экстремум

с помощью процедуры Лагранжа сводится к эквивалентной задаче на безусловный экстремум для функционала

$$\tilde{S} = S + \lambda_1 \left(\int_{(V)} \varepsilon(\theta, v) \frac{1}{v} d\vec{r} - \mathcal{E} \right) + \lambda_2 \left(\int_{(V)} \frac{1}{v} d\vec{r} - N \right)$$

по отношению к вариациям $\theta(\vec{r})$, $v(\vec{r})$ и изменениям не зависящих от \vec{r} множителей Эйлера λ_1 и λ_2 .

Приравнявая нулю первую вариацию этого функционала

$$\delta \tilde{S} = \int_{(V)} d\vec{r} \frac{1}{v} \left\{ \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} + \lambda_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right) \delta \theta + \left(\frac{\partial s}{\partial v} + \lambda_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} - \frac{s}{v} - \lambda_1 \frac{\varepsilon}{v} - \lambda_2 \frac{1}{v} \right) \delta v \right\} = 0,$$

получаем, что равный нулю коэффициент при вариации $\delta \theta$

$$\frac{\partial s(\theta(\vec{r}), v(\vec{r}))}{\partial \theta(\vec{r})} + \lambda_1 \frac{\partial \varepsilon(\theta(\vec{r}), v(\vec{r}))}{\partial \theta(\vec{r})} = c_V(\theta(\vec{r}), v(\vec{r})) \left(\frac{1}{\theta(\vec{r})} + \lambda_1 \right) = 0$$

определяет всюду одинаковое значение температуры

$$\frac{1}{\theta(\vec{r})} = \frac{1}{\theta} = -\lambda_1 = \text{const.}$$

Приравнявая нулю коэффициент при δv и подставляя в него $\lambda_1 = -1/\theta$, получаем, учитывая, что $\partial s / \partial v = \partial p / \partial \theta$ и что $\partial \varepsilon / \partial v = \theta \partial p / \partial \theta - p$,

$$\frac{pv - \theta s + \varepsilon - \lambda_2}{\theta v^2} = \mu \frac{(\theta, v(\vec{r})) - \lambda_2}{\theta v^2(\vec{r})} = 0,$$

т. е. $\lambda_2 = \mu(\theta, v(\vec{r})) = \text{const}$, что определяет всюду в системе одинаковое значение равновесной плотности числа частиц $1/v(\vec{r}) = n(\vec{r}) = \text{const}$.

Для второй вариации, взятой при условии $\delta \tilde{S} = 0$ (т. е. выражение, стоящее в фигурных скобках под интегралом в $\delta \tilde{S}$ равно нулю) имеем

$$\begin{aligned} \delta^2 \tilde{S}|_{\delta \tilde{S}=0} &= \int_{(V)} d\vec{r} \delta \left(\frac{1}{v} \right) \cdot \{ \dots \} + \\ &+ \int_{(V)} d\vec{r} \frac{1}{v} \left[\left(\frac{\partial^2 s}{\partial \theta^2} + \lambda_1 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \theta^2} \right) \delta \theta^2 + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2} + \lambda_1 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2} + \frac{s + \lambda_1 \varepsilon + \lambda_2}{v^2} - \frac{1}{v} \frac{\partial s}{\partial v} - \frac{\lambda_1}{v} \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right) \delta v^2 + \right. \\ &\left. + \left(2 \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \theta \partial v} + \lambda_1 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \theta \partial v} \right) - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} + \lambda_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right) \right) \delta \theta \delta v \right]. \end{aligned}$$

Учитывая, что $\partial s / \partial \theta = c_V / \theta$, для коэффициента при $\delta \theta^2$ получаем, полагая $\lambda_1 = -1/\theta$, величину $-c_{VN} / \theta^2$. Исключая из коэффициента при δv^2 величину λ_2 и выражая производные $\partial s / \partial v$ и $\partial \varepsilon / \partial v$ как и раньше через уравнение состояния $p = p(\theta, v)$, получаем, что этот коэффициент равен $(\partial p / \partial v)_\theta / \theta$. Используя те же соотношения для производных энтропии и удельной внутренней энергии в коэффициенте при $\delta v \delta \theta$, убеждаемся, что он равен нулю. Таким образом, под интегралом в выражении для $\delta^2 \tilde{S}$ образуется диагональная квадратичная форма относительно вариаций $\delta \theta$ и δv ,

$$\delta^2 \tilde{S}|_{\delta \tilde{S}=0} = \int_{(V)} d\vec{r} \frac{1}{v} \left[-\frac{c_{VN}}{\theta^2} \delta \theta^2 - \frac{1}{\theta} \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta \delta v^2 \right].$$

Термодинамическая устойчивость равновесного состояния, определяемого условием $\delta \tilde{S}|_{\varepsilon VN} = 0$, реализуется в случае $\delta^2 \tilde{S} < 0$, что соответствует полученным нами в § 6 условиям

$$c_{VN} > 0 \quad \text{и} \quad \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta > 0.$$

Равновесное значение удельного объема определяются из условия $\partial \tilde{S} / \partial \lambda_2 = 0$, что сразу дает $v = V/N$, а равновесное значение удельной внутренней энергии — из условия $\partial \tilde{S} / \partial \lambda_1 = 0$, что при условии независимости величин θ и v от \vec{r} дает $\epsilon = \mathcal{E}/N$.

Переходя к вопросу об условиях устойчивости магнетика, заметим, что мы могли бы формально произвести замену $v \rightarrow a = -B/4\pi$, $p \rightarrow A = H$ и просто переписать в других буквенных обозначениях полученные выше условия устойчивости системы типа газа или жидкости. Однако эта задача имеет определенную специфику, в связи с чем мы остановимся на ней как на отдельной проблеме.

Во-первых, как это было указано в задачах 10–12, термодинамика магнетика (и диэлектрика тоже) строится по отношению к единице его объема (т. е. 1 см^3). В связи с этим фигурирующие в рассмотрении величины — это не удельные в расчете на одну частицу, а плотности (т. е. в расчете на 1 см^3) энергии, энтропии и т. д., которые мы во всех предыдущих задачах обозначали большими буквами \mathcal{E} , S и т. д. Понятно поэтому, что плотность числа частиц $n = 1/v$ в вариационной задаче для магнетика уже не фигурирует (для твердого магнетика она вообще может считаться фиксированной).

Во-вторых, в соответствии с предложенными в задаче 10 вариантами (и их физическим смыслом) выражений для δW , \mathcal{E} и т. д. и указаниями, сделанными в § 6, при исследовании условий устойчивости термодинамической системы мы должны рассматривать ее целиком, не исключая из нее каких-либо энергетических частей. Это определяет единственно разумный вариант выбора $a = B/4\pi$, $A = -H$, δW_B , \mathcal{E}_B и т. д. (индекс B в дальнейшем писать не будем, а множитель $1/4\pi$ в выражении для a временно опустим, чтобы не мешал, обещая сделать в окончательных формулах обратную замену $B \rightarrow B/4\pi$).

В-третьих, в качестве вариационных параметров, которые могут принимать неравновесные значения, целесообразно использовать как и в газовой задаче температуру $\theta(\vec{r})$ и локальное значение индукции $B(\vec{r})$, определяемой локальным значением магнитной проницаемости $\mu(\vec{r}) = B(\vec{r})/H$.

Таким образом, мы приходим в итоге к вариационной задаче с двумя условиями,

$$S = \int_{(V)} S(\theta(\vec{r}), B(\vec{r})) d\vec{r} = \max, \quad \mathcal{E} = \int_{(V)} \mathcal{E}(\theta(\vec{r}), B(\vec{r})) d\vec{r}, \quad B = \frac{1}{V} \int_{(V)} B(\vec{r}) d\vec{r}$$

Варируя расширенный функционал

$$\tilde{S} = \int_{(V)} S(\theta, B) d\vec{r} + \lambda_1 \left(\int_{(V)} \mathcal{E}(\theta, B) d\vec{r} - \mathcal{E} \right) + \lambda_2 \left(\frac{1}{V} \int_{(V)} B d\vec{r} - B \right) = \max$$

по величинам $\theta(\vec{r})$ и $B(\vec{r})$, имеем

$$\delta \tilde{S} = \int_{(V)} d\vec{r} \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} + \lambda_1 \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right) \delta \theta + \left(\frac{\partial S}{\partial B} + \lambda_1 \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial B} + \lambda_2 \right) \delta B \right\}.$$

Условие равновесия системы $\delta \tilde{S} = 0$ определяет смысл множителей Эйлера: приравнявая нулю коэффициенты при $\delta \theta$, получаем

$$\frac{\partial S(\theta, B)}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta} C_B = -\lambda_1 \frac{\partial \mathcal{E}(\theta, B)}{\partial \theta}, \quad \text{т. е.} \quad \lambda_1 = -\frac{1}{\theta} = \text{const},$$

приравнявая нулю коэффициент при δB и учитывая то, что

$$\frac{\partial S(\theta, B)}{\partial \theta} = \frac{\partial A}{\partial \theta} = \left(\frac{\partial H}{\partial B} \right)_\theta; \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a} = \theta \left(\frac{\partial A}{\partial \theta} \right)_a, \quad -A = H - \theta \left(\frac{\partial H}{\partial \theta} \right)_B,$$

получаем, что

$$\lambda_2 = -\lambda_1 H = -\frac{H}{\theta} = \text{const}.$$

Вторая вариация функционала \tilde{S} , взятая при условии $\delta \tilde{S} = 0$, будет иметь вид

$$\delta^2 \tilde{S}|_{\delta \tilde{S}=0} = \int_{(V)} d\vec{r} \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \theta^2} + \lambda_1 \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \theta^2} \right) \delta \theta^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial B^2} + \lambda_1 \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial B^2} \right) \delta B^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \theta \partial B} + \lambda_1 \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \theta \partial B} \right) \delta \theta \delta B \right].$$

Используя приведенные выше выражения для производных S и δ по A и θ , убеждаемся, что коэффициент при $\delta\theta\delta B$ в случае $\delta\tilde{S} = 0$ (т. е. $\lambda_1 = -1/\theta = \text{const}$) равен нулю, а само выражение для $\delta^2\tilde{S}|_{\delta\tilde{S}=0}$, которое обязано быть меньше нуля, приобретает вид интеграла от диагональной квадратичной формы относительно вариаций $\delta\theta$ и δB ,

$$\delta^2\tilde{S}|_{\delta\tilde{S}=0} = \int_{(V)} d\tilde{r} \left[-\frac{1}{\theta^2} C_B \delta\theta^2 - \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial H}{\partial B} \right)_\theta \delta B^2 \right] < 0.$$

Дорабатывая полученное выше условие устойчивости магнетика

$$C_B > 0, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial B} \right)_\theta > 0$$

так, как это было сделано в п. а) § 6, т. е. выражая их через уравнение состояния $M = M(\theta, H)$, получаем из второго — условие, ограничивающее величину изотермической восприимчивости,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_\theta + \frac{1}{4\pi} = \chi + \frac{1}{4\pi} > 0,$$

а из первого — условие на калорическое уравнение состояния

$$C_B = C_H - \frac{\theta \left(\frac{\partial M}{\partial \theta} \right)_H^2}{\frac{1}{4\pi} + \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_\theta} = C_M + \frac{\theta \left(\frac{\partial M}{\partial \theta} \right)^2}{\left(1 + 4\pi \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_\theta \right) \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_\theta} > 0.$$

Отмечая очевидное неравенство

$$C_H > C_B > C_M,$$

заметим, что в то время, как вопрос о знаке теплоемкости C_M диамагнетика, для которого $-\frac{1}{4\pi} < \chi < 0$, не возникает — всегда $C_M > 0$, для парамагнетика, как мы уже отмечали в конце пункта а) § 6, он нуждается в дополнительной договоренности, основанной на физическом анализе магнитной системы, выходящем за рамки формальной термодинамики. Этот анализ приводит к выводу, что нормальным парамагнетиком следует считать систему с положительной величиной теплоемкости C_M . \triangleright

§ 7. Циклы тепловых установок

Задача 29. Рассчитать коэффициент полезного действия η совершаемого идеальным газом ($pV = \theta$, $c_V = \text{const}$) цикла, индикаторная диаграмма которого (в p — v -координатах) приведена на рис. 83. Рассмотреть частные случаи, когда этот модельный цикл соответствует работе четырехтактного двигателя внутреннего сгорания, дизеля, газотурбинных установок с разными вариантами сгорания топлива.

Решение. Для фиксации параметров изображенного на рис. 83 цикла введем обычно используемые в технике относительные величины:

$$\epsilon = \frac{v_1}{v_2} \quad \text{— степень адиабатического сжатия};$$

$$\beta = \frac{p_2}{p_1} = \epsilon^\gamma \quad \text{— степень адиабатического повышения давления (используется иногда вместо } \epsilon \text{)};$$

$$\lambda = \frac{p_3}{p_2} \quad \text{— степень повышения давления};$$

$$\rho = \frac{v_4}{v_3} \quad \text{— степень предварительного расширения};$$

$$\tilde{\epsilon} = \frac{v_5}{v_4} \quad \text{— степень адиабатического расширения}.$$

На участке 2–3–4 система получает от внешнего источника тепло в количестве (учли, что $c_p = c_v + 1$)

$$q_1 = c_v(\theta_3 - \theta_2) + c_p(\theta_4 - \theta_3) = c_v(\theta_4 - \theta_2) + \theta_4 - \theta_3,$$

на участке 5–6–1 — отдает количество тепла

$$q_2 = c_v(\theta_5 - \theta_6) + c_p(\theta_6 - \theta_1) = c_v(\theta_5 - \theta_1) + \theta_6 - \theta_1.$$

Рассчитаем теперь, начиная с точки 1, параметры газа во всех последующих поворотных точках. После адиабатического сжатия 1→2 имеем

$$\theta_2 = \theta_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma-1} = \theta_1 \epsilon^{\gamma-1}, \quad v_2 = \frac{v_1}{\epsilon}, \quad p_2 = p_1 \epsilon^{\gamma}.$$

После изохорического перехода 2→3

$$\theta_3 = \theta_2 \lambda = \theta_1 \lambda \epsilon^{\gamma-1}, \quad v_3 = v_2 = \frac{v_1}{\epsilon}, \quad p_3 = p_2 \lambda = p_1 \lambda \epsilon^{\gamma}.$$

После изобарического расширения 3→4

$$\theta_4 = \theta_3 \rho = \theta_1 \lambda \rho \epsilon^{\gamma-1}, \quad v_4 = v_3 \rho = \frac{v_1 \rho}{\epsilon}, \quad p_4 = p_3 = p_1 \lambda \epsilon^{\gamma}.$$

После адиабатического расширения 4→5

$$\theta_5 = \theta_4 \left(\frac{v_4}{v_5} \right)^{\gamma-1} = \theta_1 \lambda \rho \left(\frac{\epsilon}{\tilde{\epsilon}} \right)^{\gamma-1}, \quad v_5 = v_4 \tilde{\epsilon} = v_1 \rho \frac{\tilde{\epsilon}}{\epsilon}, \quad p_5 = p_4 \tilde{\epsilon}^{-\gamma} = p_1 \lambda \left(\frac{\epsilon}{\tilde{\epsilon}} \right)^{\gamma}.$$

Наконец,

$$\theta_6 = \theta_1 \frac{v_6}{v_1} = \theta_1 \rho \frac{\tilde{\epsilon}}{\epsilon}, \quad v_6 = v_5 = v_1 \rho \frac{\tilde{\epsilon}}{\epsilon}, \quad p_6 = p_1.$$

Замечая, что

$$\begin{aligned} \theta_4 - \theta_3 &= \theta_1 \lambda \epsilon^{\gamma-1} (\rho - 1), & \theta_4 - \theta_2 &= \theta_1 \epsilon^{\gamma-1} (\lambda \rho - 1), \\ \theta_6 - \theta_1 &= \theta_1 \left(\rho \frac{\tilde{\epsilon}}{\epsilon} - 1 \right), & \theta_5 - \theta_1 &= \theta_1 \left[\lambda \rho \left(\frac{\epsilon}{\tilde{\epsilon}} \right)^{\gamma-1} - 1 \right], \end{aligned}$$

получим для КПД цикла

$$\eta = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{c_v [\lambda \rho (\epsilon/\tilde{\epsilon})^{\gamma-1} - 1] + (\rho (\tilde{\epsilon}/\epsilon) - 1)}{c_v \epsilon^{\gamma-1} (\lambda \rho - 1) + \lambda \epsilon^{\gamma-1} (\rho - 1)}$$

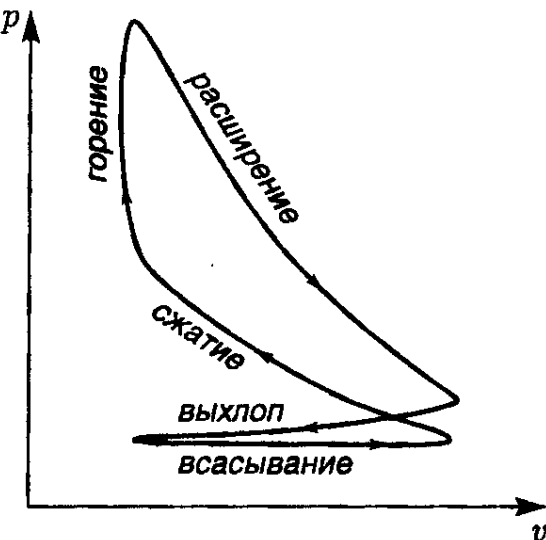


Рис. 84. Индикаторная диаграмма четырехтактного двигателя внутреннего сгорания

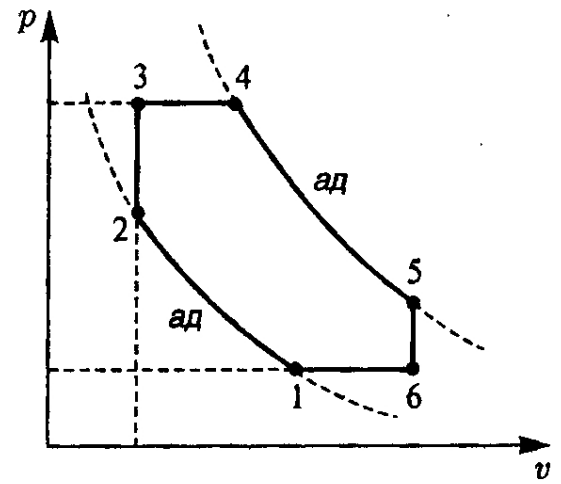


Рис. 83. Модельный цикл, рассматриваемый в задаче 29

Циклы реальных тепловых двигателей, конечно, много сложнее рассмотренного выше. К примеру на рис. 84 представлена индикаторная диаграмма четырехтактного двигателя. И дело не только в различии геометрического рисунка, т. е. в том, что в реальных условиях нет идеальных адиабат, изобар, изохор, точек поворота и т. д. Во многих случаях (поршневые двигатели, газовые турбины, паровые машины и т. д.) рабочее тело после участия только в одном цикле выбрасывается в окружающую среду, а вместо него забирается новая порция рабочей смеси, пара и т. п., и процесс начинается снова (так что о замкнутых термодинамических и, конечно, квазистатических циклах, совершаемых одним рабочим телом, говорить уже не приходится). Приведем несколько наиболее распространенных частных случаев цикла, изображенного на рис. 83, которые аппроксимируют циклы зависимостей давления от объема (так называемых индикаторных $p-v$ -диаграмм) в реальных двигательных установках (рис. 85).

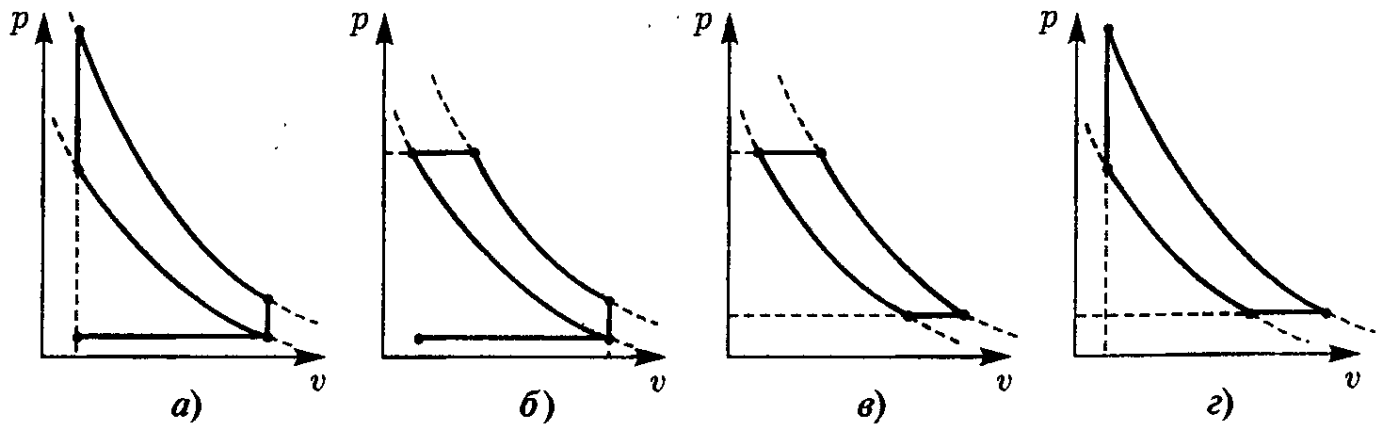


Рис. 85. Модельные циклы двигателей с адиабатическим сжатием и расширением рабочей смеси: а) цикл двигателя внутреннего сгорания с подводом тепла при $v = \text{const}$; б) с подводом тепла при $p = \text{const}$; в) цикл газотурбинной установки со сгоранием топлива при $p = \text{const}$; г) со сгоранием топлива при $v = \text{const}$

Случай (а) — цикл Отто (N. A. Otto, 1876). Полагая $\rho = 1$, $\rho\tilde{\epsilon}/\epsilon = 1$ или $\tilde{\epsilon} = \epsilon$, имеем для КПД

$$\eta = 1 - \frac{1}{\epsilon^{\gamma-1}}.$$

Случай (б) — цикл Дизеля (R. Diesel, 1897). Полагая $\lambda = 1$ и $\rho\tilde{\epsilon}/\epsilon = 1$, получаем

$$\eta = 1 - \frac{\rho^{\gamma} - 1}{\gamma \epsilon^{\gamma-1} (\rho - 1)}.$$

Приблизительно по этим двум циклам работает большинство четырехтактных двигателей внутреннего сгорания.

Случай (в) — цикл газовой турбины со сгоранием топлива при $p = \text{const}$ (такой же цикл у прямоточного воздушно-реактивного двигателя и у турбореактивного двигателя) — соответствует выбору $\lambda = 1$ и $\tilde{\epsilon} = \epsilon$. Из общей формулы получим

$$\eta = 1 - \frac{1}{\epsilon^{\gamma-1}} = 1 - \left(\frac{1}{\beta}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

Случай (г) — цикл газотурбинной установки со сгоранием топлива при $v = \text{const}$ (а также пульсирующего воздушно-реактивного двигателя) — соответствует $\rho = 1$ и $\lambda = (\tilde{\epsilon}/\epsilon)^{\gamma}$. При подстановке этих значений в общую формулу получим

$$\eta = 1 - \frac{\gamma(\lambda^{1/\gamma} - 1)}{\lambda - 1} \left(\frac{1}{\beta}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

Сравнение величин этих КПД друг с другом и с КПД цикла Карно, работающего между максимальной температурой θ_4 и минимальной θ_1 :

$$\eta_c = 1 - \frac{\theta_1}{\theta_4} = 1 - \frac{1}{\lambda \rho \epsilon^{\gamma-1}},$$

предоставляется читателю. ▷

Задача 30. Рассчитать КПД паросиловой установки, работающей по циклу, изображенному на рис. 86, без перегрева пара (1–2–3–4–5–1). Воду считать несжимаемой жидкостью, а ее удельный объем — значительно меньшим удельного объема водяного пара.

Решение. В отличие от циклов, рассмотренных в предыдущей задаче, где рабочим телом являлся газ (даже идеальный), в данном случае рабочим телом является двухфазная система вода—пар. Изображенный на рис. 86 цикл Ренкина (W. Rankine, 1854) состоит из двух изобар p_1 и p_2 , которые на двухфазных участках 5–1 и 2–3 совпадают с изотермами θ_1 и θ_2 , и двух адиабат 1–2 и 3–4. В силу принятого в условии предположения о несжимаемости воды адиабата 3–4 вертикальна и совпадает с изотермой воды θ_2 . Рассмотрим работу установки без перегрева пара (см. рис. 86). Вода из состояния 4 нагревается до температуры θ_1 (температура

кипения при давлении p_1) вдоль 4–5, затем полностью испаряется 5–1 (этот процесс может происходить и в паровом котле, и в трубах ядерного реактора АЭС, и т. п.), поступает в цилиндр паровой машины или через соответствующие сопла на лопатки паровой турбины, где, адиабатически расширяясь 1–2, совершает полезную работу и попадает в холодильник θ_2 , в котором полностью конденсируется в воду 2–3 (если пар был перегрет до состояния 1' или 1'', то его путь по изотерме θ_2 — это 2''–2'–3), которая в свою очередь подается насосом в нагреватель θ_1 (путь 3–4 вдоль изохоры $v_*(\theta_2)$).

Количество тепла Q_1 , полученное от нагревателя, подсчитывается просто:

$$Q_1 = Q_{45} + Q_{51} = c_{ж}(\theta_1 - \theta_2) + q_1,$$

где $q_1 = q_1(\theta_1)$ — скрытая теплота парообразования при температуре θ_1 . Чтобы попасть из точки 1 в точку 2, надо определить адиабату внутри двухфазной области (на рисунке она окрашена в серый цвет). Параметрами термодинамического состояния в этой области является температура θ (или давление насыщенного пара $p(\theta)$) — горизонтальный отрезок изотермы, и точка на ней, определяющая относительную концентрацию ξ пара в смеси Ж + П (или коэффициент сухости см. более подробно задачу 52);

$$0 \leq \xi \leq 1, \quad \xi_{ж} = 0, \quad \xi_{п} = 1.$$

Рис. 86. Цикл паросиловой установки (цикл Ренкина) без перегрева пара (заштрихован горизонтальными линиями) и с его перегревом (точки 1', 2' и 1'', 2'')

Для удельной энтропии смеси воды и насыщенного пара можно написать

$$s(\theta, \xi) = (1 - \xi)s_{ж}(\theta) + \xi s_{п}(\theta) = s_{ж}(\theta) + \xi(s_{п} - s_{ж}) = s_{ж} + \xi \frac{q(\theta)}{\theta},$$

где $s_{ж}$ и $s_{п}$ — удельные энтропии чистой воды и чистого насыщенного пара. Так как жидкость считается несжимаемой, то

$$\delta Q_{ж} = c_{ж} d\theta = \theta ds_{ж},$$

и в случае $c_{ж} \cong \text{const}$

$$s_{ж} \cong c_{ж} \ln \theta + s_0,$$

поэтому

$$s(\theta, \xi) \cong c_{ж} \ln \theta + \xi \frac{q(\theta)}{\theta} + s_0.$$

Адиабатический переход 1–2 можно теперь записать как

$$s(\theta_1, 1) - s(\theta_2, \xi_2) = c_{ж} \ln \frac{\theta_1}{\theta_2} + \frac{q_1}{\theta_1} - \xi_2 \frac{q_2}{\theta_2} = 0.$$

Заметим, что отведенное во время процесса полной конденсации 2–3 тепло $Q_2 = \xi_2 q(\theta_2) = \xi_2 q_2$ равно

$$Q_2 = q_1 \frac{\theta_2}{\theta_1} + \theta_2 c_{ж} \ln \left(1 + \frac{\Delta\theta}{\theta_2} \right), \quad \Delta\theta = \theta_1 - \theta_2,$$

поэтому для КПД рассматриваемого цикла получаем

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{q_1 \frac{\Delta\theta}{\theta_1} + c_{ж} \Delta\theta - c_{ж} \theta_2 \ln \left(1 + \frac{\Delta\theta}{\theta_2} \right)}{q_1 + c_{ж} \Delta\theta}.$$

В случае $\Delta\theta \ll \theta_1 = \theta$ отсюда после разложения в ряд логарифма следует простая формула

$$\eta = \frac{\Delta\theta}{\theta_1} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{c_{ж} \theta_1}{q_1} \frac{\Delta\theta}{\theta_1} + \dots \right) / \left(1 + \frac{c_{ж} \theta_1}{q_1} \frac{\Delta\theta}{\theta_1} \right) \cong \frac{\Delta\theta}{\theta_1} \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \frac{c_{ж} \theta_1}{q_1} \frac{\Delta\theta}{\theta_1}} = \frac{\eta_c}{1 + \frac{\eta_c}{Cl_1}}.$$

Величина $\Delta\theta/\theta_1 = \eta_c$ представляет собой КПД цикла Карно, а комбинацию $2q_1/c_{ж}\theta_1 = Cl(\theta_1) = Cl_1$ называют иногда числом Клаузиуса.

Расчет КПД цикла Ренкина с выходом в область перегретого пара (точки 1', 1'' и т. д.) несложно выполнить, полагая сухой пар идеальным газом. При проведении технических

расчетов паросиловых установок обычно используют готовые таблицы или диаграммы, составленные для основных характеристик водяного пара и воды. ▸

Задача 31. Определить удельную холодопроизводительность компрессионной холодильной установки, работающей на испарении фреона, если температура внутри камеры θ_2 и температура окружающей среды θ_1 заданы.

Решение. Если идеальную тепловую машину (т. е. такую, каждая часть цикла которой представляет собой обратимый квазистатический процесс) заставить работать в обратном направлении, то за счет совершаемой над ней работы ΔW она будет отбирать некоторое количество тепла Q_2 от холодильника θ_2 и передавать тепло $Q_1 = Q_2 + \Delta W$ нагревателю θ_1 . Такое устройство называют тепловым насосом. Эффективность работы теплового насоса характеризуют величиной коэффициента преобразования

$$\xi = \frac{Q_2}{\Delta W}.$$

Учитывая, что КПД обращенной тепловой машины равнялся $\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = \Delta W/Q_1$, получим

$$\xi = \frac{1 - \eta}{\eta} = \frac{1}{\eta} - 1,$$

т. е. чем меньше КПД прямого цикла, тем эффективнее работа обращенного цикла в качестве теплового насоса.

Холодильник представляет собой тепловой насос, который отбирает тепло Q_2 от холодильной камеры, а отдает Q_1 окружающей среде. В установках типа домашнего холодильника в качестве рабочего тела используется двухфазная система, имеющая подходящие значения температуры кипения и давления насыщенного пара (очень удобными для этих целей оказались фторхлорпроизводные углеводородов, называемые фреонами). Цикл простейшей установки подобного типа представлен на рис. 87. Находящаяся при температуре θ_1 жидкость, пройдя через расширитель (адиабатическое расширение), попадает в испарительную камеру, где, испаряясь при температуре θ_2 , отбирает от нее некоторое количество тепла Q_2 . Затем компрессор (адиабатическое сжатие) подает оставшуюся смесь фаз в конденсатор, имеющий температуру окружающей среды θ_1 , в котором, отдавая среде тепло Q_1 , рабочая смесь становится вновь полностью однофазной (жидкой). Это не обратимый цикл Ренкина (см. рис. 86). Участок 5—4—3 проходить незачем: сразу из состояния 5 начинается спуск по адиабате до двухфазной изотермы θ_2 . Это обращенный цикл Карно: две адиабаты замыкают изотермы θ_1 и θ_2 , а так как КПД этого цикла равен

$$\eta = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1}$$

вне зависимости от природы рабочего тела, то для холодопроизводства рассматриваемой установки получаем

$$\xi = \frac{Q_2}{\Delta W} = \frac{\theta_2}{\theta_1 - \theta_2}.$$

Тепловой насос может быть использован и в качестве отопителя. Тогда θ_2 — это температура окружающей среды, θ_1 — температура отапливаемого объекта (как и раньше у нас $\theta_1 > \theta_2$). Коэффициент теплопроизводства насоса в этом случае будет определяться выражением

$$\xi = \frac{Q_1}{\Delta W} = \frac{1}{\eta}.$$

Так как $\eta < 1$, то такой отопитель может быть (в случаях небольшой величины η) значительно эффективнее нагревателя, в котором $\Delta W = Q_1$ (типа электрического камина). ▸

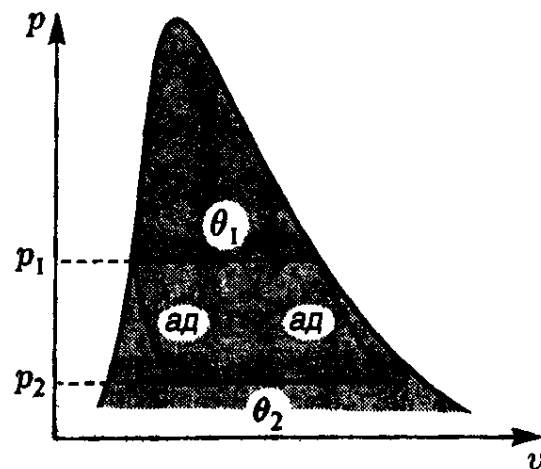


Рис. 87. Цикл холодильной установки, работающей на двухфазной системе

Наконец, чтобы закончить параграф о простейших тепловых машинах, остановимся вкратце на тепловых трансформаторах (повышающих или понижающих), представляющих собой соединения теплового насоса с тепловым двигателем. Рассмотрим для простоты случай повышающего теплотрансформатора, когда и насос и двигатель работают по циклу Карно (рис. 88). Нагревателем для двигателя служит термостат θ_2 , а холодильником — окружающая среда θ_3 . С помощью теплового насоса (H), который приводится в действие двигателем (D), тепло Q_1 переводится в термостат θ_1 ($\theta_1 > \theta_2$). Коэффициентом преобразования теплового трансформатора называют отношение

$$\psi = \frac{Q_1}{Q_2},$$

где $Q_2 = Q_2^{(H)} + Q_2^{(D)}$ — полное количество тепла, взятого у нагревателя θ_2 . Расчет этого коэффициента в случае, изображенном на рис. 88 в виде θ — S -диаграммы (D) и (H) — циклы Карно), достаточно прост. Имеем, учитывая величины КПД обоих циклов:

$$\begin{cases} \Delta W^{(H)} = Q_1 - Q_2^{(H)} = Q_1 \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1}, \\ \Delta W^{(D)} = Q_2^{(D)} - Q_3 = Q_2^{(D)} \frac{\theta_2 - \theta_3}{\theta_2}, \\ \Delta W^{(H)} = \Delta W^{(D)}, \end{cases}$$

откуда следует, что коэффициент преобразования

$$\psi = \frac{\theta_1}{\theta_2} \frac{\theta_2 - \theta_3}{\theta_1 - \theta_3} = \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_2}\right) / \left(1 - \frac{\theta_3}{\theta_1}\right)$$

(так как $\theta_1 > \theta_2$, то $\psi < 1$).

§ 8. Стационарное течение идеального газа

Задача 32. Записать в терминах удельных величин закон сохранения энергии (I начало термодинамики) для стационарного течения идеального газа по каналу произвольного сечения. Внешнее поле считать однородным.

Решение. Система задана с помощью простейших уравнений состояния

$$pv = \theta, \quad c_V = \text{const.}$$

Приведем еще несколько соотношений, характеризующих идеальный газ. Так как для него (см. задачу 15) $c_p = c_V + 1$, то, обозначая, как и раньше, $c_p/c_V = \gamma$, имеем

$$c_V = \frac{1}{\gamma - 1}, \quad c_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1}.$$

Удельная внутренняя энергия идеального газа и его удельная энтальпия (см. § 5) равны

$$\varepsilon = c_V \theta + \varepsilon_0, \quad h = \varepsilon + pv = (c_V + 1)\theta + \varepsilon_0 = c_p \theta + \varepsilon_0.$$

Рассмотрим стационарное течение идеального газа по каналу (рис. 89). Сохранение числа частиц газа означает, что поток числа частиц в каждом сечении трубки постоянен:

$$j = S n w = \frac{S w}{v} = \text{const}$$

(S — площадь сечения трубки, $n = 1/v$ — плотность числа частиц газа, w — его гидродинамическая скорость). За время Δt через любое сечение трубки проходит $\Delta N = j\Delta t$ частиц. Имеем для изменения их кинетической энергии, связанной с движением газа по трубке,

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{кин}} = \left(\frac{m}{2} w_2^2 - \frac{m}{2} w_1^2 \right) j \Delta t = \frac{m}{2} \Delta w^2 j \Delta t,$$

для изменения их потенциальной энергии в поле силы тяжести

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{пот}} = mg(z_2 - z_1) j \Delta t = mg \Delta z j \Delta t,$$

их термодинамической (внутренней) энергии

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{ТД}} = c_V(\theta_2 - \theta_1) j \Delta t = c_V \Delta \theta j \Delta t,$$

наконец, для работы внешних сил над газом за этот же промежуток времени, заставляющих его двигаться по трубке тока,

$$\Delta W_{\text{внешн}} = p_1 S_1 w_1 \Delta t - p_2 S_2 w_2 \Delta t = -\Delta(pv) j \Delta t.$$

Подводя баланс этих величин, получаем в соответствии с законом сохранения энергии для подведенного за время Δt количества тепла в расчете на частицу газа величину

$$\Delta q = c_V \Delta \theta + \Delta(pv) + \frac{m}{2} \Delta w^2 + mg \Delta z = \Delta \left(h + \frac{m}{2} w^2 + mgz \right).$$

Разделив обе части на Δt , из этого соотношения можно получить связь секундных изменений подводимого тепла q , температуры $\theta = (h - \varepsilon_0)/c_p$, гидродинамической скорости w и высоты z . \triangleright

Задача 33. Для случая адиабатического стационарного течения идеального газа по каналу, когда $\delta q = 0$:

- вывести уравнение Бернулли;
- связать параметры критического течения газа с параметрами заторможенного газа (для простоты считать $\Delta z = 0$).

Решение. Положим $\Delta q = 0$. Введя массовую плотность $\rho = mn = m/v$ и записав удельную энтальпию h в виде

$$h = c_p \theta = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \theta = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{p}{\rho},$$

получим, разделив на m , в соответствии с результатом предыдущей задачи

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{p}{\rho} + \frac{w^2}{2} + gz = \text{const.}$$

Это и есть уравнение Бернулли (D. Bernoulli, 1738) для идеального газа (для идеальной несжимаемой жидкости коэффициент перед p/ρ равен единице).

Отсчитывая энтальпию от уровня ε_0 , можем выразить константу, стоящую в правой части этого уравнения, через температуру заторможенного газа (член mgz в соответствии с условием опускаем):

$$h + \frac{m}{2} w^2 = h_0 = c_p \theta_0 = \text{const.}$$

Эту же величину можно связать и с максимальной скоростью, до которой может быть разогнан рассматриваемый газ, условно соответствующей случаю $\theta = 0$:

$$w_{\text{max}}^2 = \frac{2}{m} h_0 = \frac{2}{m} c_p \theta_0.$$

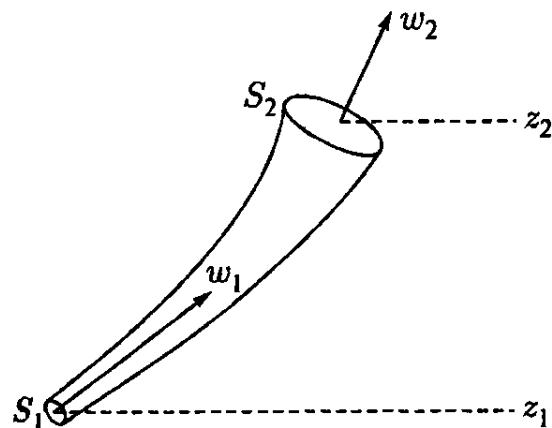


Рис. 89. Схема движения газа по каналу переменного сечения

В газодинамических задачах температуру θ обычно выражают через скорость звука. Согласно задаче 7

$$c^2 = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_\theta = \gamma \frac{\theta}{m},$$

и мы получаем для максимальной скорости потока

$$w_{\max}^2 = \frac{2}{\gamma - 1} \gamma \frac{\theta_0}{m} = \frac{2}{\gamma - 1} c_0^2,$$

где c_0 — скорость звука в заторможенном газе. Для скорости потока w в тех же задачах обычно используют относительные единицы. В наиболее распространенном варианте величину w измеряют в масштабе скорости звука в единицах числа Маха (Е. Mach, 1880-е годы)

$$M = \frac{w}{c}, \quad M^2 = \frac{w^2}{c^2} = w^2 \frac{m}{\gamma \theta}.$$

Течение газа при $M = 1$ (т. е. со скоростью $w = c$) называют критическим. Параметры критического течения определяются из соотношения

$$h_{\text{кр}} + \frac{mc^2}{2} = c_p \theta_{\text{кр}} + \frac{m}{2} \gamma \frac{\theta_{\text{кр}}}{m} = c_p \theta_0.$$

Получаем для них (использованы уравнения адиабаты идеального газа $pv^\gamma = \text{const}$, $\theta v^{\gamma-1} = \text{const}$, $p\theta^{\gamma/(1-\gamma)} = \text{const}$)

$$\frac{\theta_{\text{кр}}}{\theta_0} = \frac{2}{\gamma + 1}, \quad \frac{p_{\text{кр}}}{p_0} = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\gamma/(\gamma-1)}, \quad \frac{\rho_{\text{кр}}}{\rho_0} = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{1/(\gamma-1)}.$$

В ряде задач скорость w удобнее измерять в масштабе критической скорости звука $c_{\text{кр}}$, где

$$c_{\text{кр}}^2 = \gamma \frac{\theta_{\text{кр}}}{m} = c_0^2 \frac{2}{\gamma + 1} = \frac{2\gamma}{\gamma + 1} \frac{\theta_0}{m},$$

с помощью так называемого коэффициента скорости

$$\lambda = \frac{w}{c_{\text{кр}}}.$$

Нетрудно связать величину λ с числом Маха (рис. 90):

$$\lambda^2 = \frac{\left(\frac{\gamma+1}{2} M^2 \right)}{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)}, \quad \text{или} \quad M^2 = \frac{\left(\frac{2}{\gamma+1} \lambda^2 \right)}{\left(1 - \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \lambda^2 \right)}.$$

Число M ($0 < M < \infty$) используется чаще в случаях, когда тело движется в атмосфере (всюду одна и та же температура и величина c), число λ ($0 < \lambda < \sqrt{(\gamma+1)/(\gamma-1)}$) — при рассмотрении течений газа в трубках и т. д.

Запишем, наконец, как меняются термодинамические параметры газа в зависимости от скорости его течения по каналу. Из основного уравнения для адиабатического течения газа имеем, подставляя $h = c_p \theta$, для температуры

$$\frac{\theta_0}{\theta} = 1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \quad \text{или} \quad \frac{\theta}{\theta_0} = 1 - \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \lambda^2,$$

для давления

$$\frac{p_0}{p} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{\gamma/(\gamma-1)} \quad \text{или} \quad \frac{p}{p_0} = \left(1 - \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \lambda^2 \right)^{\gamma/(\gamma-1)}$$

и для плотности

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \frac{n_0}{n} = \frac{v}{v_0} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{1/(\gamma-1)} \quad \text{или} \quad \frac{\rho}{\rho_0} = \left(1 - \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \lambda^2 \right)^{1/(\gamma-1)},$$

где θ_0 , p_0 и $\rho_0 = mn_0 = m/v_0$ — параметры заторможенного газа. Эти соотношения совместно с уравнением постоянства потока $\rho w S = \text{const}$ и заданной формой трубки (т. е. $S = S(x)$) позволяют рассчитать параметры газа в любом из сечений трубки. \triangleright

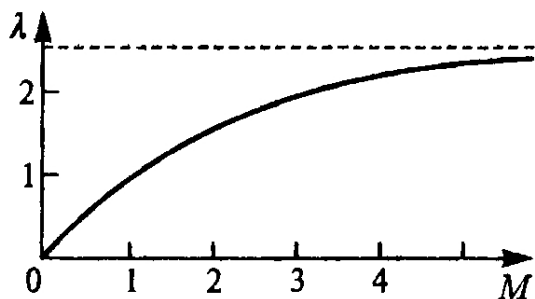


Рис. 90. Связь коэффициента скорости λ с числом Маха M для случая $\gamma = 7/5$ (двухатомный идеальный газ); пунктиром обозначена максимальная величина

$$\lambda_{\max} = \sqrt{(\gamma + 1)/(\gamma - 1)} \cong 2,45$$

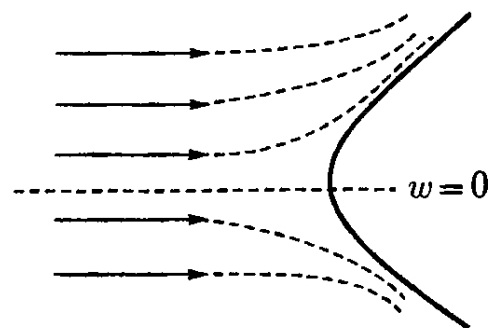


Рис. 91. Обтекание кромки движущегося в воздухе предмета

Задача 34. Определить скорость самолета, если температура кромки его крыла в два раза выше температуры окружающего воздуха.

Решение. Полагая $\theta_0/\theta = 2$ и считая для двухатомного газа $\gamma = 7/5$, получаем

$$2 = 1 + \frac{M^2}{5},$$

откуда

$$M = \frac{w}{c} = \sqrt{5} \cong 2,236.$$

Вариант той же задачи: определить скорость падения метеорита (ракеты), при которой он еще не плавится. Полагая $\theta_0 = \theta_{\text{пл}}$, получаем в соответствии с результатами предыдущей задачи

$$w^2 = \frac{1}{m} \frac{2\gamma}{\gamma - 1} (\theta_{\text{пл}} - \theta) \cong \frac{N_0}{29} \cdot 7kT_{\text{пл}} \approx 4R_0T_{\text{пл}},$$

где $R_0 = kN_0$ — универсальная газовая постоянная. ▷

Задача 35. Определить изменение скорости адиабатического течения идеального газа по каналу переменного сечения. Исследовать возможность перехода этого течения из дозвукового в сверхзвуковое.

Решение. Так как для адиабатического изменения состояния перетекающего газа

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_s = -\gamma \frac{p}{v} = -\frac{m}{v^2} \gamma \frac{\theta}{m} = -\frac{mc^2}{v^2},$$

то изменение его энтальпии в случае $ds = 0$ можно представить в виде

$$(dh)_s = (\theta ds + v dp)_s = (v dp)_s = -mc^2 \frac{dv}{v}.$$

С другой стороны, то же изменение энтальпии можно, продифференцировав обобщенное уравнение Бернулли (см. задачу 33)

$$h + \frac{mw^2}{2} = \text{const},$$

связать с изменением скорости потока газа

$$(dh)_s = -mw dw,$$

и мы получаем, сократив на массу m ,

$$-c^2 \frac{dv}{v} + w dw = 0.$$

Условие постоянства потока числа частиц вдоль канала $Sw/v = \text{const}$ позволяет исключить из полученного соотношения дифференциал удельного объема

$$\frac{dv}{v} = \frac{dw}{w} + \frac{dS}{S},$$

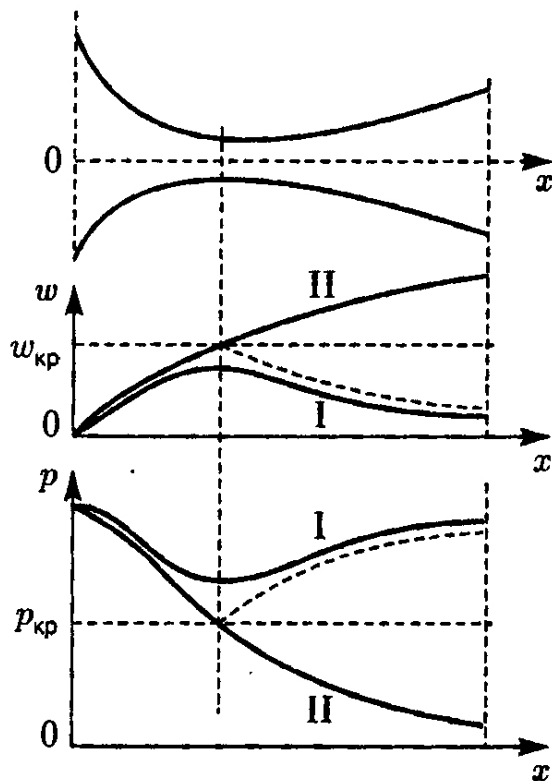


Рис. 92. Графики скорости течения газа $w(x)$ и его давления $p(x)$ при его течении через сопло Лаваля (его профиль — на верхнем рисунке): I — дозвуковое течение; II — течение с непрерывным переходом в сверхзвуковое. Начальная скорость считается малой, $w \approx 0$

и тогда, разделив на элемент длины канала dx , получим, приведя подобные члены, для связи изменения скорости адиабатического течения газа dw/dx с изменением площади сечения канала dS/dx , по которому это течение происходит, формулу:

$$(w^2 - c^2) \frac{1}{w} \frac{dw}{dx} = \frac{c^2}{S} \frac{dS}{dx}.$$

Эта формула определяет, как меняется скорость движения потока в зависимости от формы канала. Рассмотрим три типичных случая.

а) Если течение происходит по суживающемуся каналу (так называемое сопло, или конфузор), т.е. если $dS/dx < 0$, и начальная скорость газа $w < c$, то газ будет в таком сопле разгоняться, $dw/dx > 0$, вплоть до критической скорости $w_{кр} = c$.

б) Если канал расширяется $dS/dx > 0$ (диффузор), то дозвуковой поток ($w < c$) будет в нем замедляться, $dw/dx < 0$, а сверхзвуковой ($w > c$) — разгоняться до еще больших скоростей, так как при $w > c$ положительна также и производная $dw/dx > 0$.

в) Если сужающееся сопло в том месте, в котором газ разгоняется до критической скорости $w = c$ (сечение этого места $S = S_{кр}$ называют критическим), переходит в расширяющееся (рис. 92), то течение газа, прошедшего горловину со скоростью $w = c$, в диффузоре станет сверхзвуковым и все более и более ускоряющимся (срывы сверхзвукового течения, происходящие по разным причинам, мы здесь не обсуждаем). Такое несложное устройство для получения сверхзвуковых потоков было впервые предложено известным

шведским инженером Карлом Патриком Лавалем (K. P. G. Laval, 1889) и называется соплом Лаваля (теоретическое объяснение процессов, происходящих в сопле Лаваля, дано С. А. Чаплыгиным в 1902 г. в его докторской диссертации «О газовых струях»). Для расчетов, связанных с соплом Лаваля, вводят безразмерную плотность тока газа по каналу

$$q(\lambda) = \frac{S_{кр}}{S} = \frac{\rho w}{\rho_{кр} c_{кр}} = \frac{\rho}{\rho_{кр}} \lambda.$$

Эту величину называют коэффициентом расхода. Он целиком выражается через коэффициент скорости $\lambda = w/c_{кр}$ и показатель адиабаты газа $\gamma = c_p/c_v$:

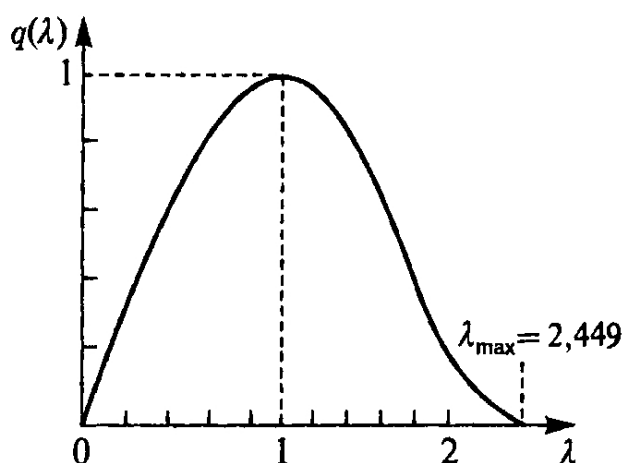


Рис. 93. Коэффициент расхода как функция скорости $\lambda = w/c_{кр}$ для воздуха ($\gamma = 1,4$)

$$q(\lambda) = \frac{\rho}{\rho_0} \frac{\rho_0}{\rho_{кр}} \lambda = \left(\frac{\gamma+1}{2} \right)^{1/(\gamma-1)} \left(1 - \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \lambda^2 \right)^{1/(\gamma-1)} \lambda.$$

График этой функции для случая $\gamma = 7/5$ (двухатомный идеальный газ) приведен на рис. 93.

Если ввести секундный расход массы газа

$$\dot{M} = \rho w S = q(\lambda) S \rho_{кр} c_{кр}$$

и выразить $\rho_{кр} c_{кр}$ через параметры заторможенного газа θ_0 и p_0 (при малой начальной скорости — это по существу входные значения температуры и давления), то получим

$$\dot{M} = S \frac{A q(\lambda) p_0}{\sqrt{\theta_0}},$$

где

$$A = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{(\gamma+1)/2(\gamma-1)} \sqrt{m\gamma}.$$

При критическом течении $q(1) = 1$ (когда в горловине сопла $w = c_{кр}$) критическое сечение сопла оказывается непосредственно связанным с расходом газа

$$\dot{M} = S_{кр} \frac{Ap_0}{\sqrt{\theta_0}}.$$

Таким образом, задав на входе в сопло θ_0 , p_0 и расход \dot{M} , а на выходе из него, например, p_2 (этот «выход» из сопла может быть любым его промежуточным сечением), можно рассчитать по формулам (или с помощью графиков), которые были приведены в этой задаче и задаче 33, скорость течения w_2 (или λ_2), сечение S_2 , температуру θ_2 и т. д. \triangleright

Задача 36. Рассчитать скорость газа на выходе суживающегося адиабатического сопла, считая входные данные газа и его давление на выходе заданными.

Решение. Так как $(dh)_s = v dp$, то в соответствии с уравнением Бернулли (см. задачу 33)

$$\frac{mw_2^2}{2} - \frac{mw_1^2}{2} = (h_1 - h_2)_s = - \int_{p_1}^{p_2} v dp,$$

где интегрирование ведется вдоль адиабаты $pv^\gamma = \text{const}$ (рис. 94). Взяв несложный интеграл, получим

$$w_2^2 = \frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{p_1 v_1}{m} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right] + w_1^2.$$

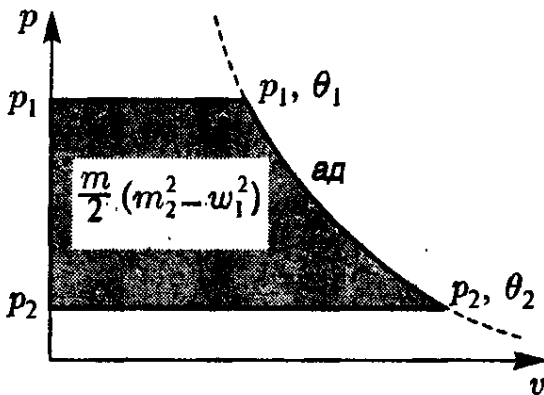


Рис. 94. К расчету скорости потока газа на выходе из сопла

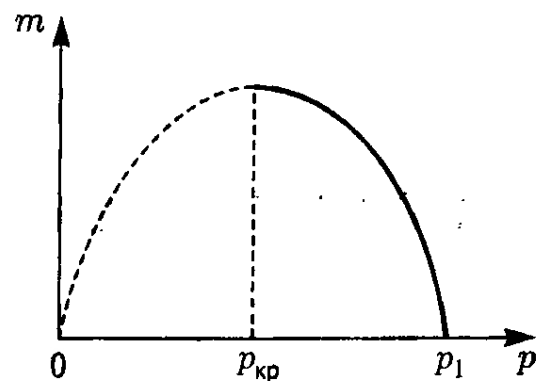


Рис. 95. Зависимость секундного расхода газа от давления на выходе из сопла

В случае малых начальных скоростей вторым слагаемым в этой формуле можно пренебречь. Для секундного расхода \dot{M} тогда получим

$$\dot{M} = m \frac{w_2 S_2}{v_2} = m \frac{w_2 S_2}{v_1} \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{1/\gamma} = \sqrt{m} S_2 \left(\frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{p_1}{v_1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{2/\gamma} - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(\gamma+1)/\gamma} \right] \right)^{1/2}.$$

График этой функции приведен на рис. 95. Точка экстремума, в которой $\partial \dot{M} / \partial p_2 = 0$, определяет величину давления

$$\frac{(p_2)_{\max}}{p_1} = \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\gamma/(\gamma-1)},$$

совпадающую (см. задачу 33) с критическим значением давления: $(p_2)_{\max} = p_{кр}$. В критическом режиме, когда $w_2 = c_{кр}$, для \dot{M} получим, естественно, результат предыдущей задачи, в котором надо положить $S_2 = S_{кр}$. \triangleright

Задача 37. Для неадиабатического стационарного течения идеального газа (с подводом тепла и совершением технической работы) по каналу переменного сечения получить формулу для dw/dx — изменения его скорости вдоль канала, обобщающую результат задачи 35.

Решение. Обозначив $q = q(x)$ количество тепла, подводимое в расчете на частицу газа к участку канала $(0, x)$, $W = W(x)$ — удельную величину совершенной газом на этом пути технической работы (поворот колеса турбины и т. п.), будем иметь для закона сохранения энергии

$$h + \frac{mw^2}{2} + mgz = \left(h + \frac{mw^2}{2} + mgz \right)_{x=0} + q - W.$$

Дифференцируя (т. е. имея в виду сдвиг сечения на dx), получаем

$$0 = dh + mw dw + mg dz - dq + dW.$$

Учтем, что для идеального газа

$$dh = c_p d\theta = \frac{\gamma}{\gamma - 1} d\theta = \theta ds + v dp = \theta ds + d\theta - p dv$$

и что при чисто феноменологическом учете трения газа $\theta ds = dq + dq_{\text{тр}}$, получим

$$dh = \frac{\gamma}{\gamma - 1} d\theta = dq + dq_{\text{тр}} + d\theta - p dv.$$

Так как в силу сохранения потока числа частиц $Sw/v = \text{const}$

$$\frac{dv}{v} = \frac{dw}{w} + \frac{dS}{S},$$

то, учитывая $pv = \theta = mc^2/\gamma$, получим, разрешив уравнение относительно $d\theta$, для изменения температуры вдоль канала

$$d\theta = (\gamma - 1) dq + (\gamma - 1) dq_{\text{тр}} - \frac{\gamma - 1}{\gamma} mc^2 \left(\frac{dw}{w} + \frac{dS}{S} \right).$$

Подставляя в дифференциальный закон сохранения величину $dh = \frac{\gamma}{\gamma - 1} d\theta$, получим после приведения подобных членов

$$\frac{w^2 - c^2}{w} \frac{dw}{dx} = \frac{c^2}{S} \frac{dS}{dx} - \gamma \frac{1}{m} \frac{dq_{\text{тр}}}{dx} - \frac{\gamma - 1}{m} \frac{dq}{dx} - g \frac{dz}{dx} - \frac{1}{m} \frac{dW}{dx}.$$

По сравнению с результатом задачи 35 в правой части полученной формулы появились дополнительные члены, учет которых, естественно, усложняет общее рассмотрение, но с качественной точки зрения основные результаты, связанные с переходом на сверхзвуковое течение, сохраняются. Интересно отметить, что в силу наличия члена с $q_{\text{тр}}$ (который в принципе всегда имеется) даже при $q = 0$, $z = \text{const}$ и $W = 0$ (условия задачи 35) критическое сечение сопла Лаваля сдвигается в расширяющуюся часть за его горловину, так как при $w = c$

$$\frac{dS}{dx} = \frac{S}{c^2} \gamma \frac{1}{m} \frac{dq_{\text{тр}}}{dx} > 0. \quad \triangleright$$

Задача 38. Исследовать возможность непрерывного перехода дозвукового течения газа в сверхзвуковое при его течении по неадиабатическому цилиндрическому ($dS/dx = 0$) каналу.

Решение. Полагая для простоты $z = \text{const}$ и $W = 0$, имеем в качестве исходного соотношения (см. задачу 37)

$$\frac{w^2 - c^2}{w} \frac{dw}{dx} = -\gamma \frac{1}{m} \frac{dq_{\text{тр}}}{dx} - \frac{\gamma - 1}{m} \frac{dq}{dx}.$$

Если труба адиабатическая, т. е. $q = 0$, то в силу $dq_{тр}/dx > 0$ будем иметь

$$\frac{w^2 - c^2}{w} \frac{dw}{dx} = -\gamma \frac{1}{m} \frac{dq_{тр}}{dx} < 0,$$

т. е. дозвуковое ($w < c$) течение газа по трубке с трением сопровождается его разгоном, $dw/dx > 0$ (при $w > c$ газ замедляется, $dw/dx < 0$). Однако при $w \rightarrow c$ величина $dw/dx \rightarrow \infty$, что в реальной ситуации приводит к разрушению ламинарного потока, и достижение скорости звука в трубе при $q = 0$ неосуществимо.

В случае $q \neq 0$ можно условно объединить оба слагаемых:

$$-\gamma \frac{1}{m} \frac{dq_{тр}}{dx} - \frac{\gamma - 1}{m} \frac{dq}{dx} = -\frac{\gamma - 1}{m} \frac{1}{m} \frac{d\tilde{q}}{dx}.$$

В этом случае вновь открывается возможность для непрерывного перехода скорости течения w через скорость звука, но не за счет изменения сечения, как в сопле Лавалья, а за счет вариации вдоль цилиндрической трубы подачи тепла (так называемое тепловое сопло; рис. 96). В общем случае уравнение, полученное для dw/dx в задаче 33, допускает различные (включая и комбинированные) варианты такого перехода. \triangleright

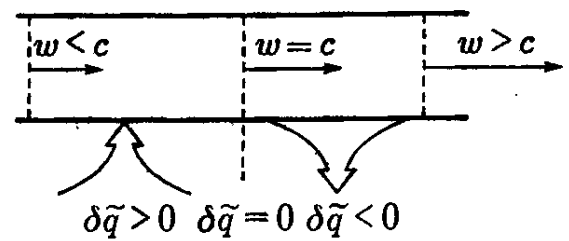


Рис. 96. Схема теплового сопла для разгона газа до сверхзвукового течения

§ 9. Безэнтропийные методы в термодинамике

Задача 39. С помощью теоремы Карно (см. § 4, обсуждение II начала термодинамики) получить для газа формулу (*), связывающую величину $(\partial \mathcal{E} / \partial V)_\theta$ с уравнением состояния $p = p(\theta, V)$ (число частиц N всюду фиксировано).

Решение. В качестве исходных соотношений имеем I начало термодинамики в форме (I') при $N = \text{const}$:

$$\delta Q = C_V d\theta - \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_\theta + p \right] dV$$

и теорему Карно, выражающую КПД цикла из двух изотерм θ_1 и θ_2 ($\theta_1 > \theta_2$) и двух адиабат:

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{\Delta W}{Q_1} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1}.$$

Рассмотрим бесконечно узкий цикл Карно, такой, что $\theta_1 - \theta_2 = d\theta$ (рис. 97). Ограничиваясь точностью до величин второго порядка по $d\theta$, можно не уточнять детали «адиабатического» замыкания на уровнях $V = V_1$ и $V = V_2$ изотерм θ и $\theta - d\theta$, заменив его просто замыканием по вертикалям V_1 и V_2 . Тепловой эффект изотермического расширения $V_1 \rightarrow V_2$ равен

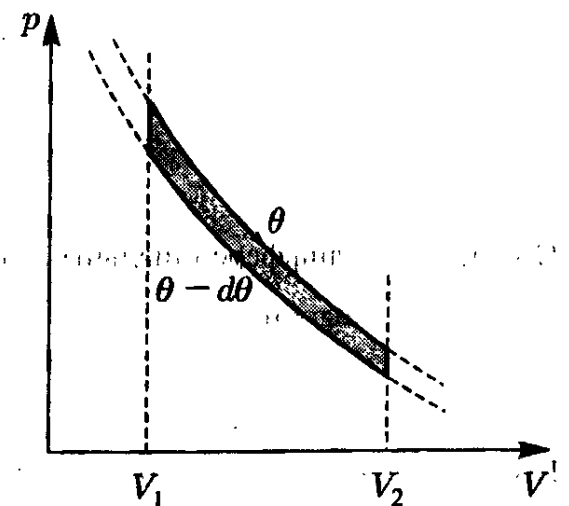


Рис. 97. Бесконечно узкий цикл Карно на p — V -диаграмме

$$(\delta Q)_\theta = \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_\theta + p \right] dV \Rightarrow (\Delta Q)_\theta = \int_{V_1}^{V_2} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_\theta + p \right] dV,$$

работа, совершаемая газом при этом расширении,

$$(\Delta W)_\theta = \int_{V_1}^{V_2} p(\theta, V) dV,$$

а работа бесконечно узкого цикла Карно (т. е. площадь закрашенного на рис. 97 участка) с точностью до членов порядка $d\theta^2$ будет равна вариации по температуре от этого выражения:

$$[\delta(\Delta W)_\theta]_{V_1, V_2} = \left(\int_{V_1}^{V_2} \frac{\partial p(\theta, V)}{\partial \theta} dV \right) d\theta.$$

В соответствии с теоремой Карно

$$d\eta = \frac{d\theta}{\theta} = \frac{[\delta(\Delta W)_\theta]_{V_1, V_2}}{(\Delta Q)_\theta},$$

откуда следует, что

$$\int_{V_1}^{V_2} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_\theta + p \right] dV = \int_{V_1}^{V_2} \theta \frac{\partial p(\theta, V)}{\partial \theta} dV$$

при любых значениях V_1 и V_2 . Дифференцируя по верхнему пределу и полагая $V_2 = V$, получаем искомую формулу (*)

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_\theta + p = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_V. \quad \triangleright$$

Задача 40. С помощью теоремы Карно и I начала термодинамики получить выражение для изменения внутренней энергии единицы объема изотропного диэлектрика, связанного с включением электростатического поля E .

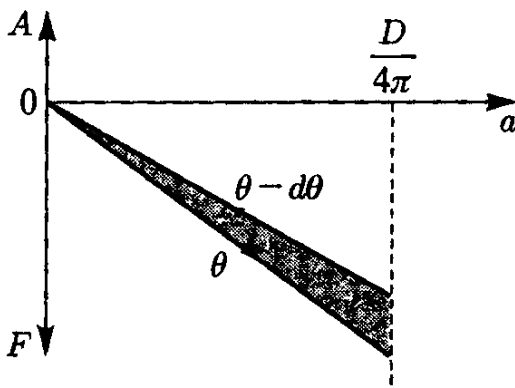


Рис. 98. Изотермы изотропного диэлектрика

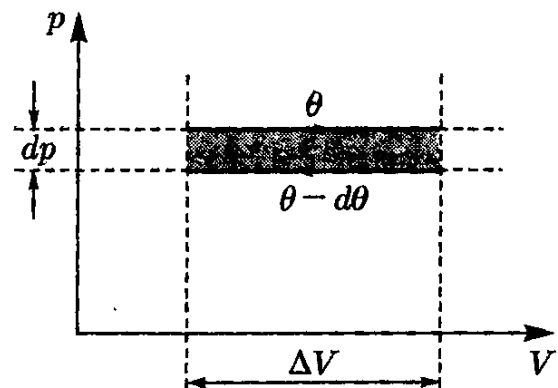


Рис. 99. Изотермы равновесного излучения на плоскости $p—V$

Решение. На рис. 98 изображены две близкие изотермы θ и $\theta - d\theta$. В качестве величин a и A (см. задачу 10) выбраны $D/4\pi$ и $-E$. Замыкание этих изотерм на уровне $D/4\pi$ адиабатой заменим, внося ошибку второго порядка по $d\theta$, вертикальной линией. Для работы системы и теплового эффекта изотермического включения поля a имеем

$$\Delta W_\theta = \frac{1}{2} \left(-\frac{D}{4\pi} \right) E = -\frac{D^2}{8\pi\epsilon}, \quad \Delta Q = \Delta \mathcal{E} + \Delta W = \Delta \mathcal{E} - \frac{D^2}{8\pi\epsilon},$$

работа цикла Карно с точностью до членов $\sim d\theta^2$

$$(\delta \Delta W_\theta)_D = \frac{D^2}{8\pi\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{d\theta} d\theta$$

— площадь закрашенного уголка. Согласно теореме Карно

$$d\eta = \frac{d\theta}{\theta} = \frac{(\delta \Delta W_\theta)_D}{\Delta \mathcal{E} - D^2/8\pi\epsilon},$$

откуда следует результат (см. задачу 23)

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}(\theta, D) - \mathcal{E}(\theta, 0) = \frac{D^2}{8\pi\epsilon} \left(1 + \frac{\theta}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{d\theta} \right). \quad \triangleright$$

Задача 41. Для равновесного электромагнитного излучения (см. § 5, п. д)) получить с помощью теоремы Карно и I начала термодинамики закон Стефана—Больцмана.

Решение. Так как для равновесного излучения давление p равно трети плотности его энергии:

$$p = \frac{1}{3}u(\theta),$$

то изотермы на p — V -диаграмме (рис. 99) имеют вид горизонтальных прямых. Имеем, сохраняя обозначения, принятые в задаче 38,

$$\Delta W_\theta = p\Delta V = \frac{1}{3}u\Delta V, \quad (\delta\Delta W_\theta)_{\Delta V} = \frac{1}{3}\Delta V \frac{du}{d\theta} d\theta, \quad \Delta Q_\theta = \Delta \mathcal{E}_\theta + \Delta W_\theta = \frac{4}{3}u\Delta V.$$

Теорема Карно

$$d\eta = \frac{d\theta}{\theta} = \frac{(\delta\Delta W_\theta)_{\Delta V}}{\Delta Q_\theta}$$

после сокращения на ΔV и $d\theta$ сразу дает

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{d\theta}{\theta} \Rightarrow u = \sigma\theta^4$$

— закон Стефана—Больцмана (см. § 5, п. д)).

Задача 42. Получить уравнение Гиббса—Гельмгольца для ЭДС гальванического элемента (см. § 5, п. е)), исходя из теоремы Карно и I начала термодинамики.

Решение. Рассмотрим работу гальванического элемента в условиях $p = \text{const}$. Положим $a = e$ — протекший заряд, $A = \mathcal{E}(\theta)$ — ЭДС источника. Изотермы и бесконечно узкий цикл Карно изображены на рис. 100 (изображен случай, когда $\partial \mathcal{E} / \partial \theta < 0$; возможен и противоположный вариант; см. рис. 40). Имеем, как и в предыдущей задаче,

$$\Delta W_\theta = \mathcal{E}(\theta)\Delta e, \quad (\delta\Delta W_\theta)_{\Delta e} = \Delta e \left(\frac{\partial \mathcal{E}(\theta)}{\partial \theta} \right) d\theta.$$

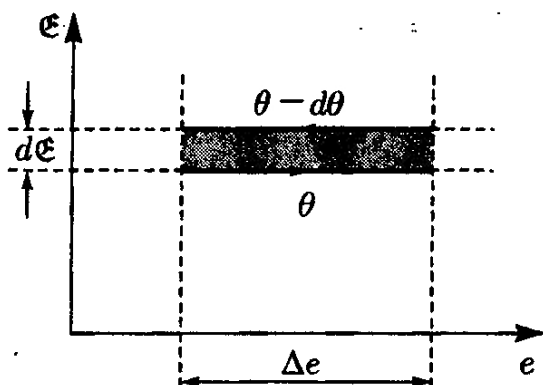


Рис. 100. Бесконечно узкий цикл Карно для гальванического элемента

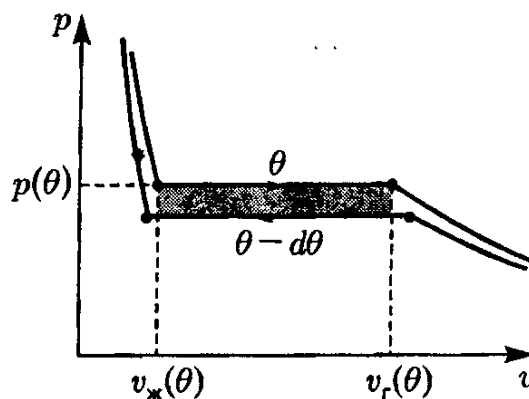


Рис. 101. Изотермы двухфазной системы газ—жидкость

Согласно I началу термодинамики $\Delta Q_\theta = -\Delta Q_p + \mathcal{E}\Delta e$, где ΔQ_p — энергия, связанная с изменением химического состава системы при изобарическом протекании заряда Δe :

$$\Delta Q_p = q\Delta e.$$

Подставляя написанные выражения в теорему Карно

$$\frac{d\theta}{\theta} = \frac{(\delta\Delta W_\theta)_{\Delta e}}{\Delta Q_\theta},$$

получим искомое соотношение для ЭДС элемента,

$$\mathcal{E} = q + \theta \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_p,$$

которое было подробно обсуждено в § 5, п. е). ▷

Задача 43. С помощью теоремы Карно и I начала термодинамики получить уравнение Клапейрона—Клаузиуса (см. § 6, п. г)) — дифференциальное уравнение кривой фазового равновесия $p = p(\theta)$ газ—жидкость (фазовый переход 1-го рода).

Решение. Две близкие изотермы двухфазной системы изображены на рис. 101. Переход жидкость—газ вдоль изотермы θ требует затраты энергии

$$\Delta Q = q_{ж \rightarrow г}.$$

Это скрытая теплота испарения (в расчете на частицу системы). Работа системы при этом переходе

$$\Delta W_\theta = p(\theta)(v_g - v_{ж}),$$

а работа цикла Карно с точностью до членов второго порядка по $d\theta$ будет определяться закрашенной площадью:

$$(\delta \Delta W_\theta)_{v_{ж}, v_g} = \frac{dp(\theta)}{d\theta} (v_g - v_{ж}) d\theta.$$

Приравнявая в соответствии с теоремой Карно это выражение величине $\Delta Q d\theta/\theta$, получаем уравнение Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{dp(\theta)}{d\theta} = \frac{q_{ж \rightarrow г}}{\theta(v_g - v_{ж})}.$$

На примерах, рассмотренных в цикле задач 39–43 (который можно было и продолжить), мы показали, что задачи термодинамики можно решать и не используя понятий энтропии, химического потенциала и т. д., оперируя только с непосредственно измеряемыми макроскопическими величинами. Это последнее обстоятельство делает эти варианты решения очень наглядными, что в какой-то степени компенсирует их искусственность, связанную в первую очередь с необходимостью отыскать подходящий цикл Карно и т. д., а также ощущение «старинности» в самом стиле их изложения. ▷

Задача 44. Определить КПД машины, работающей по циклу Карно между изотермами θ_1 и θ_2 , и показать, что КПД любого цикла, укладывающегося в интервал температур $\theta_2 \leq \theta \leq \theta_1$, не превосходит КПД соответствующего цикла Карно.

Решение. Рассмотрим сначала, как и в § 4, цикл $abcd a$ (рис. 102), имеющий вид прямоугольника в переменных θ — S . Имеем

$$Q_1 = Q_{ab} = \theta_1 \Delta S, \quad Q_{bc} = Q_{da} = 0, \quad Q_2 = Q_{cd} = \theta_2 (-\Delta S).$$

КПД этого цикла Карно равен

$$\eta_c = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1} = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1}.$$

Еще раз отметим: величина η_c не зависит от свойств системы, а определяется только температурами нагревателя θ_1 и холодильника θ_2 .

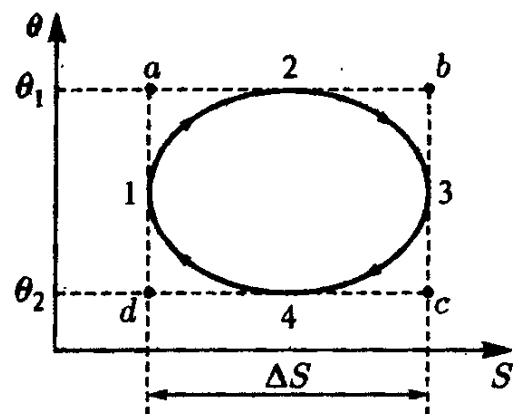


Рис. 102. К оценке КПД произвольного цикла $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$

Рассмотрим теперь произвольный цикл, укладываемый между изотермами θ_1 и θ_2 . В течение процесса $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ система получает некоторое количество тепла Q_1 . Оценим его сверху, учитывая, что вдоль этого процесса $\theta \leq \theta_1$:

$$Q_1 = \int_{123} \theta dS \leq \theta_1 \int_{123} dS = \theta_1 \Delta S.$$

В течение процесса $3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$, замыкающего цикл, на каждом участке $\delta Q < 0$, и система отдает тепло $|Q_2|$. Замечая, что вдоль $3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ температура $\theta \geq \theta_2$, можем оценить величину отдаваемого тепла снизу:

$$|Q_2| = \int_{143} \theta dS \geq \theta_2 \int_{143} dS = \theta_2 \Delta S.$$

Как следствие этих неравенств имеем

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} \geq \frac{\theta_2}{\theta_1},$$

что позволяет оценить КПД цикла $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ сверху:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1} = \eta_c.$$

Полученное неравенство (принадлежащее также Карно) позволяет оценить максимальную величину КПД установки, совершенно не вдаваясь в детали ее устройства, в особенности тех процессов, которые в ней происходят, и характеристики рабочего тела (от простой системы типа газа до систем со сложными химическими или ядерными превращениями).

Кроме того, полученная оценка еще раз указывает на принципиальную роль процессов отдачи тепла, только на первый взгляд представляющимися непроизводительными потерями, так как, сколь велика не была бы теплотворная способность используемого топлива (сколь велико не было бы Q_1 , получаемое от нагревателя), невозможно достичь удовлетворительного значения КПД, пока не будет обеспечен достаточно эффективный отвод тепла, необходимый для достижения возможно более низкой температуры θ_2 . Этот вопрос перерастает в целую техническую проблему для систем, для которых окружающая среда по каким-либо причинам не выполняет роли естественного холодильника, и неразумное сжигание топлива может привести к повышению температуры всей системы, т. е. к росту θ_2 и связанному с этим резким падением КПД (т. е. топливо начнет сжигаться впустую). \triangleright

§ 10. Энтропия смешения

Задача 45. Рассчитать изменение энтропии при процессах:

- смешивания двух порций воды с разными температурами;
- опускания нагретого тела в холодную воду;
- смешивания двух порций идеального газа;
- смешивания двух порций различных идеальных газов.

Решение. а) Если первоначальные температуры порций воды θ_1 и θ_2 не сильно отличаются друг от друга, то можно пренебречь эффектами, связанными с изменением объема каждой из подсистем, и записать бесконечно малое изменение энтропии каждой из них в виде

$$dS = \frac{\delta Q}{\theta} = mc \frac{d\theta}{\theta} = d \ln \theta^{mc},$$

где c — удельная теплоемкость воды (предполагается, что она не зависит от θ), m — ее масса.

Рассмотрим характерный случай $m_1 = m_2 = m$ (более общий случай, когда не только массы, но и теплоемкости подсистем могут отличаться друг от друга, рассмотрен в п. б)). Тогда конечная температура смеси выразится с помощью весьма простого соотношения

$$\theta = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2},$$

а изменение энтропии системы запишется как сумма изменений энтропий каждой из подсистем

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc \ln \frac{\theta}{\theta_1} + mc \ln \frac{\theta}{\theta_2} = mc \ln \frac{(\theta_1 + \theta_2)^2}{4\theta_1\theta_2}.$$

Так как под знаком логарифма стоит величина, большая (при $\theta_1 \neq \theta_2$) или равная (при $\theta_1 = \theta_2$) единице, то

$$\Delta S \geq 0,$$

что согласуется со второй частью II начала термодинамики.

б) Для каждой из подсистем запишем

$$dS_1 = d \ln \theta^{m_1 c_1}, \quad dS_2 = d \ln \theta^{m_2 c_2}.$$

Отсюда изменение энтропии всей системы к моменту установления равновесия между подсистемами будет равно

$$\Delta S = \ln \left\{ \left(\frac{\theta}{\theta_1} \right)^{m_1 c_1} \left(\frac{\theta}{\theta_2} \right)^{m_2 c_2} \right\},$$

где конечная температура θ определяется из уравнения теплового баланса

$$\theta = \frac{m_1 c_1 \theta_1 + m_2 c_2 \theta_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}.$$

Обозначая $x = \theta_1 / \theta_2$, запишем функцию, стоящую под знаком логарифма в правой части ΔS , в виде (рис. 103)

$$f(x) = \left(\frac{m_1 c_1 x + m_2 c_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \right)^{m_1 c_1 + m_2 c_2} x^{-m_1 c_1}.$$

Приравняв нулю первую ее производную, получаем, что единственной экстремальной точкой этой функции является точка $x = 1$ (т.е. $\theta_1 = \theta_2$), причем это точка минимума, так как

$$f''(1) = \frac{m_1 c_1 m_2 c_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} > 0.$$

Таким образом, для всех значений $0 < x < \infty$ имеем $f(x) \geq 1$, а значит, и $\Delta S \geq 0$, причем $\Delta S = 0$ только в случае $\theta_1 = \theta_2$.

в) Рассмотрим, как и в случае а), упрощенный, но характерный случай, когда число частиц по разные стороны перегородки (рис. 104) одинаково, $N_1 = N_2 = N$. Для идеального газа согласно задаче 19

$$\varepsilon = c_V \theta + \varepsilon_0, \quad s = c_V \ln \theta + \ln v + s_0.$$

Из формулы для удельной энтропии s видно, что для газа эффекты, связанные с изменением удельного объема, уже соизмеримы с температурными, и ими пренебрегать (как это мы делали в а) и б)) уже нельзя. Условия сохранения полной энергии системы \mathcal{E} и ее объема V определяют конечные (после того, как убрали перегородку и в системе установилось равновесное состояние) значения температуры θ и удельного объема v :

$$\mathcal{E} - \mathcal{E}_0 = N_1 c_V \theta_1 + N_2 c_V \theta_2 = (N_1 + N_2) c_V \theta,$$

$$V = v_1 N_1 + v_2 N_2 = (N_1 + N_2) v.$$

В случае $N_1 = N_2 = N$

$$\theta = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}, \quad v = \frac{v_1 + v_2}{2}.$$

Окончательно получим

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = N \left\{ c_V \ln \frac{(\theta_1 + \theta_2)^2}{4\theta_1\theta_2} + \ln \frac{(v_1 + v_2)^2}{4v_1v_2} \right\} \geq 0,$$

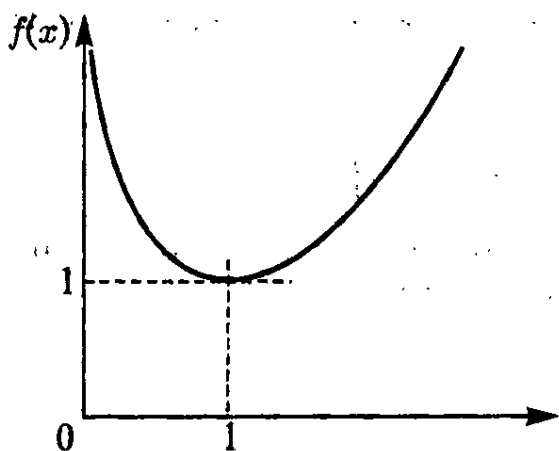


Рис. 103. Зависимость величины $\exp \{\Delta S\}$ от отношения температур подсистем $x = \theta_1 / \theta_2$

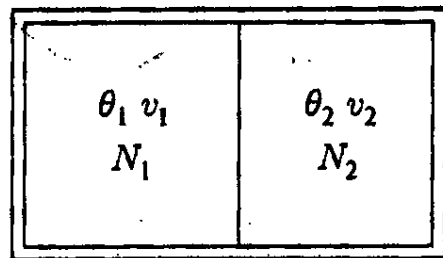


Рис. 104. Исходное состояние газов перед их смешением

причем $\Delta S = 0$ только в случае $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ и $v_1 = v_2 = v$, когда снятие перегородки вообще не нарушает термодинамического состояния системы.

г) В случае, когда газы по обе стороны перегородки разные (двухкомпонентная система), конечное состояние системы характеризуется не двумя параметрами θ и v , как в случае в), а тремя — конечной температурой θ и конечными значениями удельных объемов для каждой из компонент v'_1 и v'_2 :

$$v'_1 = \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2}{N_1}, \quad v'_2 = \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2}{N_2}.$$

Изменение энтропии, произошедшее после снятия перегородки и достижения системой равновесного состояния, будет равно

$$\Delta S = N_1 (c_V)_1 \ln \frac{\theta}{\theta_1} + N_2 (c_V)_2 \ln \frac{\theta}{\theta_2} + N_1 \ln \frac{v'_1}{v_1} + N_2 \ln \frac{v'_2}{v_2}.$$

Первые два слагаемых были уже исследованы в п. б). Эта часть ΔS неотрицательна и обращается в нуль только в случае $x = 1$, т. е. $\theta_1 = \theta_2$. Обозначая $y = v_1/v_2$, оставшуюся пару слагаемых в ΔS (чтобы не вводить новых обозначений и не переписывать вновь первые слагаемые, положим $x = \theta_1/\theta_2 = 1$) можно записать в виде

$$(\Delta S)_{x=1} = \ln f(y) = \ln \left\{ \frac{1}{N_1^{N_1} N_2^{N_2}} \frac{(N_1 y + N_2)^{N_1+N_2}}{y^{N_1}} \right\}.$$

Приравняв нулю первую производную $f'(y) = 0$, получим, что единственной точкой экстремума при любых значениях N_1 и N_2 является (рис. 105) точка $y = 1$, соответствующая

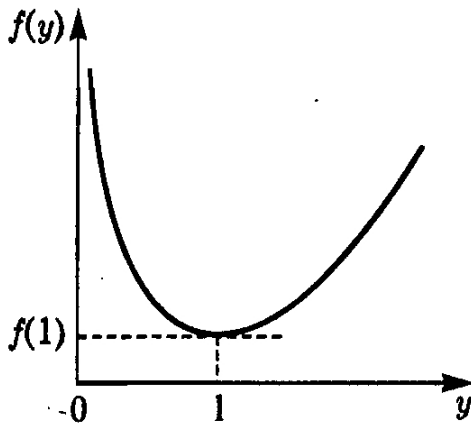


Рис. 105. График величины $\exp \{\Delta S\}$ как функции отношения удельных объемов $y = v_1/v_2$ при условии $\theta_1 = \theta_2$

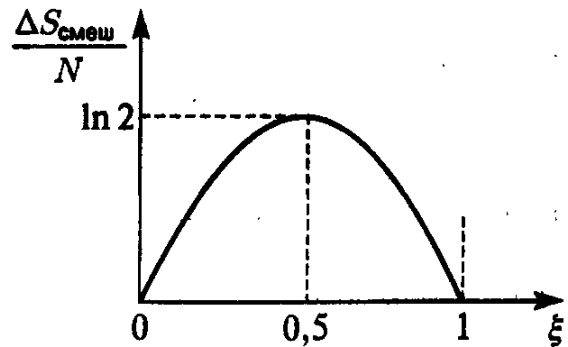


Рис. 106. Зависимость удельной величины энтропии смешения от относительной концентрации $\xi = N_1/(N_1 + N_2)$

исходному состоянию $v_1 = v_2$ (газы одинаковой плотности $n_1 = n_2$; если $\theta_1 = \theta_2$, то и давления газов в исходном состоянии тоже одинаковы). Вторая производная этой функции в точке $y = 1$

$$f''(1) = \frac{(N_1 + N_2)^{N_1+N_2-1}}{N_1^{N_1-1} N_2^{N_2-1}} > 0,$$

и мы получаем при любых N_1 и N_2

$$\Delta S \geq (\Delta S)_{x=1} = \ln f(y) \geq \ln f(1).$$

В случае $x = 1$ и $y = 1$ (т. е. $\theta_1 = \theta_2$ и $v_1 = v_2$) изменение энтропии после снятия перегородки происходит только за счет необратимого процесса взаимопроникновения компонент друг в друга. Исследуем, как зависит эта энтропия смешения $\Delta S_{\text{смеш}} = \ln f(1)$ от относительных количеств чисел частиц N_1 и N_2 . Обозначим

$$N_1 + N_2 = N, \quad N_1 = N\xi, \quad N_2 = N(1 - \xi), \quad 0 < \xi < 1.$$

Тогда

$$\Delta S_{\text{смеш}} = N[-\xi \ln \xi - (1-\xi) \ln (1-\xi)] > 0.$$

График этой функции представлен на рис. 106. Точка экстремума $(\Delta S_{\text{смеш}})' = 0$ соответствует $\xi = 1/2$, т. е. $N_1 = N_2$ — равное количество газов, причем

$$(\Delta S_{\text{смеш}})''|_{N_1=N_2} = -4N < 0.$$

Таким образом, энтропия смешения всегда положительна, а при равном количестве компонент достигает своего максимального значения

$$(\Delta S_{\text{смеш}})_{\text{max}} = N \ln 2.$$

Общее изменение энтропии в рассматриваемом случае складывается из изменений энтропии, происходящих за счет выравнивания температуры $(\Delta S)_z \geq 0$, за счет выравнивания общей плотности числа частиц в системе $(\Delta S)_y = \ln [f(y)/f(1)] \geq 0$ и за счет смешения газов $(\Delta S)_\xi \geq 0$. Первая часть может отсутствовать только в случае $\theta_1 = \theta_2$, вторая — только в случае $v_1 = v_2$, а третья — только в случае отсутствия какой-либо из компонент ($\xi = 0$ или $\xi = 1$).

Сделаем несколько замечаний по поводу $(\Delta S)_\xi$. Энтропия смешения не зависит от конкретных характеристик идеальных газов, а только от чисел N_1 и N_2 . Газы могут быть любыми, но только обязательно различными. Если же забыть о существовании специального случая в) — случая одинаковых газов, то можно сделать неосторожный вывод, что формула $(\Delta S)_\xi$ сохранит свой вид и в случае одинаковых газов. Тогда возникает ситуация, когда снятие перегородки в системе $\theta_1 = \theta_2$, $v_1 = v_2$, в результате чего равновесное состояние системы никак не нарушается, энтропия сразу возрастает (пусть $N_1 = N_2$) на величину $2N_1 \ln 2$, что противоречит утверждению об однозначности энтропии как функции термодинамического состояния. Это возникшее у нас в результате преднамеренной ошибки противоречие в литературе называют парадоксом Гиббса: он возникает сразу при неучете (или неправильном учете) в исходных выражениях для энтропии аддитивных ее свойств, согласно которым $S(\theta, V, N) = Ns(\theta, V/N)$. Чтобы не заикливаться на этом уже историческом казусе, необходимо с самого начала четко себе представлять, что случай г) ни при каком варианте предельной процедуры не переходит в случай в): система, состоящая из химически не реагирующих друг с другом молекул нескольких сортов (например, из молекул O_2 и N_2) никакими термодинамическими методами не может быть превращена в систему из частиц одного сорта (если, конечно, не прибегать при этом к помощи философского камня). Небезынтересно отметить, что сам Гиббс, базировавшийся свои построения на положениях классической механики (т. е. более чем за четверть века до появления квантовой теории), по существу, подсказывал выход из сложившейся ситуации, интуитивно ставя факториалы чисел одинаковых частиц в знаменатели классических статистических интегралов (см. том 2, гл. 1, § 6, пп. в) и г)), что автоматически уже обеспечивало после проведения предельной статистической процедуры правильные аддитивные свойства всех термодинамических величин.

Не создавая иллюзии противоречия со сказанным выше, отметим, что случаи в) и г) имеют общий предельный случай, соответствующий расширению газа в пустоту, когда в обоих вариантах мы имеем дело с газом только одного сорта. В примере в) — это случай $v_2 \rightarrow \infty$, $N_2 = V_2/v_2 \rightarrow 0$, $V_2 = \text{const}$, $\theta \rightarrow \theta_1 = \text{const}$, $v \rightarrow (V_1 + V_2)/N_1$, где V_1 и V_2 — объемы частей системы,

$$\Delta S = \ln \frac{v^{N_1+N_2}}{v_1^{N_1} v_2^{N_2}} \rightarrow N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}.$$

В примере г) — это случай $\xi \rightarrow 1$, $(\Delta S)_\xi \rightarrow 0$, поэтому

$$(\Delta S)_y = \ln \frac{(N_1 y + N_2)^{N_1+N_2}}{y^{N_1} (N_1 + N_2)^{N_1+N_2}} \rightarrow N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}.$$

Интересно отметить также, что полученное ранее выражение для энтропии смешения $(\Delta S)_\xi$ представляет собой сумму энтропий расширения каждого из газов в «пустоту» до объема $V_1 + V_2$:

$$\ln \left\{ \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)^{N_1} \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)^{N_2} \right\} = \ln f(1) = (\Delta S)_\xi.$$

§ 11. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса и фазовые переходы 1-го рода

Задача 46. С помощью уравнения Клапейрона—Клаузиуса оправдать предложенную Ренкиным (1849) формулу для давления насыщенного пара

$$\ln p(T) = \alpha - \frac{\beta}{T} - \frac{\gamma}{T^2}$$

(α, β, γ — положительные константы; без последнего члена, т. е. при $\gamma = 0$, это уравнение рассматривалось Роше, 1828), считая его температуру значительно меньшей критической.

Решение. Исходя из формулы Клапейрона—Клаузиуса (см. § 6, п. г) или задачу 43)

$$\frac{dp(\theta)}{d\theta} = \frac{q}{\theta(v_r - v_{\text{ж}})}$$

и полагая, что вдали от критической точки $\theta \ll \theta_{\text{кр}}$ можно считать скрытую теплоту q почти постоянной, $q \cong \text{const}$, газ — близким к идеальному, т. е. $v_r \cong \theta/p$, плотность жидкости — значительно превышающей плотность газа, $v_r \gg v_{\text{ж}}$, а саму ее несжимаемой, $v_{\text{ж}} \cong \text{const}$, получим

$$\frac{dp}{p} \cong \frac{q d\theta}{\theta^2 - \theta p v_{\text{ж}}} \cong q \frac{d\theta}{\theta^2} + q p v_{\text{ж}} \frac{d\theta}{\theta^3}.$$

Опуская второе слагаемое в правой части как явно поправочное, получим в «нулевом» приближении, обозначая константу интегрирования как $\ln p_c$, формулу Роше

$$\frac{dp}{p} \cong q \frac{d\theta}{\theta^2} \implies \ln p = \ln p_c - \frac{q}{\theta}.$$

Подставив в поправочный член $p \cong p_c(1 - q/\theta + \dots) \cong p_c$, получим искомую формулу Ренкина

$$\ln p = \ln p_c - \frac{q}{\theta} - \frac{q p_c v_{\text{ж}}}{2\theta^2} + \dots \quad \triangleright$$

Задача 47. Полагая $\theta \ll \theta_{\text{кр}}$, $v_{\text{ж}} \ll v_r \approx \theta/p$, оценить характер зависимости температуры кипения воды θ от высоты над уровнем моря.

Решение. Если вода находится в открытом сосуде, то ее кипение начинается при температуре, для которой величина давления насыщенного пара воды совпадает с атмосферным, $p = p_{\text{атм}}$. Воспользовавшись результатом предыдущей задачи для $p(\theta)$

$$\ln \frac{p}{p_c} \cong -\frac{q}{\theta},$$

барометрической формулой (см. гл. I § 6, п. б)) для давления

$$p = p_0 \exp \left\{ -\frac{mgh}{\theta_{\text{атм}}} \right\}$$

и считая температуру кипения воды на уровне $h = 0$ равной θ_0 (100°C), получим, исключая p и учитывая, что $\ln p_0/p = -q/\theta_0$, для температуры кипения

$$\theta = \theta_0 \left(1 + \frac{mgh\theta_0}{q\theta_{\text{атм}}} \right)^{-1},$$

или, ограничиваясь низшей поправкой,

$$\frac{\theta_0 - \theta}{\theta_0} = \frac{mgh\theta_0}{q\theta_{\text{атм}}} \left(1 - \frac{mgh\theta_0}{q\theta_{\text{атм}}} + \dots \right) \cong \frac{mgh\theta_0}{q\theta_{\text{атм}}}.$$

Для адиабатической модели атмосферы (см. задачу 49) вместо барометрического распределения имеем

$$\ln p = \ln p_0 + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(1 - \frac{h}{z_0} \right), \quad z_0 = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{(\theta_{\text{атм}})_0}{mg}, \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v},$$

где $(\theta_{\text{атм}})_0$ — температура воздуха на высоте $h = 0$, откуда

$$\theta = \theta_0 \left(1 - \frac{\theta_0}{q} \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(1 - \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{mgh}{(\theta_{\text{атм}})_0} \right) \right)^{-1}.$$

В случае $h/z_0 \ll 1$ мы получаем для относительного понижения температуры кипения фактически ту же оценку, что и для изотермической модели:

$$\frac{\theta_0 - \theta}{\theta_0} = \frac{mgh\theta_0}{q(\theta_{\text{атм}})_0} \left(1 + \frac{mgh}{(\theta_{\text{атм}})_0} \left(\frac{\gamma - 1}{2\gamma} - \frac{\theta_0}{q} \right) + \dots \right) \cong \frac{mgh\theta_0}{q(\theta_{\text{атм}})_0}.$$

Для получения численной оценки учтем, что $\theta_0 = 373$ К, $(\theta_{\text{атм}})_0 = 300$ К, $q = 580 \frac{\text{кал}}{\text{г}} \cdot \frac{18 \text{ г}}{N_0}$, $m = 29/N_0$, $N_0 = 6 \cdot 10^{23}$, $1 \text{ кал} = 4,18 \cdot 10^7 \text{ эрг}$, тогда

$$\frac{\theta_0 - \theta}{\theta_0} \cong 0,0092 h \text{ км},$$

что соответствует понижению температуры кипения на 1°С каждые 291 м подъема в гору. Учет членов порядка h^2 для изотермической модели увеличивает эту оценку почти на 1 м (0,3%), а для адиабатической — на столько же уменьшает ее. График зависимости температуры кипения воды от давления приведен на рис. 50 (см. § 6, п. г)).

Задача 48. В условиях предыдущей задачи ($\theta \ll \theta_{\text{кр}}$, $v_{\text{ж}} \ll v_{\text{г}} \cong \theta/p$, $q \cong \text{const}$) определить наклон границы сосуществования жидкой и газообразной фаз на p — v -диаграмме, температурное изменение удельного объема насыщенного пара и теплоемкость процесса вдоль этой границы.

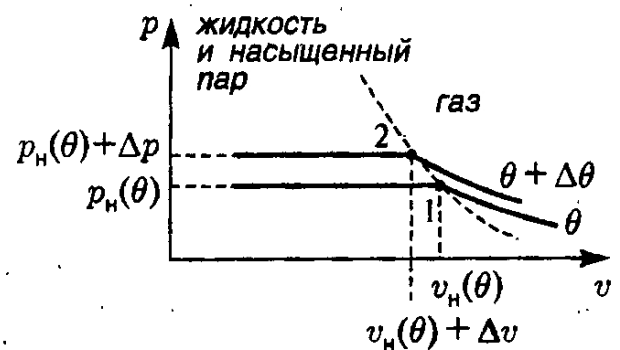


Рис. 107. К определению особенностей границы насыщенного пара на p — v -диаграмме в области $\theta \ll \theta_{\text{кр}}$.

Решение. В соответствии с задачей 47 имеем (см. рис. 107) для температурного изменения давления насыщенного пара

$$\frac{\Delta p}{\Delta \theta} \cong \frac{qp}{\theta^2} = \frac{q}{pv^2}.$$

Для температурного изменения его удельного объема получаем в том же приближении

$$\frac{\Delta v}{\Delta \theta} = \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\theta \frac{\Delta p}{\Delta \theta} = \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p \left(1 - \frac{q}{\theta} \right) = \frac{1}{p} \left(1 - \frac{q}{\theta} \right),$$

для тангенса наклона участка кривой 1—2 будем иметь

$$\frac{\Delta p}{\Delta v} = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta / \left(1 - \frac{q}{\theta} \right) = -\frac{p^2}{\theta} / \left(1 - \frac{q}{\theta} \right) = -\frac{p}{v} / \left(1 - \frac{q}{\theta} \right)$$

и, наконец, для теплоемкости при переходе 1—2 вдоль границы сосуществования фаз —

$$c = \theta \frac{\Delta s}{\Delta \theta} = \theta \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_p + \theta \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_\theta \frac{\Delta p}{\Delta \theta} = c_p - \frac{q}{\theta}$$

(мы учли, что $(\partial s / \partial p)_\theta = -(\partial v / \partial \theta)_p \cong 1/p$). Рассчитывая отношение q/θ для воды при $t \sim 100^\circ \text{С}$ в соответствии с численными данными, приведенными в задаче 47, получаем, что $q/\theta \sim 14,3$. Для классического газа из трехатомных молекул (H_2O) $c_v \sim 3$, $c_p = c_v + 1 = 4$. Таким образом, вдоль кривой 1—2 не только температурный градиент удельного объема насыщенного пара, но и теплоемкость имеет отрицательную величину.

Задача 49. Полагая воздух идеальным газом и пренебрегая теплообменом между отдельными его слоями, определить в гидростатическом приближении зависимость температуры, давления и плотности от высоты над уровнем Земли. Рассмотреть случаи: а) сухого воздуха; б) смеси воздуха с насыщенным водяным паром.

Решение. Предложенная в условии модель нуждается в ряде пояснений. Мы полагаем, что атмосферу можно представить в виде вертикальных столбиков (из которых на рис. 108 представлен только один с сечением 1 см^2), в каждом из которых возможно медленное квазистатическое движение газа (вверх или вниз — это все равно). Считаем, что эти столбики находятся в равновесии друг с другом, что все характеристики атмосферы на какой-либо высоте z (давление $p(z)$, температура $\theta(z)$, плотность числа частиц $n(z) = 1/v(z)$ и т. д.) являются для всех них одинаковыми (т. е. никаких горизонтальных перемещений и «ветров», приводящих к искажению первоначальных столбиков, в данной модельной атмосфере нет).

Условие «медленности» процессов вертикального движения это условие применимости гидростатического приближения (пренебрежение потоками в уравнениях гидродинамики), когда

$$p(z + dz) - p(z) \equiv dp = -mng dz$$

— изменение dp определяется просто весом газа в закрашенном на рис. 108 слое толщиной dz , где m — масса молекулы газа, $n = n(z)$ — плотность числа частиц на высоте z .

С другой стороны, приближение, связанное с полным пренебрежением теплообменом между горизонтальными слоями газа, имеющими разную температуру — условие адиабатичности процессов поднимания и опускания, может быть оправдано только в случае, когда эти процессы совершаются достаточно быстро (по сравнению с временем установления одинаковой температуры между слоями, см. задачу б). Для такой предельной модели «без теплопроводности» параметры какой-либо порции газа,двигающейся в вертикальном направлении, должны удовлетворять уравнению адиабаты

$$\delta Q = \theta dS = 0.$$

Рассмотрим сначала вариант а) — сухой воздух. Считая его идеальным газом, имеем

$$pv = \theta, \quad c_p = c_v + 1 = \text{const}, \quad s = c_v \ln \theta + \ln v + s_0.$$

Приравнявая дифференциал энтропии

$$ds = c_v \frac{d\theta}{\theta} + \frac{dv}{v} = c_p \frac{d\theta}{\theta} - \frac{v}{\theta} dp$$

нулю (условие адиабатичности) и подставляя $dp = -mgn dz$ (условие гидростатичности), получаем сразу выражение для высотного градиента температуры

$$\frac{d\theta}{dz} = -\frac{mg}{c_p}.$$

Для численной оценки этой величины положим $c_p = 7/2$ (модель идеального классического газа из двухатомных молекул без учета их колебаний), $m \approx 29/N_0$, где $N_0 = 6 \cdot 10^{23}$, $\theta = kT$, где $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град. Тогда получим оценку

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{29}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 6 \cdot 10^{23}} \frac{2}{7} \text{ град/см} \approx -10 \text{ град/км},$$

которая несколько превышает реальный градиент температуры на участке атмосферы без конденсации паров воды. Если предположить далее, что данная модель реализуется для всей атмосферы $0 < z < \infty$, то полученное выражение для $d\theta/dz$ можно проинтегрировать с начальным условием $\theta(0) = \theta_0$. Получим, что температура адиабатической атмосферы линейно падает с увеличением высоты, достигая нулевого значения на высоте z_0 :

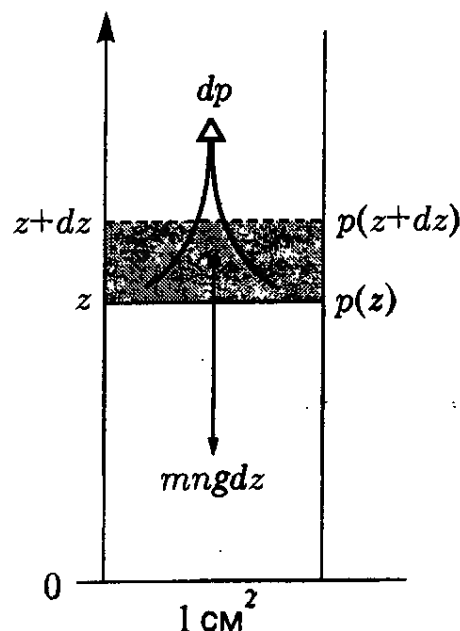


Рис. 108. Фрагмент газа, рассматриваемый в гидростатическом приближении

$$\theta = \theta_0 \left(1 - \frac{z}{z_0}\right), \quad z_0 = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{\theta_0}{mg}.$$

Давление и плотность атмосферы определяются в соответствии с решением задачи 16 как

$$p = p_0 \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{\gamma/(\gamma-1)} = p_0 \left(1 - \frac{z}{z_0}\right)^{\gamma/(\gamma-1)}, \quad n = \frac{p}{\theta} = n_0 \left(1 - \frac{z}{z_0}\right)^{1/(\gamma-1)}.$$

Графики этих величин представлены на рис. 109. Толщина адиабатической атмосферы в соответствии со сделанной оценкой dT/dz составляет 28–30 км.

Ограниченность рассматриваемой модели достаточно очевидна, и ее частный характер мы уже отмечали. Можно отказаться от модели идеального газа и рассмотреть вместо $pv = \theta$ что-нибудь похитрее, можно отказаться от гидростатического приближения и рассматривать методами аэродинамики течение газовых струй, можно учесть процессы теплообмена (т. е. подняться до уравнений типа Навье—Стокса) и т. д. При этом мы с колоссальным трудом приобретем поправки, а потеряем простоту (граничащую с элементарностью) и наглядность основного результата.

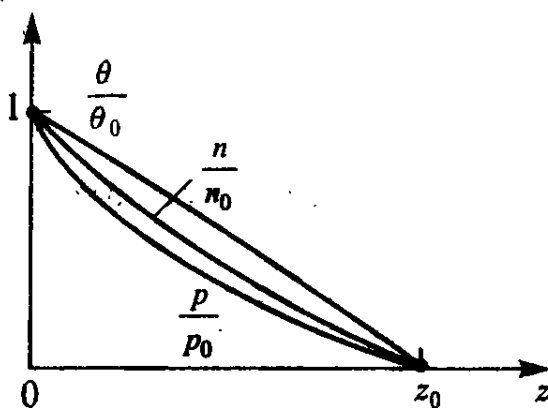


Рис. 109. Зависимости температуры θ , плотности n и давления p от высоты в адиабатической модели атмосферы

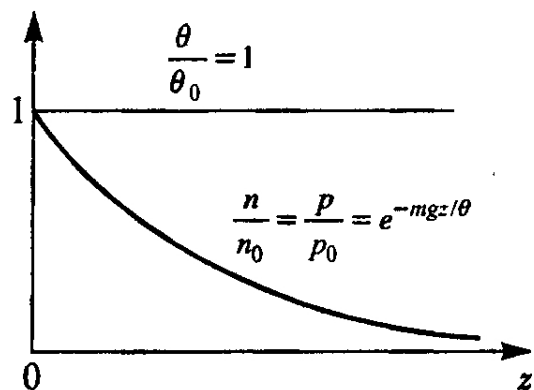


Рис. 110. Локальные характеристики газа в изотермической атмосфере

Заметим еще, что, желая рассмотреть какую-либо модель атмосферы из идеального газа $p = \theta n$, для которого $dp/p = d\theta/\theta + dn/n$, мы имеем в квазистатически-гидростатическом приближении для изменения плотности с высотой

$$n(z + dz) - n(z) = dn = \frac{n}{p} dp - \frac{n}{\theta} d\theta,$$

два слагаемых, в которых величины $dp = p(z + dz) - p(z)$ и $d\theta = \theta(z + dz) - \theta(z)$ связаны соотношением, определяющим какую-либо модель процесса расширения. Выше мы рассмотрели адиабатический вариант — приближение нулевой теплопроводности. Для сравнения рассмотрим изотермический вариант — приближение очень большой теплопроводности, для которого

$$\theta(z) = \theta_0 = \text{const}, \quad d\theta = 0.$$

Тогда

$$dn = \frac{n}{p} dp = \frac{1}{\theta} dp = -\frac{mgn}{\theta} dz,$$

откуда, интегрируя, сразу получаем известное барометрическое распределение (рис. 110)

$$n = n_0 e^{-mgz/\theta}, \quad p = n_0 \theta e^{-mgz/\theta}.$$

Рассмотрим теперь ситуацию б) — смесь воздуха с насыщенным водяным паром. Так как критическая температура для воды ($t \approx 374^\circ \text{C}$) достаточно высока, то в условиях задачи можно воспользоваться для водяного пара приближением, рассмотренным в задачах 46–47, т. е., так же как и для идеального газа, написать (характеристики пара в отличие от характеристик воздуха будут обозначаться волной сверху)

$$d\tilde{s} = \frac{1}{\theta} \tilde{c}_p d\theta - \frac{1}{\theta} \tilde{v} d\tilde{p}.$$

Однако в отличие от рассмотренного в случае а) сухого воздуха в данной ситуации величина $d\tilde{p}$, связанная с $d\theta$ формулой Клапейрона—Клаузиуса, не является независимой величиной:

$$d\tilde{p} = \frac{d\tilde{p}}{d\theta} d\theta = \frac{q}{\theta(\tilde{v} - v_*)} d\theta \approx \frac{q}{\theta\tilde{v}} d\theta,$$

и мы получаем для удельной энтропии

$$d\tilde{s} = \left(\frac{\tilde{c}_p}{\theta} - \frac{q}{\theta^2} \right) d\theta,$$

а также для плотности числа частиц пара $\tilde{n} = 1/\tilde{v} = \tilde{p}/\theta$

$$d\tilde{n} = \frac{d}{d\theta} \left(\frac{\tilde{p}}{\theta} \right) d\theta \cong \frac{\tilde{p}}{\theta^2} \left(\frac{q}{\theta} - 1 \right) d\theta.$$

Если в системе есть еще жидкая фаза (в виде тумана), то в приближении несжимаемой жидкости (см. задачу 45) можно положить

$$ds_* = \frac{1}{\theta} c_* d\theta.$$

Рассмотрим теперь на высоте z слой газа объема 1 см^3 . Его энтропия будет равна

$$S = ns + \tilde{n}\tilde{s} + n_*s_*.$$

В соответствии с предположением об адиабатичности процесса эта величина должна сохраняться для данной порции атмосферы при ее смещении на dz . Учитывая, что $dn = 0$, $d\tilde{n} = -dn_*$, имеем

$$dS = n ds + (\tilde{s} - s_*) d\tilde{n} + \tilde{n} d\tilde{s} + n_* ds_* = 0.$$

Выражения для $d\tilde{n}$, $d\tilde{s}$ и ds_* , как показывают произведенные нами заготовки, пропорциональны $d\theta$, а в выражении для ds для воздуха входит также и член $-v dp/\theta$, в котором в соответствии с гидростатическим приближением следует подставить $dp = -mg dz$. Приводя подобные члены и обозначая $(d\theta/dz)_{\text{сух}} = -mg/c_p$, получим

$$\frac{d\theta}{dz} = -\frac{mg}{c_p} \left\{ 1 + \frac{\tilde{p}}{c_p p} \left(\left(\frac{q}{\theta} \right)^2 - \frac{2q}{\theta} + \tilde{c}_p \right) + \frac{n_* c_* \theta}{c_p p} \right\}^{-1} = \left(\frac{d\theta}{dz} \right)_{\text{сух}} f(\theta).$$

Величина $f(\theta)$ вносит в высотный градиент температуры существенную поправку. Положив $n_* = 0$ (участок атмосферы с насыщенным паром, но без тумана), $c_p = 7/2$ (двухатомный газ — N_2 , O_2 и т. д.), $\tilde{c}_p = 4$ (трехатомный газ — пары H_2O), получим

$$f(\theta) = \left\{ 1 + \frac{8}{7} \frac{\tilde{p}(\theta)}{p} \left(1 - \frac{q}{2\theta} + \left(\frac{q}{2\theta} \right)^2 \right) \right\}^{-1}.$$

В случае учета превращения пара в лед для $f(\theta)$ будет такое же выражение, только с другим q — теплотой возгонки, равной сумме теплот плавления и парообразования. График зависимости величины f от температуры приведен на рис. 111 для двух значений общего давления в атмосфере ($p_{\text{общ}} = 1 \text{ ат}$ и $p_{\text{общ}} = 0,5 \text{ ат}$; промежуточные значения достаточно просто интерполировать). ▷

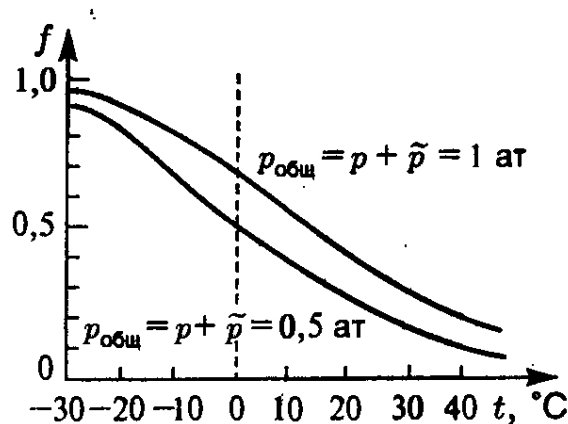


Рис. 111. Температурная зависимость поправочного коэффициента $f(\theta)$, в формуле для высотного градиента температуры в адиабатической атмосфере для случаев $p_{\text{общ}} = p + \tilde{p} = 1 \text{ ат}$ и $p_{\text{общ}} = 0,5 \text{ ат}$

§ 12. Фазовый переход в системе Ван-дер-Ваальса

Задача 50. Используя в качестве уравнения состояния, изотермы которого ниже критической температуры $\theta_{\text{кр}}$ распадаются на два подсемейства (см. § 6, п. а)), уравнение Ван-дер-Ваальса, определить скрытую теплоту перехода q и давление насыщенного пара $p(\theta)$ в случае $\theta \ll \theta_{\text{кр}}$.

Решение. Согласно задаче 19 уравнения состояния

$$p = \frac{\theta}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad c_v = \text{const}$$

определяют удельную внутреннюю энергию ε и удельную энтропию s для всех значений v (как на газовой, так и на жидкостной части изотерм) в виде

$$\varepsilon = c_V \theta + \varepsilon_0 - \frac{a}{v}, \quad s = c_V \ln \theta + s_0 + \ln(v - b).$$

Условие фазового равновесия $\mu(\theta, v_r) = \mu(\theta, v_{\text{ж}})$, где

$$\mu(\theta, v) = \varepsilon(\theta, v) - \theta s(\theta, v) + p(\theta, v)v,$$

можно записать в виде реализации правила Максвелла (см. § 6, п. д))

$$p(v_r - v_{\text{ж}}) = \theta(s(\theta, v_r) - s(\theta, v_{\text{ж}})) - \varepsilon(\theta, v_r) + \varepsilon(\theta, v_{\text{ж}}),$$

откуда следуют формулы для давления насыщенного пара:

$$p = \frac{\theta}{v_r - v_{\text{ж}}} \ln \frac{v_r - b}{v_{\text{ж}} - b} - \frac{a}{v_r v_{\text{ж}}}$$

и скрытой теплоты перехода:

$$q = \theta \Delta s = p \Delta v + \Delta \varepsilon = p(v_r - v_{\text{ж}}) + \frac{a}{v_{\text{ж}}} - \frac{a}{v_r}.$$

Остается только решить эти трансцендентные уравнения совместно с уравнением Ван-дер-Ваальса. Это уже задача для ЭВМ. Мы же рассмотрим частный случай, когда можно обойтись аналитическими методами исследования.

Установим сначала критические масштабы, соответствующие рассматриваемому уравнению Ван-дер-Ваальса. Согласно § 6, п. а) в критической точке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta = -\frac{\theta}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_\theta = \frac{2\theta}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0.$$

Совместно с уравнением Ван-дер-Ваальса это дает

$$p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}, \quad \theta_{\text{кр}} = \frac{8a}{27b}, \quad v_{\text{кр}} = 3b.$$

В случае $\theta/\theta_{\text{кр}} \ll 1$ для газовой фазы, когда $v_r \gg v_{\text{ж}}$ и $p \gg a/v_r^2$, исходное уравнение Ван-дер-Ваальса целесообразно представить в виде

$$v_r = \frac{\theta}{p} \left(1 + \frac{b}{v_r - b} - \frac{a}{v_r \theta} \right),$$

а для жидкой фазы, когда $v_{\text{ж}} \sim b$ и $a/v_{\text{ж}}^2 \gg p$, — в виде

$$v_{\text{ж}} - b = \frac{v_{\text{ж}}^2 \theta}{a} \left/ \left(1 + \frac{p v_{\text{ж}}^2}{a} \right) \right.,$$

откуда уже легко получить приближенные выражения

$$v_r \cong \frac{\theta}{p} \left(1 - \frac{ap}{\theta^2} \right), \quad v_{\text{ж}} \cong b \left(1 + \frac{b\theta}{a} \right).$$

Подставляя их в формулу для q , получим

$$q \cong \frac{a}{b} = \frac{27}{8} \theta_{\text{кр}}$$

(линейные по $\theta/\theta_{\text{кр}}$ члены взаимно уничтожаются, а квадратичные не гарантированы приближениями для v_r и $v_{\text{ж}}$). Формула же для давления насыщенного пара в самом грубом приближении приводит к результату

$$p = \frac{a}{b^2} e^{-a/b\theta} = \frac{a}{b^2} e^{-q/\theta} = 27 p_{\text{кр}} e^{-27\theta_{\text{кр}}/8\theta},$$

который вполне согласуется с уравнением, рассмотренным в задаче 46. Область критической точки для уравнения Ван-дер-Ваальса будет рассмотрена в задаче 53.

Аналогичные расчеты можно произвести и на основе какого-либо другого, более «реалистического» уравнения состояния (уравнение Ван-дер-Ваальса было выбрано как самое простое).

Заметим, наконец, что полученные выше «низкотемпературные» результаты не следует понимать буквально. Использованное приближение $c_V = \text{const}$ и само уравнение, как уже

отмечалось в § 4, п. г) при обсуждении следствий III начала термодинамики, не допускают предельного перехода $\theta \rightarrow 0$ (см. § 4, III). В этой области при $\theta \rightarrow 0$ как энтропия жидкости, так и энтропия газа обязаны стремиться к нулю, $s_r \rightarrow 0$, $s_{\text{ж}} \rightarrow 0$, и мы должны иметь

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \rightarrow 0, \quad q = \theta \Delta s \rightarrow 0, \quad p = \theta \frac{\Delta s}{\Delta v} - \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta v} \rightarrow \frac{(\varepsilon_0)_{\text{ж}} - (\varepsilon_0)_r}{v_r - v_{\text{ж}}} = \text{const.} \quad \triangleright$$

Задача 51. Исследовать барометрическое распределение давления и плотности числа частиц двухфазной системы, помещенной в однородное поле тяжести (см. § 6, п. б)) и задаваемой уравнением состояния Ван-дер-Ваальса, ограничиваясь использованным в предыдущей задаче приближением $\theta \ll \theta_{\text{кр}}$.

Решение. Сохраняя в выражении для химического потенциала газа Ван-дер-Ваальса, полученного в задаче 19, зависимость от удельного объема, имеем в качестве условия равновесия системы во внешнем однородном поле силы тяжести $U(z) = mgz$

$$-\theta \ln(v - b) - \frac{2a}{v} + \frac{\theta b}{v - b} + mgz = \text{const}(\theta),$$

где несущественная в данном исследовании величина $\text{const}(\theta)$ определяется в конечном счете из условия нормировки

$$N = \int_{(V)} n(z) d\vec{r}.$$

Это трансцендентное уравнение решает поставленную задачу относительно распределения по высоте плотности числа частиц $n(z) = 1/v(z)$, что достаточно убедительно подтверждается приведенными на рис. 112 графиками $\mu(\theta, v)$ и $p(\theta, v)$: график $p = p(\theta, v)$ определяет

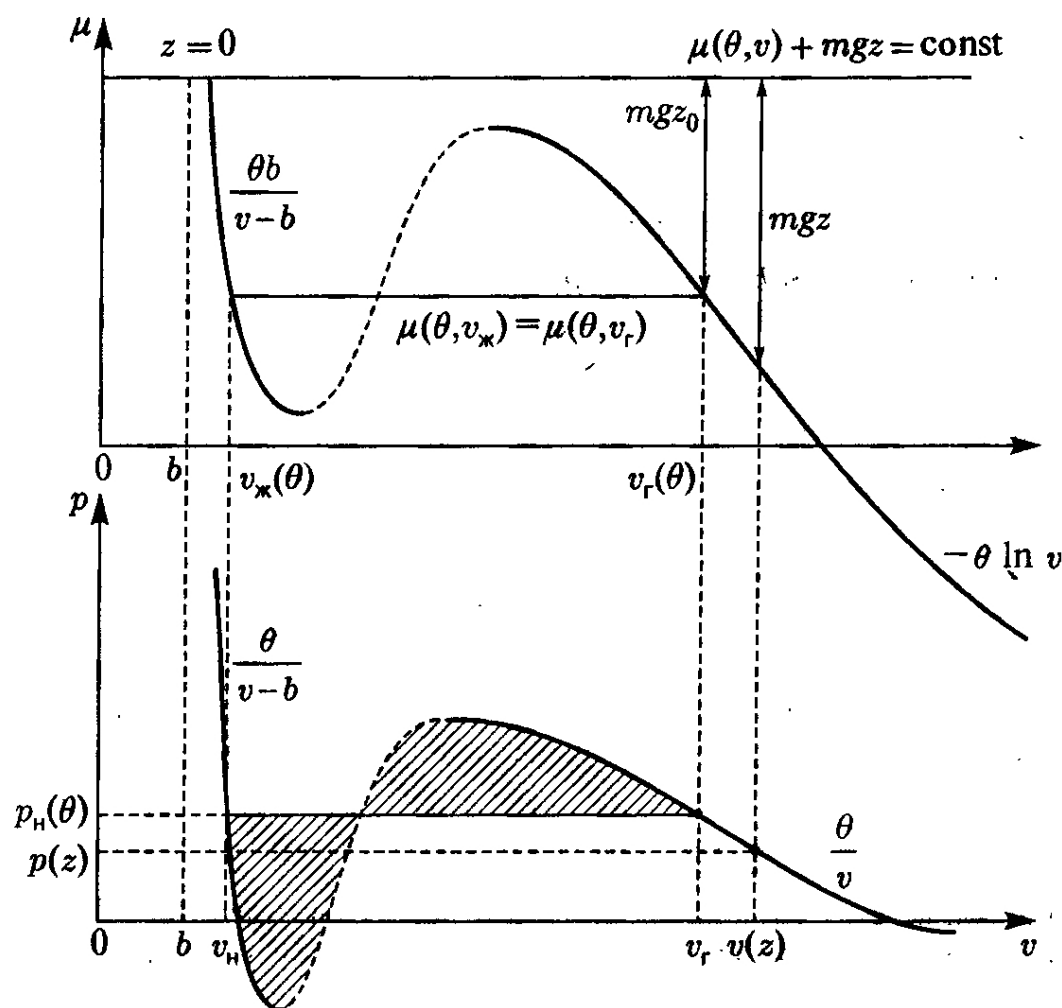


Рис. 112. Графики изотерм химического потенциала $\mu(\theta, v)$ и давления $p(\theta, v)$ для газа Ван-дер-Ваальса (и ему подобных), поясняющее схему расчета барометрических распределений плотности числа частиц $n(z) = 1/v(z)$ и давления $p(z)$

при заданной температуре $\theta < \theta_{кр}$ значения удельных объемов жидкой и газообразной фаз, $v_{ж}$ и $v_{г}$, согласно процедуре, изложенной в предыдущей задаче и в § 6, п. д) (правило Максвелла), точки же графика $\mu = \mu(\theta, v)$ в параметрическом варианте определяют значения удельного объема $v(z)$ (и соответственно плотности $n(z) = 1/v(z)$) и давления $p(z)$ на высоте z над дном сосуда. В графическом варианте задача выглядит достаточно элементарно, чего нельзя сказать об аналитическом ее решении. Чтобы не громоздить мало выразительные поправочные члены, тем более, что результаты, полученные на основе использования уравнения Ван-дер-Ваальса в области, где оно не имеет научного подтверждения (см. том 2, гл. 3, § 1, п. г)), могут представлять лишь иллюстративный интерес, ограничимся случаем $\theta \ll \theta_{кр}$, для которого, как мы убедились на примере предыдущей задачи, решение может быть получено в достаточно простой аналитической форме.

Решая трансцендентное уравнение $\mu(\theta, v(z)) + mgz = \text{const}$ в самом грубом варианте для случая $\theta \ll \theta_{кр}$, мы будем полагать, что количество жидкости в системе конечно (т. е. ее уровень над дном сосуда $z_0 > 0$) и оно регулируется положением $z = h$ верхней «крышки» вертикального цилиндра, температурой θ и общим количеством молекул в системе.

1. Область «жидкой» фазы. Полагая в области $v \leq v_{ж}$

$$v = b(1 + \xi), \quad \xi \ll 1,$$

сохраним в выражениях для $\mu(\theta, v)$ и $p(\theta, v)$ только главные члены

$$p = \frac{\theta}{b\xi} - \frac{a}{b^2}(1 - 2\xi + \dots) \approx \frac{\theta}{b\xi}, \quad \mu = -\theta \ln b - \theta \ln \xi - \frac{2a}{b}(1 - \xi + \dots) + \frac{\theta}{\xi} + \varphi(\theta) \approx \frac{\theta}{\xi} + \varphi.$$

Тогда условие равновесия жидкости в поле mgz приобретает вид

$$\frac{\theta}{\xi} \cong -mgz + \text{const.}$$

Выразим величину ξ через давление, $\xi = \theta/bp$, и учтем, что

$$\frac{mgz}{v} = \rho gz \cong \frac{mgz}{b},$$

где $\rho = mn = m/v$ — массовая плотность вещества. Тогда получим

$$p(z) \cong \text{const} - \frac{mgz}{b} = p_0 - \rho gz$$

— известное соотношение гидростатики, обеспечивающее выполнение закона Архимеда. Так как при $z = z_0$ давление на жидкость равно давлению насыщенного пара $p_n(\theta)$, то

$$p(z_0) = p_n = p_0 - \rho gz_0,$$

где согласно предыдущей задаче

$$p_n = \frac{a}{b^2} e^{-a/b\theta}.$$

2. Область газообразной фазы, $\theta \ll \theta_{кр}$, $v \gg v_{кр} = 3b$, $p \gg a/v^2$. Пренебрегая в самом грубом приближении «вириальными» поправками,

$$p = \frac{\theta}{v} - \frac{a}{v^2} + \frac{b}{v^2} + \dots \cong \frac{\theta}{v}, \quad \mu = -\theta \ln v + 2\frac{\theta b}{v} - 2\frac{a}{v} + \dots \cong -\theta \ln v,$$

получаем, как в случае идеального газа, в области $z > z_0$

$$p(z) = \text{const} e^{-mgz/\theta} = p_n e^{-mg(z-z_0)/\theta}, \quad n(z) = \frac{p(z)}{\theta} = \frac{p_n}{\theta} e^{-mg(z-z_0)/\theta}.$$

Скачок плотности на высоте z_0 определяется соотношениями

$$n_{ж} = \frac{1}{b(1+\xi)} \cong \frac{1}{b} \left(1 - \frac{\theta}{pb}\right) \cong \frac{1}{b}, \quad n_{г} = n_n = \frac{p_n}{\theta} = \frac{a}{\theta b^2} e^{-a/b\theta},$$

или в относительном варианте

$$\frac{n_n}{n_{ж}} = \frac{a}{\theta b} e^{-a/b\theta}.$$

Так как $a/\theta b = 27\theta_{кр}/8\theta \gg 1$, то $(n_n/n_{ж})|_{z=z_0} \ll 1$, что отражено на графике, приведенном на рис. 113.

Пространственное разделение фаз, спровоцированное в рассматриваемом случае внешним полем $U(z) = mgz$, сохраняется и при очень малой величине последнего (т. е. при $g \rightarrow 0$). Без введения такого поля (явного или просто воображаемого) с теоретической точки зрения совершенно непонятно, как из первоначально пространственно однородной системы, задаваемой гладкими уравнениями состояния $p(\theta, v)$ и $c_{VN}(\theta, v)$, при понижении температуры ниже критической происходит пространственное разделение системы на две макроскопические части с характерным скачком плотности $n(\vec{r})$ на границе между ними (у нас — на высоте z_0). Включение внешнего силового поля (даже бесконечно малого) прежде всего обеспечивает пространственную односвязность каждой из фаз и вместе с этим снимает вырождение по различным пространственным вариантам их расположения друг относительно друга. Поэтому спонтанно возникающая при $\theta < \theta_{кр}$ пространственная асимметрия системы становится определенно конкретной, в частности, при нашем выборе поля $U(z) = mgz$ жидкость, как это мы привыкли в жизни, располагается внизу в интервале высот $0 < z < z_0$, а выше, при $z > z_0$ — газ (при других вариантах поля $U(\vec{r})$ возникают другие варианты их взаиморасположения). При полном выключении этого поля приобретенная системой в результате снятия упомянутого выше вырождения пространственная неоднородность сохраняется. В микроскопической теории рассмотренная нами процедура снятия вырождения (не только по пространственным расположениям, но и других типов вырождения) связана с введением в статистическую теорию понятия квазисредних (см. в качестве достаточно наглядных примеров том 2, гл. 3, § 1, п. е) и § 2, п. а)).

В заключение отметим, что полученные выше результаты в известном смысле являются базовыми, так как использованные при расчетах приближения для $p(\theta, v)$ (и соответственно для $\mu(\theta, v)$) в областях $v \leq v_*(\theta)$ и $v \geq v_r(\theta)$ характерны не только для использованного нами первоначального уравнения Ван-дер-Ваальса, но и для последующих его же вариантов, для уравнения Дитеричи и т. д. Уточнение этих результатов, т. е. учет сжимаемости жидкости в области $v \leq v_*(\theta)$, а также расчет поправок на ван-дер-ваальсовость в области $v \geq v_r(\theta)$, которое читатель может попытаться сделать самостоятельно, не вносит существенных корректив в общую картину барометрического распределения в двухфазной системе. ▷

Задача 52. Для системы, макроскопическое поведение которой определяется калорическим уравнением состояния $c_V = c_V(\theta, v)$ и уравнением состояния $p = p(\theta, v)$ ван-дер-ваальсова типа, которое при температуре ниже критической $\theta < \theta_{кр}$ дополнено максвелловским построением прямолинейного участка изотермы $p = p_n(\theta)$, соответствующей двухфазному (условно жидкому и газообразному) состоянию системы (см. § 6, п. д)), определить поведение общей теплоемкости системы $\tilde{c}(\theta, v)$ вдоль этого двухфазного участка $v_*(\theta) \leq v \leq v_r(\theta)$. В качестве примера исследовать это поведение для газа Ван-дер-Ваальса при температурах $\theta \ll \theta_{кр}$ (см. задачу 50).

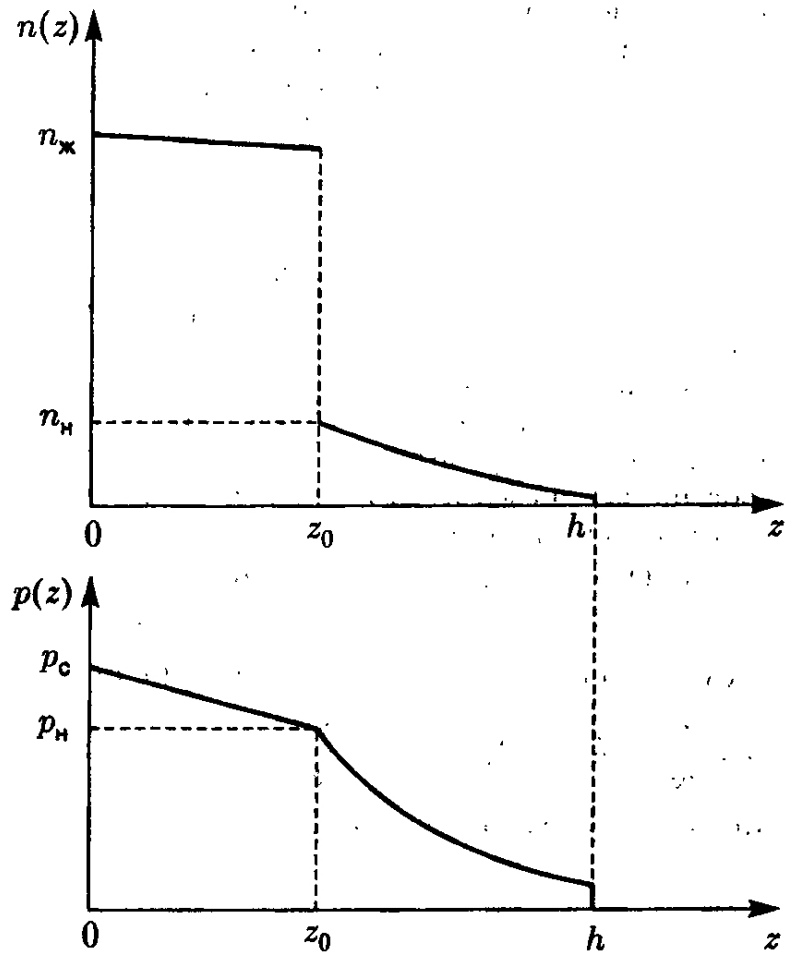


Рис. 113. Барометрическое распределение плотности числа частиц и давления в двухфазной системе Ван-дер-Ваальса при $\theta < \theta_{кр}$

Решение. Так как вдоль прямолинейного участка изотермы, определяемой условием фазового равновесия

$$\mu(\theta, p_n(\theta)) = \mu(\theta, v_{\text{ж}}(\theta, p_n(\theta))) = \mu(\theta, v_{\text{г}}(\theta, p_n(\theta))),$$

химический потенциал не зависит от величины «суммарного» удельного объема v , то на участке изотермы $v_{\text{ж}}(\theta, p_n(\theta)) \leq v \leq v_{\text{г}}(\theta, p_n(\theta))$ имеем

$$\mu = f(\theta, v_{\text{ж}}) + p_n v_{\text{ж}} = f(\theta, v_{\text{г}}) + p_n v_{\text{г}} = \tilde{f}(\theta, v) + p_n v,$$

где $f(\theta, v_{\text{ж}}(\theta, p_n(\theta)))$ и $f(\theta, v_{\text{г}}(\theta, p_n(\theta)))$ — значения удельной свободной энергии, определяемой исходным уравнением $p = p(\theta, v)$ в точках $v = v_{\text{ж}}$ и $v = v_{\text{г}}$, а $\tilde{f}(\theta, v)$ — удельная свободная энергия двухфазной смеси, описываемой прямолинейным участком изотермы. Дифференцируя со знаком минус эту величину $\tilde{f}(\theta, v)$ по температуре,

$$\tilde{s}(\theta, v) = -\frac{\partial \tilde{f}(\theta, v)}{\partial \theta} = -\frac{\partial}{\partial \theta}(\mu(\theta, p_n(\theta)) - p_n(\theta)v) = -\frac{\partial \mu(\theta, p_n)}{\partial \theta} - \frac{\partial \mu(\theta, p_n)}{\partial p_n} \frac{\partial p_n}{\partial \theta} + v \frac{\partial p_n}{\partial \theta},$$

и учитывая, что если $\mu(\theta, p)$ — химический потенциал, рассчитанный с помощью исходных, т. е. не спрямленных уравнений состояния, то производные $-\partial \mu(\theta, p)/\partial \theta$ и $\partial \mu(\theta, p)/\partial p$, взятые в точках левее $v = v_{\text{ж}}$ и правее $v = v_{\text{г}}$, при значении $p = p_n(\theta)$ соответствуют значениям удельной энтропии и удельного объема соответственно чистых жидкой $s_{\text{ж}} = s(\theta, v_{\text{ж}})$ и газообразной $s_{\text{г}} = s(\theta, v_{\text{г}})$ фаз, сразу получаем два варианта для удельной энтропии двухфазной смеси,

$$s(\theta, v) = s_{\text{ж}} + (v - v_{\text{ж}}) \frac{\partial p_n}{\partial \theta} = s_{\text{г}} - (v_{\text{г}} - v) \frac{\partial p_n}{\partial \theta},$$

которые благодаря уравнению Клапейрона—Клаузиуса $\partial p_n / \partial \theta = (s_{\text{г}} - s_{\text{ж}}) / (v_{\text{г}} - v_{\text{ж}})$ полностью соответствуют друг другу. Более того, исключая величину $\partial p_n / \partial \theta$, мы получим, что

$$\tilde{s}(\theta, v) = (1 - \xi)s_{\text{ж}} + \xi s_{\text{г}} = s_{\text{ж}} + \xi \frac{q}{\theta},$$

где $\xi = (v - v_{\text{ж}}) / (v_{\text{г}} - v_{\text{ж}})$ — так называемый «коэффициент сухости» смеси насыщенного пара и жидкости, изменяющейся в пределах $0 \leq \xi \leq 1$, а $q = \theta(s_{\text{г}} - s_{\text{ж}})$ — удельная величина скрытой теплоты испарения.

Эта формула достаточно наглядна. В соответствии с ней движение вдоль горизонтального участка изотермы сопровождается дополнительными энергетическими затратами на теплоту испарения, поэтому заранее становится ясным, что объединенная теплоемкость двухфазной системы $\tilde{c}_V(\theta, v)$ не может оставаться равной величине $c_V(\theta, v)$, задаваемой исходным калорическим уравнением.

Обозначим $c_V(\theta, v_{\text{ж}})$ и $c_V(\theta, v_{\text{г}})$ величины удельных теплоемкостей системы, задаваемые исходным калорическим уравнением в точках, непосредственно левее $v = v_{\text{ж}}(\theta)$ и правее $v = v_{\text{г}}(\theta)$, и заметим, что ввиду равенства давления насыщенного пара давлению, определяемому исходным уравнением состояния в только что упомянутых «внешних» точках $v_{\text{ж}}$ и $v_{\text{г}}$, $p_n(\theta) = p(\theta, v_{\text{ж}}(\theta)) = p(\theta, v_{\text{г}}(\theta))$, производную $\partial p_n(\theta) / \partial \theta$ можно выразить через производную от уравнения состояния $p = p(\theta, v)$, взятое в точках $v = v_{\text{ж}}(\theta)$ и $v = v_{\text{г}}(\theta)$,

$$\frac{\partial p_n}{\partial \theta} = \frac{\partial p_{\text{ж}}}{\partial \theta} + \frac{\partial p_{\text{ж}}}{\partial v_{\text{ж}}} \frac{\partial v_{\text{ж}}}{\partial \theta} = \frac{\partial p_{\text{г}}}{\partial \theta} + \frac{\partial p_{\text{г}}}{\partial v_{\text{г}}} \frac{\partial v_{\text{г}}}{\partial \theta},$$

где $p_{\text{ж}} = p(\theta, v_{\text{ж}})$ и $p_{\text{г}} = p(\theta, v_{\text{г}})$. Тогда для теплоемкости в двухфазной области $v_{\text{ж}} < v < v_{\text{г}}$

$$\tilde{c}_V(\theta, v) = \theta \frac{\partial \tilde{s}(\theta, v)}{\partial \theta}$$

получаем в соответствии с выбором формулы для энтропии тоже два варианта эквивалентных выражений

$$\tilde{c}_V(\theta, v) = c_V(\theta, v_{\text{ж}}) + (v - v_{\text{ж}}) \theta \frac{\partial^2 p_n}{\partial \theta^2} - \theta \left(\frac{\partial v_{\text{ж}}}{\partial \theta} \right)^2 \frac{\partial p_{\text{ж}}}{\partial v_{\text{ж}}},$$

$$\tilde{c}_V(\theta, v) = c_V(\theta, v_{\text{г}}) - (v_{\text{г}} - v) \theta \frac{\partial^2 p_n}{\partial \theta^2} - \theta \left(\frac{\partial v_{\text{г}}}{\partial \theta} \right)^2 \frac{\partial p_{\text{г}}}{\partial v_{\text{г}}}.$$

Возникшее при сопоставлении этих формул для $\tilde{c}(\theta, v)$ дополнительное соотношение

$$c_V(\theta, v_{\text{ж}}) - c_V(\theta, v_{\text{г}}) + (v_{\text{г}} - v_{\text{ж}}) \frac{\partial^2 p_{\text{н}}}{\partial \theta^2} = - \left(\frac{\partial v_{\text{г}}}{\partial \theta} \right)^2 \frac{\partial p_{\text{г}}}{\partial v_{\text{г}}} + \left(\frac{\partial v_{\text{ж}}}{\partial \theta} \right)^2 \frac{\partial p_{\text{ж}}}{\partial v_{\text{ж}}}$$

следуют из уравнения Клапейрона—Клаузиуса, если аккуратно продифференцировать еще раз производную $\partial p_{\text{н}}/\partial \theta$.

Необходимо отметить, что полученный результат для теплоемкости $\tilde{c}(\theta, v)$ системы на максвелловском участке изотермы полностью удовлетворяет требованию согласования (*) (см. § 4, п. 6)) с уравнением состояния на этом участке $\tilde{p}(\theta, v) = p_{\text{н}}(\theta)$,

$$\frac{\partial \tilde{c}_V(\theta, v)}{\partial v} = \theta \frac{\partial^2 p_{\text{н}}(\theta)}{\partial \theta^2}.$$

Характер изменений обсуждаемых величин на участке изотермы $v_{\text{ж}} \leq v \leq v_{\text{г}}$ представлен на рис. 114.

Для полноты картины выпишем выражения для свободной энергии $\tilde{f}(\theta, v)$ и внутренней энергии $\tilde{\varepsilon}(\theta, v)$ в двухфазном интервале $v_{\text{ж}} \leq v \leq v_{\text{г}}$ скорректированной изотермы $\tilde{p}(\theta, v) = p_{\text{н}}(\theta)$. Их зависимость от параметра v в соответствии с исходными положениями оказывается тоже линейной,

$$\begin{aligned} \tilde{f}(\theta, v) &= \tilde{f}(\theta, v_{\text{ж}}(\theta)) - p_{\text{н}}(\theta)(v - v_{\text{ж}}(\theta)) = \\ &= f(\theta, v_{\text{г}}(\theta)) + p_{\text{н}}(\theta)(v_{\text{ж}}(\theta) - v), \\ \tilde{\varepsilon}(\theta, v) &= \tilde{f}(\theta, v) + \theta \tilde{s}(\theta, v) = \\ &= \varepsilon(\theta, v_{\text{ж}}(\theta)) + (v - v_{\text{ж}}(\theta)) \left(\theta \frac{\partial p_{\text{н}}(\theta)}{\partial \theta} - p_{\text{н}}(\theta) \right) = \\ &= \varepsilon(\theta, v_{\text{г}}(\theta)) - (v_{\text{г}}(\theta) - v) \left(\theta \frac{\partial p_{\text{н}}(\theta)}{\partial \theta} - p_{\text{н}}(\theta) \right). \end{aligned}$$

С учетом очевидного соотношения $f_{\text{г}} = f_{\text{ж}} - p_{\text{н}}(v_{\text{г}} - v_{\text{ж}})$ эти выражения (как ранее и энтропию) можно записать, используя параметр сухости $\xi = (v - v_{\text{ж}})/(v_{\text{г}} - v_{\text{ж}})$, в виде

$$\begin{aligned} \tilde{f}(\theta, v) &= (1 - \xi) f(\theta, v_{\text{ж}}(\theta)) + \xi f(\theta, v_{\text{г}}(\theta)), \\ \tilde{\varepsilon}(\theta, v) &= (1 - \xi) \varepsilon(\theta, v_{\text{ж}}(\theta)) + \xi \varepsilon(\theta, v_{\text{г}}(\theta)), \end{aligned}$$

где использованное дополнительное соотношение для удельной внутренней энергии

$$\varepsilon(\theta, v_{\text{г}}(\theta)) = \varepsilon(\theta, v_{\text{ж}}(\theta)) - (v_{\text{г}}(\theta) - v_{\text{ж}}(\theta)) \left(\theta \frac{\partial p_{\text{н}}(\theta)}{\partial \theta} - p_{\text{н}}(\theta) \right)$$

при учете формулы Клапейрона—Клаузиуса для $\partial p_{\text{н}}/\partial \theta$ выражает исходное для построения горизонтального участка изотермы соотношение $\mu(\theta, v_{\text{ж}}(\theta, p_{\text{н}}(\theta))) = \mu(\theta, v_{\text{г}}(\theta, p_{\text{н}}(\theta)))$.

В качестве конкретного примера рассмотрим как бы в продолжении задачи 50 газ Ван-дер-Ваальса при температуре $\theta \ll \theta_{\text{кр}}$. Используя полученные в приближении $a/b\theta = 27\theta_{\text{кр}}/8\theta \gg 1$ в этой задаче результаты, имеем в точке $v = v_{\text{ж}}$

$$\frac{\partial v_{\text{ж}}}{\partial \theta} \cong \frac{\partial}{\partial \theta} b \left(1 - \frac{b\theta}{a} \right) \cong \frac{b^2}{a}; \quad \frac{\partial p_{\text{ж}}}{\partial v_{\text{ж}}} \cong \frac{\partial}{\partial v_{\text{ж}}} \frac{\theta}{v_{\text{ж}} - b} \cong - \frac{a^2}{b^4 \theta}$$

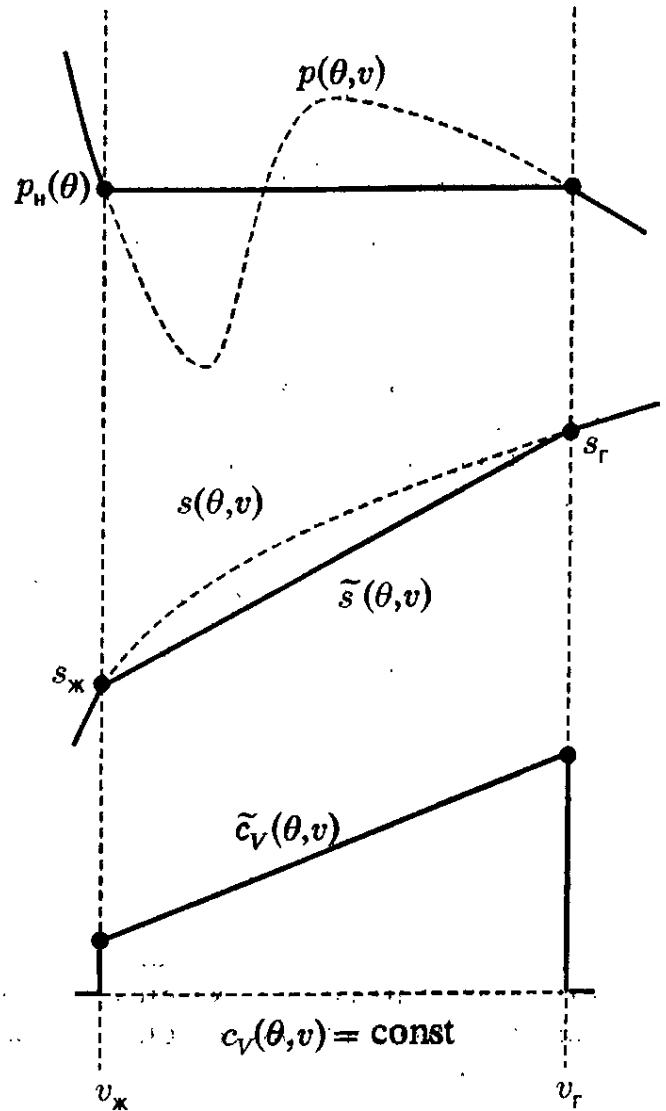


Рис. 114. Характер поведения при $\theta < \theta_{\text{кр}}$ изотерм давления, энтропии и теплоемкости c_V , соответствующих исходным уравнениям состояния (пунктир) и исправленным в соответствии с максвелловской процедурой для упрощенного варианта $c_V(\theta, v) = \text{const}$

и в точке $v = v_r$

$$\frac{\partial v_r}{\partial \theta} \cong \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\theta}{p_n(\theta)} \cong \frac{b}{\theta} e^{a/b\theta}; \quad \frac{\partial p_r}{\partial v_r} \cong -\frac{p_r}{v_r} \cong -\frac{a^2}{b^4\theta} e^{-2a/b\theta}.$$

Подставляя эти конкретные выражения в общие формулы, получаем для скачка удельного объема

$$v_r - v_k \cong \frac{\theta b^2}{a} e^{a/b\theta} = b \frac{8\theta}{27\theta_{кр}} e^{27\theta_{кр}/8\theta}$$

и для поведения удельной теплоемкости \bar{c}_v внутри этого интервала в двух, как и ранее, вариантах

$$\bar{c}_v(\theta, v) = c_v + (v - v_k) \frac{a^3}{b^4\theta^3} e^{-a/b\theta} + 1 = c_v + 1 + \xi \left(\frac{27\theta_{кр}}{8\theta} \right)^2,$$

$$\begin{aligned} \bar{c}_v(\theta, v) &= c_v - (v_r - v) \frac{a^3}{b^4\theta^3} e^{-a/b\theta} + \frac{a^2}{b^2\theta^2} \left(1 - \frac{b\theta}{a} \right)^2 = \\ &= c_v + 1 - (1 - \xi) \left(\frac{27\theta_{кр}}{8\theta} \right)^2 + \left(\frac{27\theta_{кр}}{8\theta} \right)^2 \left(1 - \frac{16\theta}{26\theta_{кр}} \right), \end{aligned}$$

свидетельствующих о большом перепаде величины \bar{c}_v в точках $v = v_k$ и $v = v_r$,

$$\bar{c}_v(\theta, v_r) - \bar{c}_v(\theta, v_k) \cong \left(\frac{27\theta_{кр}}{8\theta} \right)^2 \gg 1.$$

Исследование поведения теплоемкости \bar{c}_v и других характеристик ван-дер-ваальсовой системы при температурах, близких к критической, когда в нашем распоряжении появляется малый параметр $|\theta - \theta_{кр}|/\theta_{кр} \ll 1$, мы отнесем к следующей задаче 53, специально посвященной исследованию системы в окрестности критической точки. \triangleright

Задача 53. Исследовать особенности системы, описываемой уравнением состояния Ван-дер-Ваальса, вблизи ее критической температуры.

Решение. Запишем уравнение Ван-дер-Ваальса (см. задачу 19)

$$p = \frac{\theta}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad \epsilon = c_v \theta + \epsilon_0 - \frac{a}{v}$$

и все относящиеся к этой системе термодинамические характеристики в масштабе критических значений (см. задачу 50)

$$p_0 = \frac{a}{27b^2}, \quad v_0 = 3b, \quad \theta_0 = \frac{8a}{27b}.$$

Будем тогда иметь, обозначая $\pi = p/p_0$, $\varphi = v/v_0$, $\tau = \theta/\theta_0$, для давления и внутренней энергии

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2}, \quad \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\theta_0} = c_v \tau - \frac{9}{8\varphi}.$$

Постоянные a и b , которые для различных газов имеют различные же значения, как мы видим, выпали, и если бы все неидеальные системы описывались уравнением Ван-дер-Ваальса (или еще каким-либо уравнением, содержащим только два параметра), то мы получили бы универсальное для всех них описание с помощью уравнений и соотношений в безразмерных переменных π , φ , τ (которые можно было бы просто протабулировать на все случаи жизни), причем какое-либо одно состояние этой безразмерной системы соответствовало бы различным по θ , p и v «соответственным» состояниям реальных газов. Этот закон подобия, или, как его называли раньше, закон *соответственных состояний*, конечно, остается неосуществимой мечтой, так как двух параметров, как оказалось, слишком мало для реальной идентификации даже какого-либо отдельного класса термодинамических систем (в которых к тому же возможны фазовые переходы).

Для области $\theta < \theta_0$ запишем (см. задачу 50) выражения для давления насыщенного пара $p_n(\theta)$ и скрытой теплоты перехода $q(\theta)$:

$$\pi_n = \frac{8}{3} \tau \frac{1}{\varphi_r - \varphi_k} \ln \frac{3\varphi_r - 1}{3\varphi_k - 1} - \frac{3}{\varphi_r \varphi_k}, \quad \bar{q} = \frac{q}{\theta_0} = \frac{3}{8} (\varphi_r - \varphi_k) \left(\pi + \frac{3}{\varphi_r \varphi_k} \right).$$

Заметим, кстати, что уравнение Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{d\pi_n}{d\tau} = \frac{8}{3} \frac{\tilde{q}}{\tau(\varphi_r - \varphi_k)}$$

в области критической точки, когда $\tau \rightarrow 1$, $\pi \rightarrow 1$, $\varphi_r \rightarrow \varphi_k \rightarrow 1$, имеет, как это видно из написанных выше формул, простое решение

$$d\pi_n/d\tau \rightarrow 4 \quad \text{или} \quad \pi_n(\tau) = 1 + 4(\tau - 1) + \dots$$

В наших исследованиях нам понадобятся еще выражения для изотермической сжимаемости и разности теплоемкостей.

Воспользовавшись формулами из задачи 19, получаем в безразмерных переменных

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta = \frac{a}{81b^3} \left(\frac{\partial \pi}{\partial \varphi}\right)_\tau = \frac{a}{81b^3} \left(-\frac{24\tau}{(3\varphi - 1)^2} + \frac{6}{\varphi^3}\right),$$

$$c_p - c_v = -\frac{3}{8} \tau \left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)_\varphi^2 / \left(\frac{\partial \pi}{\partial \varphi}\right)_\tau = 1 + \frac{(3\varphi - 1)^2}{4\tau\varphi^3 - (3\varphi - 1)^2}.$$

Введем переменные x , y , z , характеризующие отклонение объема, давления и температуры от критических значений:

$$\varphi = 1 + x, \quad \pi = 1 + y, \quad \tau = 1 + z.$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса в этих переменных имеет вид

$$2y + 7xy + 8x^2y + 3x^3y + 3x^3 = 8z + 16xz + 8x^2z.$$

Изотермы, соответствующие этому уравнению (рис. 115), в области $z < 0$ должны быть дополнены процедурой построения участка двухфазной изотермы (см. § 6, п. д)). Подставляя

$$y_n = 4z + \dots$$

в уравнение состояния, получаем, сохраняя лишь самые сильные члены,

$$28zx + 3x^3 \cong 16zx.$$

Решение $x = 0$ соответствует термодинамически неустойчивому состоянию ($(\partial y/\partial x)_z > 0$), а два других —

$$x \cong \pm 2\sqrt{-z} \cong \pm \sqrt{-y_n}$$

соответствуют параметрам газообразной и жидкой фаз:

$$x_r \cong 2\sqrt{-z}, \quad x_k \cong -2\sqrt{-z}, \quad x_r - x_k \cong 4\sqrt{-z}.$$

Последнее соотношение определяет критический индекс β (см. § 6, п. к)). Он оказался равным $\beta = 1/2$. Для скрытой теплоты фазового перехода жидкость—газ получаем

$$\tilde{q} \cong \frac{3}{2}(x_r - x_k) \cong 6\sqrt{-z}.$$

Характеристики двухфазного состояния в области, примыкающей к критической точке, изображены на рис. 116. Вдоль критической изотермы $z = 0$ имеем

$$y = -\frac{3x^3}{2},$$

таким образом, для системы Ван-дер-Ваальса критический показатель $\delta = 3$.

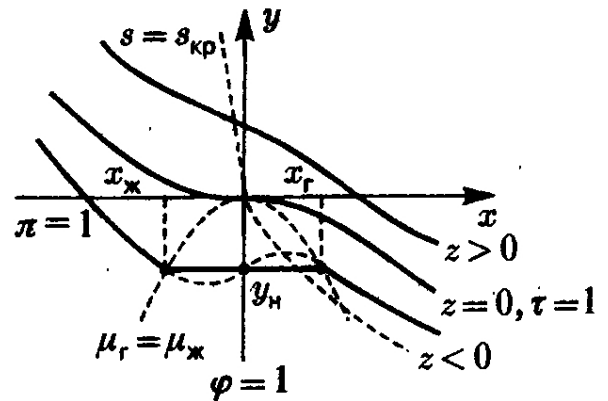


Рис. 115. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса в области критической точки. Пунктирными линиями обозначены граница области сосуществования фаз $\mu_r = \mu_k$ и критическая адиабата $s = s_{кр}$

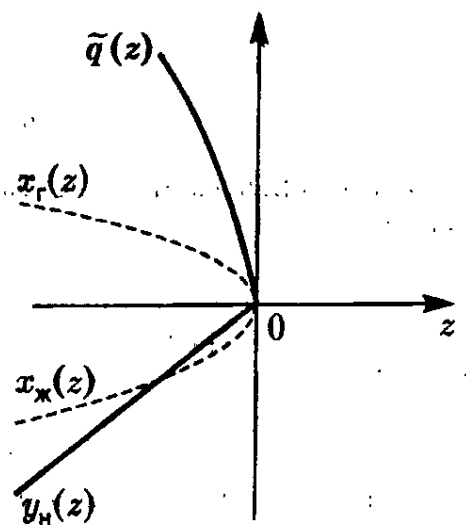


Рис. 116. Графики зависимостей от $z = (\theta - \theta_0)/\theta_0$ скрытой теплоты перехода \tilde{q} , давления насыщенного пара y_n и удельных объемов $\varphi = 1 + x$ жидкой и газообразной фаз

Рассмотрим характеристики системы вдоль критической изохоры $x = 0$. Согласно уравнению состояния имеем вдоль нее (сохраняем только главные члены)

$$\begin{cases} 2y = 8z, \\ 2\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z + 7y = 16z, \\ 2\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = 8, \end{cases}$$

отсюда следует для изотермической сжимаемости

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -6z,$$

т. е. критический показатель $\gamma = 1$. Для разности теплоемкостей, полагая $\varphi = 1$ (или $x = 0$) в выписанной выше формуле, получаем

$$c_p - c_v \Big|_{z \rightarrow 0, x=0} = 1 + \frac{1}{\tau - 1} = \frac{1+z}{z} \cong \frac{1}{z}.$$

Чтобы определить теплоемкость c_v в точке $x = 0$ при $z < 0$, необходимо учесть, что этой точке на рис. 115 соответствует двухфазное состояние жидкость—газ. Располагая результатами задачи 52, можно воспользоваться полученной там формулой для теплоемкости \tilde{c}_v , переписав ее в терминах x , y , z и произведя довольно сложные дробно-степенные разложения по z ($z = -|z| < 0$) величин x_r , x_{*} , y_{*} и т. д. Проще, однако, решить эту проблему автономно. Воспользовавшись выражением для удельной энтропии газа Ван-дер-Ваальса,

$$s(\theta, v) = c_v \ln \theta + \ln(v - b) + s_0,$$

и формулой для энтропии двухфазного состояния при $z < 0$, записанной с привлечением коэффициента сухости $\xi = (v - v_{*})/(v_r - v_{*})$ (см. задачу 52),

$$\tilde{s}(z, x) = (1 - \xi)s(\theta, v_{*}) + \xi s(\theta, v_r),$$

имеем, не выписывая константный член и полагая $x = 0$,

$$\tilde{s}(z, 0) = c_v \ln(1 + z) + \frac{x_r}{x_r - x_{*}} \ln\left(1 + \frac{3}{2}x_{*}\right) - \frac{x_{*}}{x_r - x_{*}} \ln\left(1 + \frac{3}{2}x_r\right).$$

Разлагая логарифмы в ряды по степеням $\frac{3}{2}x_{*}$ и $\frac{3}{2}x_r$ до четвертого порядка и сокращая на $(x_r - x_{*})$, получаем

$$\tilde{s}(z, 0) = c_v \ln(1 + z) + \frac{9}{8}x_r x_{*} \left[1 - (x_r + x_{*}) + \frac{9}{8}(x_r^2 + x_r x_{*} + x_{*}^2) + \dots \right].$$

Если воспользоваться полученными выше в самом грубом приближении выражениями для $x_r = 2|z|^{1/2}$ и $x_{*} = -2|z|^{1/2}$, то сразу получим, что

$$\tilde{s}(z, 0) = c_v \ln(1 + z) + \frac{9}{2}z(1 + O(z)),$$

откуда следует для предельного значения теплоемкости \tilde{c}_v по обе стороны от критической точки $z = 0$

$$\tilde{c}_v(z, 0) = (1 + z) \frac{\partial \tilde{s}(z, 0)}{\partial z} = \begin{cases} c_v + \frac{9}{2}(1 + O(z)) & \text{в случае } z < 0, \\ c_v & \text{в случае } z > 0, \end{cases}$$

т. е. величина \tilde{c}_v при приближении к критической точке вдоль критической изохоры $x = 0$ претерпевает конечный скачок $\Delta \tilde{c}_v = 9/2$ (рис. 117), что соответствует значению критического показателя для теплоемкости $\alpha' = 0$.

Наконец, рассмотрим, как меняются характеристики системы вдоль критической изобары $y = 0$. Согласно уравнению состояния имеем вдоль нее, по-прежнему сохраняя лишь основные члены,

$$\begin{cases} 3x^2 = 8z, \\ 2\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z + 9x^2 = 16z, \\ 2\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = 8, \end{cases}$$

откуда для изотермической сжимаемости получаем

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{9}{2}x^2 = -18\left(\frac{z}{3}\right)^{2/3}.$$

Для разности теплоемкостей получим (рис. 118)

$$c_p - c_v \Big|_{\substack{z \rightarrow 0 \\ y=0}} = \frac{1}{3} \left(\frac{z}{3}\right)^{-2/3}.$$

Обращение в бесконечность величины теплоемкости c_p в критической точке связано с тем обстоятельством, что критическая изобара (см. рис. 115) в точке $x = 0$ совпадает с критической изотермой, а вдоль изотермы теплоемкость равна бесконечности для любой системы (см. § 2, п. 2). Отметим также, что стремление $c_p \rightarrow \infty$ при $z \rightarrow 0$ не равномерное: характер особенности $c_p \sim z^{-\alpha_p}$ зависит от пути приближения к критической точке $z = 0$.

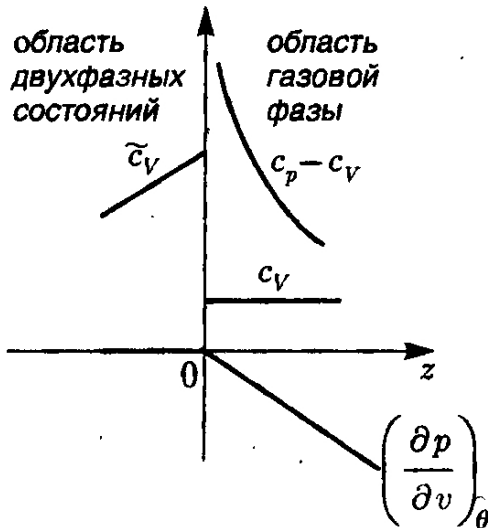


Рис. 117. Особенности поведения системы вдоль критической изохоры $x = 0$

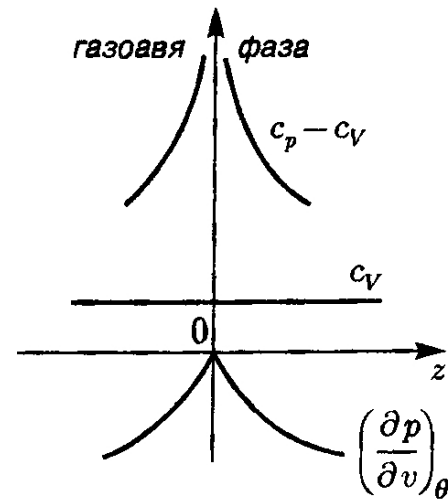


Рис. 118. Особенности поведения системы вдоль критической изобары $y = 0$

Так как в нашем распоряжении имеются надежные малые параметры x , y , z (они связаны между собой уравнением состояния Ван-дер-Ваальса), а использование техники разложения в ряды Тейлора не требует специальной математической подготовки, то расчет поправок к полученным выше основным результатам (они имеют характер степенных по указанным малым параметрам) читатель может произвести самостоятельно. Приведем только результаты этого уточненного рассмотрения, представленные в виде разложений по полуцелым и целым степеням $|z|$ в области $z = (\theta - \theta_{кр})/\theta < 0$:

$$\begin{aligned} x_{r/j} &= \pm 2\sqrt{|z|} + \frac{18}{5}|z| \pm \frac{147}{2}|z|^{3/2} + O(|z|^2), & y_n &= -4|z| + \frac{24}{5}|z|^2 + O(|z|^3), \\ \tilde{q} &= 6\sqrt{|z|} - \frac{69}{25}|z|^{3/2} + O(|z|^{5/2}), & \tilde{c}|_{x=0} &= c_v + \frac{9}{2} - \frac{126}{25}|z| + O(|z|^2). \end{aligned}$$

Скачок теплоемкости \tilde{c}_v при входе вдоль изотермы в двухфазную область и при выходе из нее

$$\tilde{c}_v(z, x_{r/j}) - c_v(z, x_{r/j}) = \frac{9}{2} \pm \frac{36}{5}|z|^{1/2} + \frac{198}{25}|z| + O(|z|^{3/2})$$

позволяет на основе решения задачи 52 построить прямолинейный участок изотермы теплоемкости $\tilde{c}_v(z, x)$ в области $x_{ж} \leq x \leq x_r$ (см. рис. 119).

Определим в заключение еще уравнение адиабаты, проходящей через критическую точку $z = 0$, $x = 0$ (или $y = 0$, $x = 0$) рассматриваемой ван-дер-ваальсовой системы. Так как стандартные уравнения для энтропии $\partial s / \partial \theta = c_V / \theta$ и $\partial s / \partial v = \partial p / \partial \theta$ в области критической точки в самом грубом приближении имеют вид

$$\frac{\partial s}{\partial z} = \frac{\bar{c}_V}{1+z} = \bar{c}_V + \dots; \quad \frac{\partial s}{\partial x} = \frac{3}{8} \frac{\partial \bar{y}}{\partial z} = \frac{3}{2} + \dots$$

(результат для производной $\partial y / \partial z = 4 + \dots$ выше критической температуры следует непосредственно из уравнения Ван-дер-Ваальса, а ниже критической — из формулы для давления насыщенного пара), то для проходящей через точку $z = 0$, $x = 0$ адиабаты получаем

$$s_{кр} - s_0 = \bar{c}_V z + \frac{3}{2} x = 0,$$

откуда, учитывая, что теплоемкость $\bar{c}_V = \bar{c}_V(\theta_{кр}, v_{кр})$ по разные стороны критической точки имеет разные значения и что согласно уравнению Ван-дер-Ваальса выше критической точки и формулы Клапейрона—Клаузиуса для давления насыщенного пара ниже критической точки $y = 4z + \dots$, получаем в более традиционных $y-x$ переменных (т. е. в $p-v$ переменных) уравнение адиабаты

$$y = -\frac{6}{\bar{c}_V} x = \begin{cases} -\frac{6}{c_V} x & \text{при } z > 0 \text{ (или } x < 0), \\ -\frac{6}{c_V + 9/2} x & \text{при } z < 0 \text{ (или } x > 0) \end{cases}$$

с характерным ее изломом в критической точке. График критической адиабаты приведен на общей $p-v$ диаграмме на рис. 115.

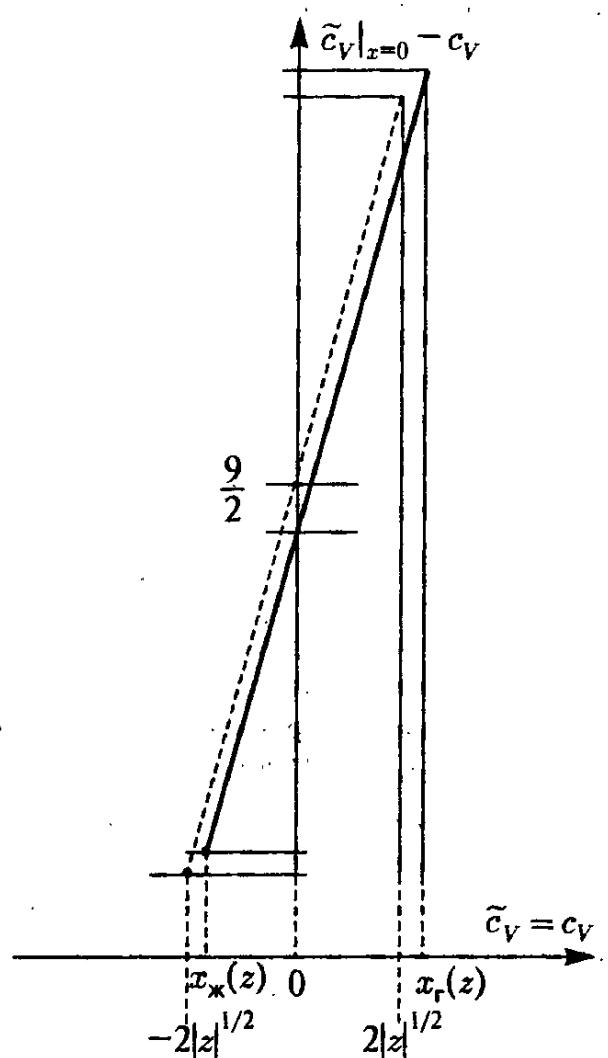


Рис. 119. Поведение изотермы теплоемкости $\bar{c}_V(z, x)$ в двухфазной области $x_{ж}(\tau) \leq x \leq x_{р}(\tau)$ в окрестности критической точки $z = 0$ (пунктирная прямая соответствует низшему по z приближению для \bar{c}_V)

§ 13. Слабые растворы. Химическое равновесие

Задача 54. Определить изменение химического потенциала среды за счет растворения в ней небольшой порции примеси, считая свойства чистой среды (растворителя) известными, а также химический потенциал примеси в пределе очень малой ее относительной концентрации, когда составляющие ее частицы, всегда разделенные частицами среды, образуют друг по отношению к другу идеальную классическую систему, находящуюся в термостате из растворителя.

Решение. Чтобы различать компоненты, снабдим индексами 0 и 1 характеристики, относящиеся к растворителю и примеси. Встречаясь в данном курсе по существу впервые с двухкомпонентной системой, необходимо более детально отнестись к термодинамическому принципу аддитивности и возможности введения удельных величин, парциальных соотношений и т. д.

Обратимся сначала к исходному определению внутренней энергии \mathcal{E} как среднего значения энергии системы в механическом ее понимании (см. § 2, п. 3 основного текста), т. е. в классическом варианте задаваемой гамильтонианом

$$H = H_0(N_0) + H_1(N_1) + \sum_{i=1}^{N_0} \sum_{j=1}^{N_1} \Phi_{ij},$$

где $H_0(N_0)$ и $H_1(N_1)$ — гамильтонианы «чистых» компонент 0 и 1, помещенных в сосуд объема V , а последняя сумма — энергия взаимодействия частиц разного сорта друг с другом (взаимодействие частиц в каждой из подсистем не исключается, оно включено в H_0 и H_1). Если бы этого взаимодействия Φ_{ij} не было и мы имели бы дело не только с вложенными в общий объем V , но и независимыми друг от друга системами, то внутренняя энергия в соответствии с принципом ее аддитивности имела бы вид суммы «парциальных» ее значений для каждой из компонент,

$$\mathcal{E}(\theta, V, N_0, N_1) = N_0 \varepsilon_0 \left(\theta, \frac{N_0}{V} \right) + N_1 \varepsilon_1 \left(\theta, \frac{N_1}{V} \right).$$

Аналогичное соотношение можно написать и для других потенциалов 1-й группы, в частности, для свободной энергии

$$\mathcal{F}(\theta, V, N_0, N_1) = N_0 f_0 \left(\theta, \frac{N_0}{V} \right) + N_1 f_1 \left(\theta, \frac{N_1}{V} \right)$$

(мы пользуемся здесь временно вместо привычных значений удельных объемов $v_i = V/N_i$ соответствующими им плотностями чисел частиц $n_i = N_i/V$).

Если же учесть взаимодействие частиц сортов 0 и 1, то в выражении для внутренней энергии \mathcal{E} и для свободной энергии \mathcal{F} (которая в данном случае главным образом нас интересует) возникает третье слагаемое, включающее не только неразделяющуюся в аддитивном смысле по N_0 и N_1 часть, но и связанные с учетом взаимодействия Φ_{ij} поправки к удельным значениям f_0 и f_1 ,

$$\mathcal{F}(\theta, V, N_0, N_1) = N_0 f_0 \left(\theta, \frac{N_0}{V} \right) + N_1 f_1 \left(\theta, \frac{N_1}{V} \right) + \frac{N_0 N_1}{V} f_{01} \left(\theta, \frac{N_0}{V}, \frac{N_1}{V} \right).$$

Заметим сразу, что в макроскопической термодинамике свободная энергия \mathcal{F} и все ее части рассчитываются (см. § 5, п. г)) с помощью задаваемых как правило феноменологических уравнений состояния. Настоящий же расчет величин f_0 , f_1 и f_{01} в принципе может быть осуществлен методами микроскопической теории, но и то лишь при определенных предположениях и в оговоренных приближениях. Эти расчеты очень трудны и составляют одну из основных и в то же время самых сложных проблем статистической физики неидеальных систем (см. том 2, гл. 3). Не располагая ни соответствующими уравнениями состояния, ни готовыми результатами статистических расчетов, мы, таким образом, имеем в качестве исходного момента только общую структуру зависимости свободной энергии \mathcal{F} от термодинамических параметров, определяющих состояние двухкомпонентной системы.

Если же ограничиться рассмотрением случая, когда относительная концентрация компонента 1 мала, $n = N_1/N_0 \ll 1$ (в этом случае мы будем называть его малой примесью, а компонент 0 — растворителем), а величина N_0/V конечна, эта примесь оказывается достаточно хорошо изученной системой малой плотности, $N_1/V = n \cdot V_0/V \ll 1$ (если ввести радиус взаимодействия частиц примеси друг с другом R_1 , то условие разреженности этого «газа» запишется как $R_1 \ll a_1$ или как $(R_1/a_1)^3 = n(R_1/a_0)^3 \ll 1$, где $a_1 = (V/N_1)^{1/3}$ и $a_0 = (V/N_0)^{1/3}$ — средние расстояния между частицами примеси и растворителя). Для таких систем, называемых обычно газами низкой плотности, разработана техника разложения по параметру N_1/V (или, в нашем случае — по безразмерному отношению $n = N_1/N_0$), причем, в нулевом приближении результаты этой процедуры соответствуют идеальному классическому газу. Следующие же поправки по степеням n (называемые согласно Клаузиусу вириальными) мы будем учитывать лишь символически.

Заметим сразу, что разделенные растворителем частицы примеси, образующие по отношению к самим себе газ низкой плотности, не прекращают своего взаимодействия с частицами растворителя, которые учитываются уже в третьем слагаемом для \mathcal{F} . Выделяя интересующую нас зависимость от n , вводя величину удельного объема, приходящегося на частицу растворителя $v_0 = V/N_0$ и обозначая $O(n)$ члены разложения, начинающиеся с 1-й степени по n , имеем согласно решению задачи 19 для удельной величины f_1

$$f_1 \left(\theta, \frac{N_1}{V} \right) = \theta \ln \left(n \frac{N_0}{V} \right) + c_V \theta (1 - \ln \theta) + \varepsilon_0 - \theta \varepsilon_0 = \theta \ln n - \theta \ln v_0 + \varphi(\theta) + O(n),$$

а также, произведя вириальное разложение величины f_{01} , для третьего слагаемого в выражении для \mathcal{F}

$$\frac{N_0 N_1}{V} f_{01} \left(\theta, \frac{N_0}{V}, \frac{N_1}{V} \right) = N_1 \cdot \frac{N_0}{V} \left[f_{01} \left(\theta, \frac{N_0}{V}, 0 \right) + O(n) \right] = N_1 (\Psi(\theta, v_0) + O(n)),$$

откуда для химического потенциала примеси получаем, учитывая, что $N_1 \partial \ln n / \partial N_1 = 1$, выражение

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N_1} \right)_{\theta V N_0} = \theta \ln n - \theta \ln v_0 + \theta + \varphi(\theta) + \Psi(\theta, v_0) + O(n) \cong \\ &\cong \theta \ln n - \theta \ln v_0 + \Psi(\theta, v_0) + \Phi(\theta), \end{aligned}$$

в которой явно выделена неаналитическая зависимость от n , являющаяся сингулярной при $n \rightarrow 0$. Это же выражение для μ_1 может быть получено с помощью стандартного соотношения $\mu_1 = f_1 + p_1 v_1$, где для газа низкой плотности в соответствии со сказанным выше

$$p_1 \frac{V}{N_1} = \theta + O(n) \quad \text{или} \quad p_1 = n \frac{\theta}{v_0} + O(n^2).$$

На практике состояние двухкомпонентной системы оказалось удобнее фиксировать (помимо задания температуры θ и количеств N_0 и N_1), задавая не объем V всей системы, а общее давление p (как бы система «под поршнем», см. § 2 и § 6). Чтобы произвести этот чисто термодинамический пересчет, воспользуемся формулой типа 2 для свободной энергии (см. § 5). Учитывая, что $\partial v_0 / \partial V = 1/N_0$ и $\partial v_1 / \partial V = 1/N_1$, имеем

$$p = \left(- \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} \right)_{\theta N_0 N_1} = - \frac{\partial f_0(\theta, \frac{N_0}{V})}{\partial v_0} - \frac{\partial f_1(\theta, \frac{N_1}{V})}{\partial v_1} - \frac{N_1}{N_0} \frac{\partial (\Psi(\theta, v_0) + O(n))}{\partial v_0}.$$

Первое слагаемое правой части представляет собой парциальное давление растворителя p_0 в случае, когда в системе примеси нет совсем, второе, p_1 — парциальное давление, создаваемое практически идеальным газом примеси, а третье ответственно за взаимодействие частиц примеси и растворителя.

Попутно отметим, что известный закон Дальтона (J. Dalton, 1801) о том, что общее давление в системе равно сумме парциальных давлений составляющих ее компонент (в нашем случае $p = p_0 + p_1$) выполняется только в случае, когда взаимодействие частиц, входящих в разные компоненты, отсутствует (этот закон бесспорно верен для смеси идеальных газов, частицы которых вообще не взаимодействуют друг с другом).

В случае слабого раствора имеем

$$p = p_0(\theta, v_0) + n \frac{1}{v_0} \theta - n \frac{\partial (\Psi(\theta, v_0))}{\partial v_0} + O(n^2).$$

Это соотношение является уравнением для v_0 , в котором в дальнейшем нам будет достаточно сохранить лишь нулевой член разложения по n :

$$v_0 = v_0(\theta, p, n) = v_0(\theta, p) + O(n).$$

Переходя к определению химического потенциала растворителя, продифференцируем свободную энергию \mathcal{F} по N_0 , учитывая, что $\partial v_0 / \partial N_0 = -v_0 / N_0$,

$$\mu_0 = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N_0} \right)_{\theta V N_1} = f_0 \left(\theta, \frac{N_0}{V} \right) + p_0 V_0 - \frac{N_1 v_0}{N_0} \frac{\partial (\Psi(\theta, v_0) + O(n))}{\partial v_0}.$$

Заметим, что первые два слагаемых образуют химический потенциал растворителя при отсутствии примеси $\mu_0(\theta, v_0)$, когда давление в системе равно $p_0 = p_0(\theta, v_0) = -\partial f_0(\theta, v)/\partial v_0$. Выразив этот химический потенциал чистого растворителя в переменных θ, p_0 (т. е. подставив в него $v_0 = v_0(\theta, p_0)$), запишем химический потенциал растворителя в присутствии примеси в виде

$$\mu_0 = \mu_0(\theta, p_0) - n v_0 \frac{\partial \Psi(\theta, v_0)}{\partial v_0} + O(n^2).$$

Выражая величину p_0 через общее давление в системе p и плотность n и ограничиваясь точностью до первого порядка по n включительно, имеем

$$\begin{aligned}\mu_0 &= \mu_0 \left(\theta, p - n \frac{\theta}{v_0} + n \frac{\partial \Psi(\theta, v_0)}{\partial v_0} + O(n^2) \right) - n v_0 \frac{\partial \Psi(\theta, v_0)}{\partial v_0} + O(n^2) = \\ &= \mu_0(\theta, p) + \frac{\partial \mu_0(\theta, p)}{\partial p} \left(-n \frac{\theta}{v_0} + n \frac{\partial \Psi(\theta, v_0)}{\partial v_0} \right) - n v_0 \frac{\partial \Psi(\theta, v_0)}{\partial v_0} + O(n^2).\end{aligned}$$

Пренебрегая в выражении для $\mu_0(\theta, p, n)$ членами порядка n^2 и выше, мы можем положить

$$\frac{\partial \mu_0(\theta, p)}{\partial p} = v_0(\theta, p) + O(n).$$

Тогда окончательно получим для химического потенциала «грязного» растворителя

$$\mu_0(\theta, p, n) = \mu_0(\theta, p) - n\theta + O(n^2)$$

и для химического потенциала примеси

$$\mu_1(\theta, p, n) = \theta \ln n - \theta \ln v_0(\theta, p) + \Psi(\theta, p) + \Phi(\theta),$$

где $\Phi(\theta) = \varphi(\theta) + \theta$ — зависящая только от температуры часть химического потенциала, а величина $\Psi(\theta, p) = \Psi(\theta, v_0(\theta, p))$ существенно зависит от взаимодействия частиц примеси с молекулами растворителя. \triangleright

Задача 55. Полагая, что раствор вплоть до его насыщающей концентрации $n_{\text{нас}}(\theta, p)$ остается слабым, установить связь этой величины с изменением объема системы, происходящим при растворении dN_1 частиц примеси в условиях $\theta = \text{const}$, $p = \text{const}$, количество растворителя $N_0 = \text{const}$, а также сопровождающий это растворение тепловой эффект.

Решение. Система представляет собой раствор некоторого вещества, находящийся в состоянии термодинамического равновесия с его «сухой» (или жидкой) модификацией, образующей пространственно обособленную подсистему, химический потенциал которой $\mu_1^{(0)}(\theta, p)$ считается известным. Заимствуя выражение для химического потенциала примеси, находящейся в растворе, из предыдущей задачи, получим для изменения потенциала Гиббса, связанного с переходом dN_1 частиц примеси из «сухого» состояния в растворитель,

$$\begin{aligned}(dG)_{\theta p N_0} &= dN_1 \left(\mu_1 \left(\theta, p, \frac{N_1}{N_0} \right) - \mu_1^{(0)}(\theta, p) \right) = \\ &= dN_1 \left(\theta \ln \frac{N_1}{N_0} - \theta \ln v_0(\theta, p) + \Psi(\theta, v_0(\theta, p)) + \varphi(\theta) - \mu_1^{(0)}(\theta, p) \right).\end{aligned}$$

Насыщенный раствор определяется равновесием по отношению к веществу примеси, $\mu_1(\theta, p, n_{\text{нас}}) = \mu_1^{(0)}(\theta, p)$, поэтому изменение потенциала Гиббса можно записать как

$$(dG)_{\theta p N_0} = dN_1 \left(\theta \ln \frac{N_1}{N_0} - \theta \ln n_{\text{нас}}(\theta, p) \right) = dN_1 \cdot \theta \ln \frac{n}{n_{\text{нас}}(\theta, p)},$$

где в величину насыщающей раствор концентрации примеси

$$n_{\text{нас}}(\theta, p) = \exp \left\{ \frac{\mu_1^{(0)}(\theta, p) + \theta \ln v_0(\theta, p) - \Psi(\theta, p) - \varphi(\theta)}{\theta} \right\}$$

мы включили все неизвестные нам величины $\mu_1^{(0)}$, v_0 и Ψ . Заметим, что величина $n_{\text{нас}}(\theta, p)$ без особых трудов определяется на эксперименте.

Переходя собственно к решению поставленной задачи, вспомним, что согласно формулам § 5 объем системы $V = (-\partial G / \partial p)_{\theta, n}$, и поэтому его изменение, связанное с переходом dN_1 частиц примеси в раствор при фиксированных значениях θ , p , N_0 , будет равно

$$dV = \frac{\partial}{\partial p} (dG)_{\theta p N_0} = -\theta \frac{\partial}{\partial p} \ln n_{\text{нас}}(\theta, p) \cdot dN_1 = \bar{v}_1 dN_1,$$

где \bar{v}_1 — удельная величина этого изменения.

Для определения теплового эффекта вспомним (см. § 5), что он выражается через изменение энтальпии как $(\delta Q)_{\theta p N_0} = (dH)_{\theta p N_0}$, а так как в соответствии с формулой типа Гиббса—Гельмгольца

$$H = G + \theta S = G - \theta \left(\frac{\partial G}{\partial \theta} \right)_{pa} = -\theta^2 \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \frac{G}{\theta} \right)_{pa},$$

то

$$(\delta Q)_{\theta p N_0} = -\theta^2 \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \frac{1}{\theta} (dG)_{\theta p N_0} \right) = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln n_{\text{нас}}(\theta, p) \cdot dN_1 = \bar{q} dN_1,$$

где являющаяся аналогом удельной величины скрытой теплоты фазового перехода величина \bar{q} — удельная теплота растворения данного вещества в данном растворителе.

Эта величина также, как и \bar{v}_1 (обе целиком выражаются через $n_{\text{нас}}(\theta, p)$), определяется свойствами растворителя — его уравнением состояния $v_0 = v_0(\theta, p) = \partial \mu_0(\theta, p) / \partial p$ и величиной $\Psi(\theta, v_0)$, учитывающей на термодинамическом уровне характер взаимодействия частиц примеси с частицами растворителя. Расчет этих величин может быть в определенных приближениях осуществлен в рамках статистической теории неидеальных систем.

Решив поставленную задачу, мы можем попутно окончательно выяснить вопрос о сопоставлении удельных величин v_0 и v_1 с удельными объемами V/N_0 и V/N_1 . Исходя из общего соотношения для потенциала Гиббса двухкомпонентной системы (см. § 5, п. д),

$$G(\theta, p, N_0, N_1) = N_0 \mu_0(\theta, p, n) + N_1 \mu_1(\theta, p, n),$$

имеем сразу для общего объема системы

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{\theta N_0 N_1} = N_0 \frac{\partial \mu_0}{\partial p} + N_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial p} = N_0 v_0(\theta, p) + N_1 v_1(\theta, p),$$

где величины $v_0 = \partial \mu_0 / \partial p$ и $v_1 = \partial \mu_1 / \partial p$ по самому смыслу соотношения $V = N_0 v_0 + N_1 v_1$ представляют собой объемы, в среднем приходящиеся на частицу растворителя и частицу примеси. Относительно величины v_0 все достаточно просто, так как

$$v_0 = \frac{V}{N_0} + n v_1$$

и при $n \ll 1$ величина v_0 с точностью до членов $O(n)$ совпадает с удельным объемом V/N_0 (чем мы уже пользовались в предыдущей задаче).

В отношении величины v_1 также не возникает особых трудностей. Используя полученный нами выше результат для $\bar{v}_1(\theta, p)$ и выражение для $\mu_1(\theta, p, n)$

$$\begin{aligned} \bar{v}_1(\theta, p) &= -\theta \frac{\partial}{\partial p} \ln n_{\text{нас}}(\theta, p) = \frac{\partial}{\partial p} \left(-\theta \ln v_0(\theta, p) + \Psi(\theta, v_0(\theta, p)) + \varphi(\theta) - \mu_1^{(0)}(\theta, p) \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial p} \left(\mu_1(\theta, p, n) - \theta \ln n - \mu_1^{(0)}(\theta, p) \right) = \frac{\partial \mu_1(\theta, p, n)}{\partial p} - \frac{\partial \mu_1^{(0)}(\theta, p)}{\partial p} = v_1(\theta, p, n) - v_1^{(0)}(\theta, p), \end{aligned}$$

мы получаем, что в рассматриваемом нами приближении

$$v_1 = v_1(\theta, p) = \bar{v}_1(\theta, p) - v_1^{(0)}(\theta, p)$$

(второго слагаемого $v_1^{(0)} = \partial \mu_1^{(0)} / \partial p$ в этом соотношении может и не быть, так как химический потенциал «сухого» или твердого вещества примеси практически не зависит от давления окружающего его растворителя, и тогда в полном соответствии с физическим смыслом $v_1 = \bar{v}_1$). \triangleright

Задача 56. Используя полученные выше выражения для химических потенциалов растворителя и примеси μ_0 и μ_1 , получить:

- формулу Вант-Гоффа (J. Van't-Hoff, 1887) для осмотического давления, возникающего в системе, разделенной перегородкой, непроницаемой для частиц примеси;
- закон Генри (W. Henry, 1803), определяющий зависимость от давления относительной концентрации примеси в двух несмешивающихся растворителях;
- закон Рауля (F. Raoult, 1882) для смещения температуры фазового перехода 1-го рода, связанного с появлением в системе малой примеси.

Решение. а) Рассмотрим систему, представленную на рис. 120. Так как перегородка, обозначенная пунктирной линией, не пропускает частиц примеси, но проницаема для молекул растворителя, то условие термодинамического равновесия подсистем *A* и *B* можно написать только по отношению к растворителю:

$$\mu_0(\theta, p_A, n_A) = \mu_0(\theta, p_B, n_B),$$

В данном случае механического равновесия (т. е. равенства давлений по обе стороны полупроницаемой перегородки) в системе нет: перегородка, разделяющая подсистемы, неподвижна, а концентрации примеси в подсистемах *A* и *B* являются независимыми друг от друга параметрами. Полагая $p_A = p$, $p_B = p + \Delta p$ и считая $\Delta p \ll p$, имеем

$$\mu_0(\theta, p) - n_A \theta = \mu_0(\theta, p + \Delta p) - n_B \theta = \mu_0(\theta, p) + v_0 \Delta p + \dots - n_B \theta$$

(мы учли, что $\partial \mu_0(\theta, p) / \partial p = v_0$), откуда для осмотического давления Δp получаем

$$\Delta p = \frac{n_B - n_A}{v_0} \theta.$$

Если в подсистеме *A* примеси вообще нет (т. е. $n_A = 0$, $n_B = n$), то эта формула запишется в виде

$$\Delta p v_0 = n \theta,$$

напоминающем уравнение состояния идеального газа.

б) Рассмотрим систему, изображенную на рис. 121. В этом случае частицы примеси могут свободно переходить из растворителя *A* в растворитель *B*, и условие термодинамического равновесия примесного компонента запишется как

$$\mu_1^{(A)}(\theta, p, n_A) = \mu_1^{(B)}(\theta, p, n_B).$$

Используя результаты, полученные в предыдущей задаче, имеем, сократив на температуру θ ,

$$\ln n_A - \ln (v_0)_A + \frac{1}{\theta} \Psi_A = \ln n_B - \ln (v_0)_B + \frac{1}{\theta} \Psi_B,$$

где $\Psi_A = \Psi(\theta, v_0(\theta, p)_A)$ и $\Psi_B = \Psi(\theta, v_0(\theta, p)_B)$, откуда следует, что отношение концентраций примеси n_A/n_B вообще не зависит от ее общего количества в системе

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{v_0(\theta, p)_A}{v_0(\theta, p)_B} e^{(\Psi_B - \Psi_A)/\theta} = \Phi(\theta, p).$$

Если *B* — газ, близкий к идеальному, т. е. $(v_0)_B \cong \theta/p$ и $\Psi_B(\theta, v_{0B}) \cong 0$, а система *A* — почти несжимаемая жидкость, т. е. $(v_0)_A \cong v_*(\theta)$ почти не зависит от давления, так же как и $\Psi_A \cong \Psi_A(\theta)$, то отношение концентраций примеси в газе и жидкости окажется равным

$$\frac{n_ж}{n_r} \cong p \frac{v_*(\theta)}{\theta} e^{-\Psi_A(\theta)/\theta},$$

т. е. концентрация растворенной в жидкости примеси пропорциональна давлению и в случае $\Psi/\theta \ll 1$, когда средняя кинетическая энергия частиц системы превышает эффекты их взаимодействия с частицами другого компонента, растет с понижением температуры (эффект газированной воды и охлажденного шампанского).

в) Рассмотрим теперь случай, когда растворитель находится в системе в двухфазном состоянии (например, жидком и газообразном). Если примеси нет, то кривая фазового равновесия определяется условием

$$\mu_0^{(r)}(\theta, p) = \mu_0^{(ж)}(\theta, p).$$

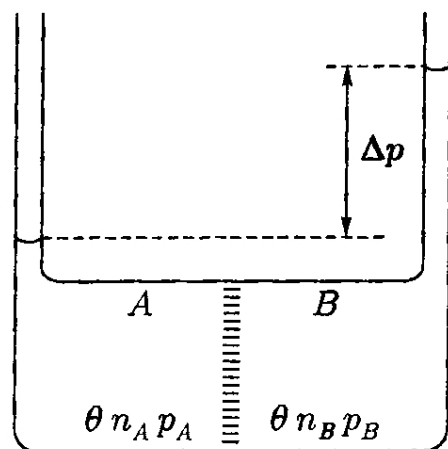


Рис. 120. Схема системы для демонстрации осмотического давления

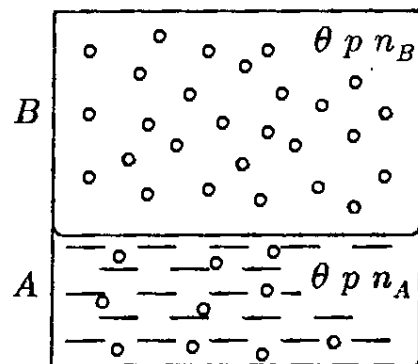


Рис. 121. Равновесие примеси в двух несмешивающихся растворителях *A* и *B*

Рассмотрим сначала, как изменится давление насыщенного пара (при фиксированной температуре θ), если в системе появится некоторое количество примеси (рис. 122). В соответствии с результатами предыдущей задачи имеем

$$\mu_0^{(r)}(\theta, p + \Delta p) - n^{(r)}\theta = \mu_0^{(ж)}(\theta, p + \Delta p) - n^{(ж)}\theta.$$

Разлагая в ряд по $\Delta p \ll p$, получаем

$$\mu_0^{(r)}(\theta, p) + v_0^{(r)}\Delta p + \dots - n^{(r)}\theta = \mu_0^{(ж)}(\theta, p) + v_0^{(ж)}\Delta p + \dots - n^{(ж)}\theta,$$

откуда, упрощая обозначения, полагая $v_0^{(ж)}(\theta, p) = v_{ж}$, $v_0^{(r)}(\theta, p) = v_{г}$, $n^{(ж)} = n_{ж}$ и $n^{(r)} = n_{г}$, для смещения давления насыщенного пара имеем

$$\Delta p = \frac{n_{г} - n_{ж}}{v_{г} - v_{ж}}\theta,$$

В случае, когда примесь оказывается «тяжелой», такой что она в основном концентрируется в жидкости, т. е. в случае $n_{ж} \gg n_{г}$, что в сочетании с условием $v_{ж} \ll v_{г} \cong \theta/p$ возможно лишь при $\exp(-\Psi_A/\theta) \gg 1$ (молекулы растворителя «притягивают» к себе частицы примеси), для относительного изменения давления насыщенного пара получим более простое выражение

$$\frac{\Delta p}{p} \cong -n_{ж}.$$

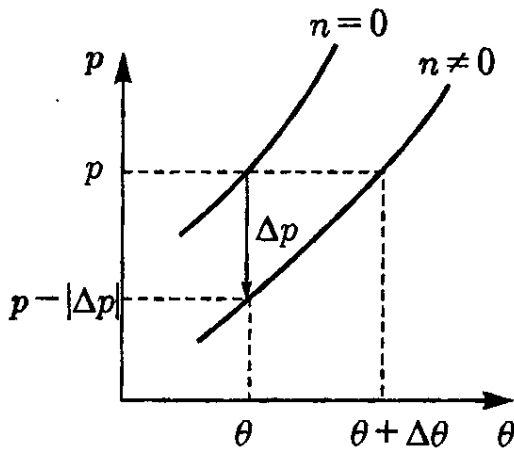


Рис. 122. Смещение кривой фазового равновесия при добавлении в растворитель примеси

Чтобы определить смещение температуры кипения при заданном давлении p , перейдем из точки $(\theta, p - |\Delta p|)$ в точку $(\theta + \Delta\theta, p)$ (рис. 122), используя уравнение Клапейрона—Клаузиуса

$$|\Delta p| = \Delta\theta \frac{q}{\theta(v_{г} - v_{ж})} = \frac{n_{г} - n_{ж}}{v_{г} - v_{ж}}\theta.$$

Для смещения температуры кипения получим

$$\Delta\theta_{\text{кип}} = \frac{n_{ж} - n_{г}}{q}\theta^2.$$

В приближении $n_{ж} \gg n_{г}$ получаем

$$\Delta\theta_{\text{кип}} \cong \frac{n_{ж}}{q}\theta^2 > 0.$$

Полученная формула объясняет достаточно хорошо известный бытовой факт повышения температуры кипения воды, если ее перед этим посолили (т. е. добавили «нелетучую» примесь). Аналогичная формула для перехода вода—лед ($n_{г} \ll n_{л}$)

$$\Delta\theta_{\text{пл}} = \frac{n_{г} - n_{ж}}{q}\theta^2 \cong -\frac{n_{ж}}{q}\theta^2 < 0$$

объясняет, почему посоленный при $t = 0^\circ \text{С}$ снег сразу начинает таять, превращаясь в соленую воду, забирая при этом тепло у окружающих тел и охлаждаясь сам. \triangleright

Задача 57. Получить барометрическое распределение относительной плотности частиц малой примеси $n(z)$, если сосуд с растворителем помещен в однородное поле силы тяжести mgz .

Решение. Выписав условия равновесия каждой из компонент во внешнем статическом поле (см. § 6, п. 6))

$$\mu_0(\theta, p(z), n(z)) + m_0gz = \text{const}, \quad \mu_1(\theta, p(z), n(z)) + m_1gz = \text{const},$$

где m_0 и m_1 соответственно массы частиц растворителя и примеси, продифференцируем их по z с целью избавиться от ненужных нам констант, стоящих в правых частях. Тогда, воспользовавшись выражениями для μ_0 и μ_1 , полученными в задаче 54, будем иметь

$$v_0 dp(z) - \theta dn(z) + m_0g dz = 0, \quad v_1 dp(z) + \theta d \ln n(z) + m_1g dz = 0,$$

где $v_0 = \partial \mu_0(\theta, p) / \partial p = v_0(\theta, p)$, а величина v_1 согласно решению задачи 55 определяется выражением

$$v_1(\theta, p) = v_1^{(0)}(\theta, p) - \frac{\theta}{v_0(\theta, p)} \frac{\partial v_0(\theta, p)}{\partial p} + \frac{\partial \Psi(\theta, v_0)}{\partial v_0} \cdot \frac{\partial v_0(\theta, p)}{\partial p}.$$

Исключая из этих соотношений величину $dp(z)$, приходим к довольно сложному дифференциальному уравнению

$$d \ln n + \frac{v_1}{v_0} dn = -\frac{m_1 g}{\theta} dz + \frac{v_1}{v_0} \frac{m_0 g}{\theta} dz.$$

Сложность его состоит в том, что коэффициенты в этом дифференциальном уравнении для $n(z)$ зависят от z через локальные значения удельного объема растворителя $v_0 = v_0(\theta, p(z))$ (входящего также в коммуникационную часть $\Psi(\theta, v_0)$ химического потенциала μ_1), и поэтому это уравнение необходимо решать совместно с уравнением состояния растворителя, аналитический вид которого в общем случае не задан.

Желая продвинуться в решении этой проблемы, заметим, во-первых, что рассматриваемый нами случай — это $n \ll 1$. Поэтому, учитывая что $d \ln n = dn/n \gg dn$, мы можем опустить члены, пропорциональные dn в пользу $d \ln n$. Тогда вводя величины

$$\rho_0 = \frac{m_0}{v_0} \quad \text{и} \quad \rho_1 = \frac{m_1}{v_1},$$

имеющие физический смысл массовых плотностей, уравнения для $n(z)$ можно записать в виде

$$d \ln n = -\frac{m_1 g}{\theta} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_1} \right) dz.$$

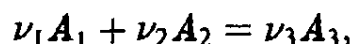
Во-вторых, чтобы избавиться от зависимости от z отношения ρ_0/ρ_1 , рассмотрим частный случай, когда плотность чистого растворителя практически не изменяется с высотой, т. е. перепад высот $0 \leq z \leq h$ по отношению к параметрам растворителя невелик, $m_0 g h \ll \theta$. Так как в пределе $n \ll 1$ мы имели $v_0 = V/N_0 \cong \text{const}$, то величина ρ_0 приобретает смысл массовой плотности вещества растворителя, постоянной по всей высоте сосуда. Пренебрегая в этом частном случае зависимостью v_0 от $p(z)$ (как бы в случае несжимаемой жидкости), мы получим, что $v_1 = v_1^{(0)}(\theta)$, и величина ρ_1 приобретает смысл массовой плотности «сухого» вещества примеси.

Интегрируя, наконец, дифференциальное уравнение для $n(z)$ с учетом независимости от z величины ρ_0/ρ_1 , приходим к барометрическому распределению (формуле Лапласа)

$$n(z) = n(0) \exp \left\{ -\frac{m_1 \bar{g} z}{\theta} \right\},$$

где $\bar{g} = g(1 - \rho_1/\rho_0)$ — эффективное ускорение свободного «падения» (в случае «тяжелой» примеси $\rho_1 > \rho_0$) или «всплывания» (для «легкой» примеси $\rho_1 < \rho_0$), форма которого автоматически обеспечивает выполнимость закона Архимеда именно в оговоренных выше условиях. Более сложные модели растворителя и примеси требуют отдельного рассмотрения. ▸

Задача 58. На примере простейшей реакции



где A_i — символы химических веществ, ν_i — стехиометрические коэффициенты, происходящей при условиях $p = \text{const}$, $\theta = \text{const}$, получить условие химического равновесия в этой смеси трех реагирующих веществ. Написать это условие для случая, когда исходные и конечные продукты реакции являются разреженными газами.

Решение. Микроскопическая теория химических реакций, связанная с рассмотрением перестройки атомных структур участвующих в реакциях веществ, чрезвычайно сложна даже в упрощенных модельных вариантах. И эта сложность, пусть в сильно ослабленном виде, но сказывается и при рассмотрении в макроскопическом варианте состояния равновесия реагирующей смеси, которое мы будем исследовать уже методами макроскопической термодинамики. Исследуя в § 5 п. д) аддитивную структуру потенциала Гиббса в равновесной многокомпонентной системе, помещенной в условия $\theta = \text{const}$ и $p = \text{const}$ (система

под «поршнем»), мы получили, в частности, условие равновесия такой системы, которая в рассматриваемом нами случае состоит из химически реагирующих компонент,

$$\delta G|_{p, \theta} = \sum_{i=1}^k \mu_i \delta N_i = 0,$$

где k — число компонент, $\mu_i = \mu_i(\theta, p, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_k)$ — их химические потенциалы, $\tilde{n}_i = N_i/N$ — относительные концентрации компонент, подчиненные условию $\sum_k \tilde{n}_i = 1$.

Чтобы не писать общей суммы, положим $k = 3$ и учтем, что изменения чисел частиц δN_i разного сорта не независимы, а подчинены условиям данной химической реакции,

$$\delta N_1 = -\frac{\nu_1}{\nu_3} \delta N_3, \quad \delta N_2 = -\frac{\nu_2}{\nu_3} \delta N_3.$$

Тогда искомое условие химического равновесия (Гиббс, 1876) примет вид

$$\nu_1 \mu_1(\theta, p, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3) + \nu_2 \mu_2(\theta, p, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3) = \nu_3 \mu_3(\theta, p, \tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3).$$

Обобщение на случай большего числа реагирующих веществ не составляет труда: в правильно записанной химической реакции надо символы веществ A_i заменить на соответствующие им химические потенциалы $\mu_i(\theta, p, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_k)$.

Трудность последующего исследования полученного выше условия термодинамического равновесия системы химически реагирующих веществ состоит не только в том, что мы не располагаем явными выражениями для химических потенциалов даже чистых компонент (в особенности если они представлены конденсированными средами). Ситуация в общем случае такова, что величины относительных плотностей $\tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_k$ отнюдь не малы, как это полагалось в случае слабой примеси, и определение зависимости химических потенциалов μ_i от этих концентраций методом разложений по степеням \tilde{n}_i не имеет под собой математической основы.

Чтобы продвинуться дальше и преодолеть упомянутые выше трудности ограничимся рассмотрением частного случая, согласованного с условием задачи (система из разреженных газов): положим, что все реагирующие компоненты системы суть в термодинамическом смысле независимые друг от друга идеальные газы, занимающие общий объем и создающие общее давление p . В этом идеальном в полном смысле этого слова случае химический потенциал каждого i -компонента зависит от переменных только своего индекса

$$\mu_i(\theta, p, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_k) = \mu_i(\theta, p, \tilde{n}_i) = \mu_i^{(ид)}(\theta, p_i),$$

где $p_i = \tilde{n}_i p$ — величины парциальных давлений, создаваемых частицами i -компонента, удовлетворяющие закону Дальтона

$$\sum_{i=1}^k p_i = p \sum_{i=1}^k \tilde{n}_i = p.$$

В рассматриваемом нами частном случае $k = 3$ условие химического равновесия в смеси идеальных газов приобретает вид

$$\nu_1 \mu_1^{(ид)}(\theta, p_1) + \nu_2 \mu_2^{(ид)}(\theta, p_2) = \nu_3 \mu_3^{(ид)}(\theta, p_3),$$

где согласно уравнению состояния идеального газа

$$p_i = \frac{N_i}{V} \theta = \frac{N_i}{N_1 + N_2 + N_3} \cdot \frac{N_1 + N_2 + N_3}{V} \theta = \tilde{n}_i p.$$

Подставляя в полученное выше условие явный вид химического потенциала идеального газа (см. задачу 19)

$$\mu_i^{(ид)}(\theta, p_i) = \mu_i^{(ид)}(\theta, \tilde{n}_i p) = \theta \ln \tilde{n}_i p + \varphi_i(\theta),$$

получаем после интегрирования так называемый закон действующих масс (Вант-Гофф, Гиббс, 1876),

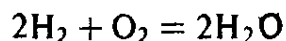
$$\frac{\tilde{n}_1^{\nu_1} \tilde{n}_2^{\nu_2}}{\tilde{n}_3^{\nu_3}} = p^{\nu_3 - \nu_2 - \nu_1} \Phi(\theta),$$

где величина

$$\Phi(\theta) = \exp \left\{ \frac{\nu_3 \varphi_3(\theta) - \nu_2 \varphi_2(\theta) - \nu_1 \varphi_1(\theta)}{\theta} \right\}$$

является функцией только температуры и называется константой химической реакции.

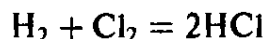
Обращает на себя внимание простая зависимость равновесного (т. е. конечного) состава реагирующей смеси от давления (на которую экспериментаторы обратили внимание задолго до теоретического обоснования закона). Так, в реакциях



— при повышении давления реакция образования воды происходит полнее,

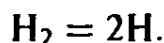


— при понижении p диссоциация аммиака усиливается,



— выход реакции вообще не зависит от давления. ▷

Задача 59. При растворении водорода H_2 в металлическом электроде (платина и т. п.) молекулярный водород переходит в атомарное состояние.



Определить зависимость плотности числа частиц водорода в металле от давления газа вне его.

Решение. Положим, что водород вне кристалла представляет собой идеальный газ, то есть его химический потенциал равен

$$\mu_{\text{H}_2}(\theta, p) = \theta \ln p + \varphi_{\text{H}_2}(\theta),$$

а растворенный в металле — слабый раствор с химическим потенциалом

$$\mu_{\text{H}}(\theta, p, n) = \theta \ln n - \theta \ln v_0(\theta) + \varphi_{\text{H}}(\theta),$$

в котором вследствие предполагаемой несжимаемости кристалла величина v_0 не зависит от давления. Из условия химического равновесия

$$\mu_{\text{H}_2}(\theta, p) = 2\mu_{\text{H}}(\theta, p, n)$$

сразу следует, что

$$n = \sqrt{p} \Phi(\theta),$$

где $\Phi(\theta)$ — некоторая функция температуры. ▷

§ 14. Фазовые переходы 2-го рода, поведение систем вблизи критической точки и λ -переходы

Задача 60. С учетом эффекта Мейсснера для сверхпроводника и заданной зависимости критического магнитного поля от температуры, определить скрытую теплоту фазового перехода из нормального в сверхпроводящее состояние как функции внешнего магнитного поля H и рассчитать скачок теплоемкости в точке фазового перехода в случае $H = 0$.

Решение. Пусть зависимость критического магнитного поля $H_{\text{кр}}(\theta)$ определяется экспериментальным графиком (рис. 123), который в области $\theta \lesssim \theta_0$ можно аппроксимировать функцией

$$H_{\text{кр}}(\theta) = H_0 \left(1 - \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^2 \right).$$

Согласно этому графику проводник при $\theta < \theta_0$ и $H = 0$ находится в сверхпроводящем состоянии (s -фаза), в котором он продолжает находиться при возрастании магнитного поля до значения $H = H_{\text{кр}}(\theta)$, при котором происходит переход в нормальное состояние (n -фаза).

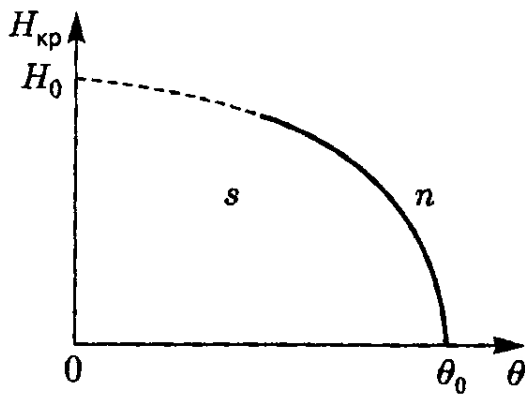


Рис. 123. Температурная зависимость критического магнитного поля

Можно, наоборот, представить этот график как зависимость температуры фазового перехода θ_ϕ от величины внешнего магнитного поля:

$$\theta_\phi(H) = \theta_0 \sqrt{\frac{H_0 - H}{H_0}}.$$

Самая высокая температура фазового перехода $s \rightarrow n$ $(\theta_\phi)_{\max} = \theta_0$ реализуется только в случае $H = 0$ ($H_{\text{кр}}(\theta_0) = 0$).

При подсчете изменения потенциала Гиббса единицы объема (химического потенциала, умноженного на число частиц в единице объема), связанного с изотермическим (условие $p = \text{const}$ подразумевается, хотя для твердого тела его несоблюдение мало что меняет) включением магнитного поля H :

$$\Delta G(\theta, H) = - \int_0^H A(\theta, a') da' = - \int_0^H M(\theta, H') dH',$$

учтем чисто феноменологически явление «выталкивания» поля индукции B из сверхпроводника, называемое эффектом Мейсснера (W. Meissner, R. Ochsenfeld, 1933):

$$s\text{-фаза: } B = 0, \quad M = \frac{B - H}{4\pi} = -\frac{H}{4\pi},$$

$$\Delta G_s = G_s(\theta, H) - G_s(\theta, 0) = \frac{H^2}{8\pi};$$

$$n\text{-фаза: } B \cong H, \quad M = \frac{B - H}{4\pi} \cong 0,$$

$$\Delta G_n = G_n(\theta, H) - G_n(\theta, 0) \cong 0.$$

Если $\theta < \theta_0$, то расположение графиков $G_s(\theta, H)$ и $G_n(\theta, H)$ соответствует изображенному на рис. 124.

Жирная линия обозначает термодинамические состояния, соответствующие минимальному из двух возможных значений $G(\theta, H)$. С повышением θ точка $G_s(\theta, 0)$ все ближе сдвигается к $G_n(\theta, 0)$, а точка пересечения параболы $G_s(\theta, H)$ с прямой $G_n(\theta, H)$ все ближе сдвигается к нулю, что соответствует уменьшению $H_{\text{кр}}(\theta)$ при $\theta \rightarrow \theta_0$.

Так как в соответствии с приведенными на рис. 124 графиками

$$G_n(\theta, 0) - G_s(\theta, 0) = \frac{H_{\text{кр}}^2(\theta)}{8\pi},$$

то, учитывая зависимость от H потенциалов $G_n(\theta, H) \cong G_n(\theta, 0)$ и $G_s(\theta, H)$, получим

$$G_s(\theta, H) - G_n(\theta, H) = -\frac{H_{\text{кр}}^2(\theta)}{8\pi} + \frac{H^2}{8\pi}.$$

Эта разность как функции θ и H представлена на рис. 125.

Так как энтропия единицы объема системы $S = -(\partial G / \partial \theta)_H$, то для скрытой теплоты фазового перехода получим

$$q = \theta(S_n - S_s) = -\theta \frac{H_{\text{кр}}(\theta)}{4\pi} \frac{dH_{\text{кр}}(\theta)}{d\theta} = \frac{\theta^2 H_0 H_{\text{кр}}(\theta)}{2\pi \theta_0^2}.$$

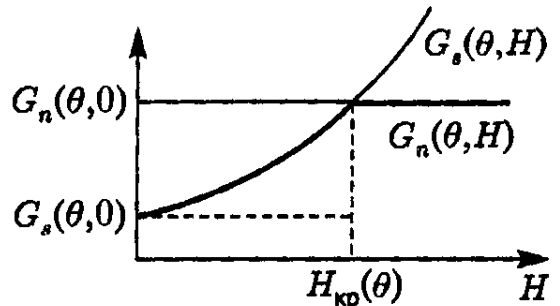


Рис. 124. Зависимость потенциалов G_s и G_n от напряженности поля H в случае $\theta < \theta_0$

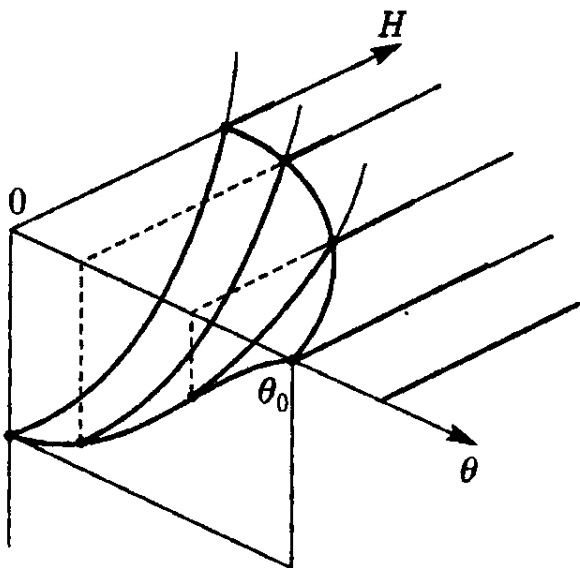


Рис. 125. Поверхность термодинамического потенциала $G(\theta, H)$ сверхпроводника

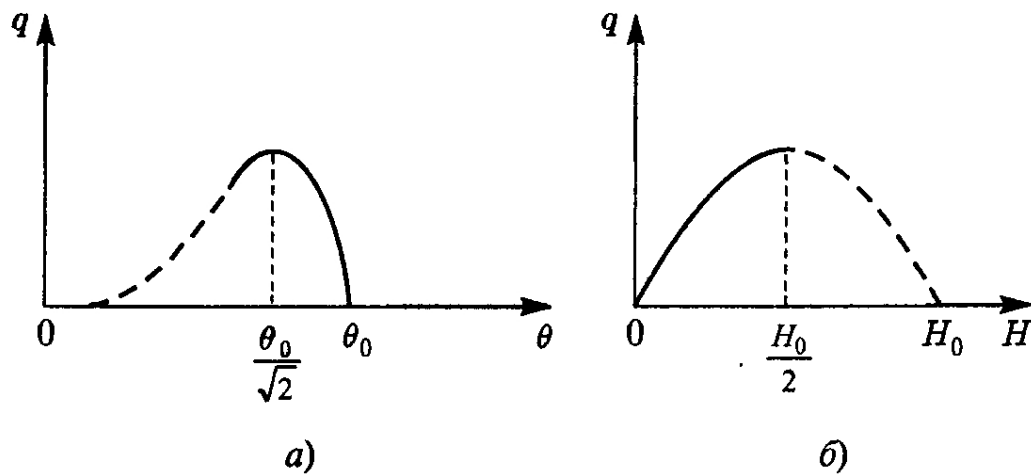


Рис. 126. Графики зависимости скрытой теплоты фазового перехода:

а) от температуры, б) от магнитного поля

Эту величину, используя приближенное выражение для $H_{кр}(\theta)$, можно представить как функцию температуры

$$q = \frac{H_0^2}{2\pi} \frac{\theta^2}{\theta_0^2} \left(1 - \frac{\theta^2}{\theta_0^2} \right)$$

или как функцию внешнего магнитного поля (рис. 126)

$$q = \frac{(H_0 - H)H}{2\pi}.$$

Мы видим, таким образом, что переход $s \rightarrow n$ является в общем случае фазовым переходом первого рода. Исключение составляет случай $H = 0$: фазовый переход в точке $\theta = \theta_0$ характеризуется равной нулю скрытой теплотой перехода. Чтобы выяснить тип фазового перехода в этой точке, исследуем поведение теплоемкости в случае $H = \text{const} = 0$. Имеем

$$C_s - C_n = \theta \frac{\partial(S_s - S_n)}{\partial\theta} = \frac{\theta}{4\pi} \left\{ H_{кр}(\theta) \frac{\partial^2 H_{кр}(\theta)}{\partial\theta^2} + \left(\frac{\partial H_{кр}(\theta)}{\partial\theta} \right)^2 \right\},$$

откуда получаем конечную величину скачка теплоемкости в случае $\theta = \theta_0$, $H_{кр} = 0$:

$$\Delta C = \frac{\theta_0}{4\pi} \left(\frac{\partial H_{кр}(\theta)}{\partial\theta} \right)_{\theta=\theta_0}^2 = \frac{H_0^2}{\pi\theta_0},$$

т. е. фазовый переход из сверхпроводящего состояния в нормальное, происходящий при $H = 0$, является реально существующим (практически единственным) примером фазового перехода 2-го рода (см. § 6, п. ж)).

Экспериментально определенные значения ΔC и вычисленные «теоретически», т. е. с помощью производной $[\partial H_{кр}(\theta)/\partial\theta]_{\theta=\theta_0}$, значение которой тоже берется из эксперимента (см. рис. 123), несмотря на целый ряд принятых нами упрощений, оказываются довольно близкими друг к другу. Не приводя подробной таблицы выгодных совпадений этих величин, ограничимся ради ориентировки данными для нескольких обиходных материалов: свинец ($T_0 \cong 7,22$ К) — 10 и 12,6; олово ($T_0 \cong 3,79$ К) — 2,61 и 2,4–2,9; алюминий ($T_0 \cong 1,2$ К) — 0,71 и 0,41 (величины $\Delta C_{теор}$ и $\Delta C_{эксп}$ приведены в единицах 10^{-3} кал/град). \triangleright

Задача 61. Определить особенность теплоемкости c_V , если температурное поведение теплоемкости c_p (см. § 6, п. з) и рис. 59) вблизи точки λ -перехода имеет при $\tau \rightarrow 0$ логарифмическую особенность

$$c_p = -\alpha \ln \tau + \dots, \quad \tau = \frac{\theta - \theta_\lambda}{\theta_\lambda} \ll 1.$$

Решение. В соответствии с § 6, п. 3) имеем в этом случае

$$\mu(\theta, p) = \mu_0(\theta, p) + \frac{1}{2}\alpha(p)\theta_\lambda(p)\tau^2 \ln \tau + \dots,$$

откуда для энтропии и удельного объема получаем

$$s(\theta, p) = -\frac{\partial \mu(\theta, p)}{\partial \theta} = s_0(\theta, p) - \alpha\tau \ln \tau + \dots,$$

$$v(\theta, p) = \frac{\partial \mu(\theta, p)}{\partial p} = v_0(\theta, p) + \theta_\lambda \frac{1}{2}\alpha'\tau^2 \ln \tau + \theta_\lambda \tau' \alpha \tau \ln \tau + \dots,$$

где

$$\alpha' = \frac{\partial \alpha(p)}{\partial p}, \quad \tau' = \frac{\partial \tau(p)}{\partial p} \cong -\frac{1}{\theta_\lambda} \frac{\partial \theta_\lambda}{\partial p} = -\frac{\theta'_\lambda}{\theta_\lambda},$$

а многоточие означает более слабые члены. В соответствии с задачей 1 и формулами типа 3) для потенциала Гиббса (см. § 5) можем написать

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p / \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\theta / \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta,$$

поэтому для теплоемкости c_v получаем

$$c_v = \theta \left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_v = \theta \left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_p + \theta \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v = c_p + \theta \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\theta^2 / \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta.$$

Значения стоящих в этой формуле производных вычисляются непосредственно:

$$\frac{\partial s}{\partial p} = \frac{\partial s_0}{\partial p} - \alpha'\tau \ln \tau - \tau' \alpha \ln \tau + \dots,$$

$$\frac{\partial v}{\partial p} = \frac{\partial v_0}{\partial p} + \theta_\lambda \left\{ \alpha'' \frac{1}{2} \tau^2 \ln \tau + \alpha' \tau' 2\tau \ln \tau + \tau'^2 \alpha \ln \tau + \tau'' \alpha \tau \ln \tau \right\} + \dots$$

(сингулярные при $\tau \rightarrow 0$ члены подчеркнуты).

В случае $\tau' = 0$ (т. е. температура θ_λ не зависит от p) подчеркнутые члены с сингулярностями выпадают, и мы имеем

$$c_v \cong c_p + \theta_\lambda \frac{((\partial s_0/\partial p) - \alpha'\tau \ln \tau)^2}{(\partial v_0/\partial p) - (1/2)\theta_\lambda \alpha'' \tau^2 \ln \tau} \cong c_p + \theta_\lambda \frac{(\partial s_0/\partial p)^2}{(\partial v_0/\partial p)} \cong c_p \cong -\alpha \ln \tau,$$

т. е. теплоемкость c_v имеет ту же логарифмическую особенность, что и теплоемкость c_p .

В случае $\tau' \neq 0$ результат меняется существенно:

$$c_v \cong c_p + \theta_\lambda \frac{((\partial s_0/\partial p) - \tau' \alpha \ln \tau)^2}{(\partial v_0/\partial p) + \theta_\lambda \tau'^2 \alpha \ln \tau} \cong c_p + \theta_\lambda \frac{(\tau' \alpha \ln \tau)^2}{\theta_\lambda \tau'^2 \alpha \ln \tau} \cong c_p + \alpha \ln \tau \cong 0,$$

т. е. в теплоемкости c_v останутся «более слабые» члены (без $\ln \tau$), которые в нашем рассмотрении были опущены уже на уровне предположения $c_p = -\alpha \ln \tau + \dots$, и теплоемкость c_v уже не будет иметь λ -образной особенности. Анализ фазовой диаграммы, изображенной на рис. 58, показывает, что жидкий He^4 относится именно ко второму случаю, так как для него $\partial \theta_\lambda / \partial p \neq 0$. \triangleright

Задача 62. Согласно полуфеноменологической теории фазовых переходов (см. § 6, п. и)) свободная энергия \mathcal{F} единицы объема ферромагнетика (или сегнетоэлектрика) вблизи точки Кюри θ_0 , $|\theta - \theta_0|/\theta_0 \ll 1$ в поле H (или в поле E) имеет вид

$$\mathcal{F}(\theta, H, \sigma) = \mathcal{F}_0(\theta) + a(\theta - \theta_0)\sigma^2 + b\sigma^4 - \mu\sigma H,$$

где σ — параметр порядка, определяемый из условия минимума свободной энергии $\mathcal{F}(\theta, H, \sigma)$; величины a , b , и μ — константы. Исследовать особенности теплоемкости ΔC , намагниченности M и восприимчивости χ , связанные с наличием упорядочения σ в системе, и установить для этих величин критические показатели (см. § 6, п. к)).

Решение. Выпишем сначала общие формулы для интересующих нас величин. Обозначая $\mathcal{F}(\theta, H, \sigma) - \mathcal{F}_0(\theta) = \Delta\mathcal{F}$ и учитывая, что согласно принятой в полуфеноменологической теории процедуре $\partial F/\partial\sigma = 0$, имеем:

$$M = -\frac{\partial\Delta\mathcal{F}}{\partial H} = \mu\sigma$$

— намагниченность системы, связанная с ее упорядочением,

$$\Delta S = -\frac{\partial\Delta\mathcal{F}}{\partial\theta} = -a\sigma^2, \quad \Delta C_H = \theta \frac{\partial\Delta S}{\partial\theta} = -\theta a \frac{\partial\sigma^2}{\partial\theta},$$

— энтропия и теплоемкость. Уравнение для параметра $\sigma = \sigma(\theta, H)$ (т. е. для намагниченности $M = M(\theta, H)$) имеет вид $\partial\Delta\mathcal{F}/\partial\sigma = 0$ или

$$2a(\theta - \theta_0)\sigma + 4b\sigma^3 - \mu H = 0.$$

На рис. 127 представлены кривые $4b\sigma^3 + 2a(\theta - \theta_0)\sigma$ в случаях $\theta < \theta_0$ и $\theta > \theta_0$ и пересекающая их горизонтальная прямая μH . Рассмотрим отдельные случаи решения этого уравнения.

а) Случай $H = 0$ уже был рассмотрен в § 6. Устойчивые решения имеют вид

$$\sigma = \begin{cases} \pm \sqrt{\frac{a}{2b}(\theta_0 - \theta)} & \text{в случае } \theta < \theta_0, \\ 0 & \text{в случае } \theta > \theta_0, \end{cases}$$

критический показатель $\beta = 1/2$.

б) $\theta - \theta_0$ мало, но конечно, поле $H \rightarrow 0$. В области $\theta > \theta_0$, пренебрегая членом порядка σ^3 , получаем

$$2a(\theta - \theta_0)\sigma = \mu H.$$

Отсюда следует известный закон Кюри—Вейсса

$$\sigma = \frac{\mu H}{2a(\theta - \theta_0)}, \quad M = \frac{\mu^2}{2a(\theta - \theta_0)} H = \lambda \chi H,$$

критический показатель $\gamma = 1$.

Чтобы решить уравнение для σ в области $\theta < \theta_0$, представим его в виде $\sigma(\theta, H) = \sigma_0(\theta) + \delta\sigma(\theta, H)$, где $\sigma_0(\theta)$ — решение этого уравнения в случае $H = 0$, а $\delta\sigma \ll \sigma_0$. Тогда, учитывая, что в случае $H > 0$ график функции $\sigma = \sigma(\theta, H)$ располагается выше $\sigma = \sigma_0(\theta)$ (как в области $\theta > \theta_0$, так и при $\theta < \theta_0$), получим после приведения подобных членов

$$\begin{aligned} \sigma &= \sqrt{\frac{a}{2b}(\theta_0 - \theta)} + \frac{\mu H}{4a(\theta_0 - \theta)} - \\ &\quad - \frac{3b}{16a^3} \sqrt{\frac{a}{2b}} \frac{(\mu H)^2}{(\theta_0 - \theta)^{3/2}} + \dots \approx \\ &\approx \sigma_0(\theta) + \frac{\mu H}{4a(\theta_0 - \theta)}. \end{aligned}$$

Таким образом, критический индекс γ' характеризует магнитную восприимчивость системы при подходе к точке Кюри θ_0 снизу, совпадает с критическим индексом γ в случае $\theta > \theta_0$: $\gamma' = \gamma = 1$.

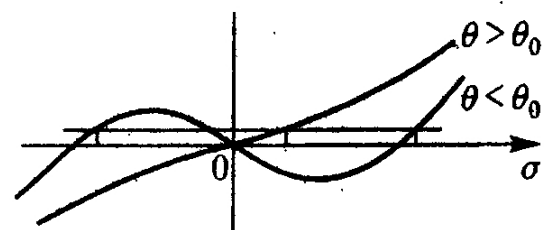


Рис. 127. К решению трансцендентного уравнения для параметра σ в случаях $\theta < \theta_0$ и $\theta > \theta_0$

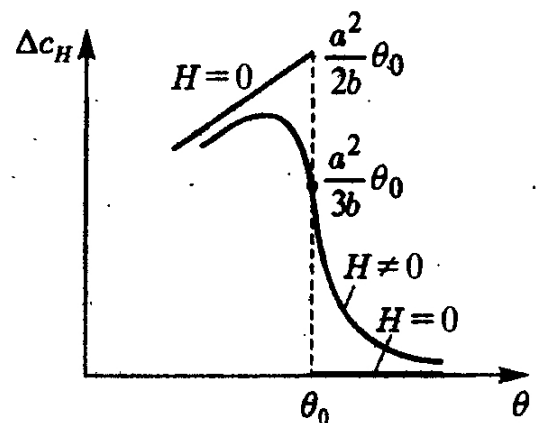
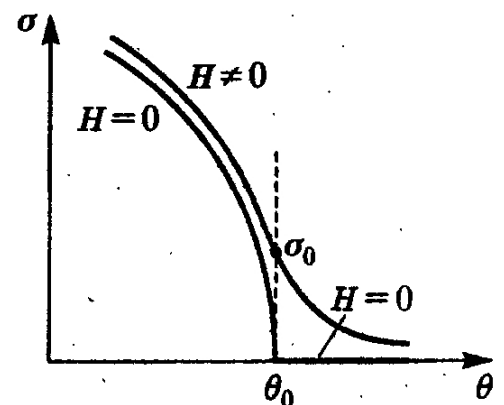


Рис. 128. Графики температурного поведения параметра σ и теплоемкости ΔC_H в случаях $H = 0$ и $H \neq 0$

в) Поле H мало, но конечно, $\theta - \theta_0 \rightarrow 0$. В самой точке $\theta = \theta_0$ получаем

$$\sigma_0 = \left(\frac{\mu H}{4b} \right)^{1/3},$$

т. е. намагничение не пропорционально первой степени H , критический показатель $\delta = 3$. Определяя производные величины σ в точке $\theta = \theta_0$, имеем

$$\sigma'_0 = -\frac{a}{6b} \frac{1}{\sigma_0} = -\frac{a}{6b} \left(\frac{4b}{\mu H} \right)^{1/3}, \quad \sigma''_0 = 0, \quad \sigma'''_0 = -\frac{2\sigma_0^3}{\sigma_0^2} = \frac{a^3}{108b^3} \left(\frac{4b}{\mu H} \right)^{5/3} \text{ и т. д.}$$

Отсюда получаем в исследуемой области

$$\sigma = \left(\frac{\mu H}{4b} \right)^{1/3} - \frac{a}{6b} \left(\frac{4b}{\mu H} \right)^{1/3} (\theta - \theta_0) + \frac{a^3}{108b^3} \left(\frac{4b}{\mu H} \right)^{5/3} \frac{(\theta - \theta_0)^3}{6} + \dots$$

График полученного решения уравнения для σ в области $\theta \sim \theta_0$ представлен на рис. 128.

Располагая полученным решением для параметра $\sigma = \sigma(\theta, H)$ вблизи точки Кюри, мы, используя формулу $\Delta C = -\theta a \partial \sigma / \partial \theta$, получаем возможность описать поведение теплоемкости при различных значениях температуры и магнитного поля (см. рис. 128):

$$\Delta C = \begin{cases} \frac{a^2}{2b} \theta_0 & \text{в случае } H = 0 \text{ и } \theta = \theta_0 \text{ слева,} \\ 0 & \text{в случае } H = 0 \text{ и } \theta = \theta_0 \text{ справа и при } \theta > \theta_0, \\ \frac{a^2}{2b} \theta - \frac{\theta}{8} \sqrt{\frac{a}{2b}} \frac{\mu H}{(\theta_0 - \theta)^{3/2}} - \frac{\theta_0}{256a} \frac{(\mu H)^2}{(\theta_0 - \theta)^3} + \dots & \text{в области } \theta < \theta_0 \text{ в случае } \mu H / (\theta_0 - \theta) \ll 1, \\ \frac{a^2}{3b} \theta - \theta \frac{a^3}{18b^2} \left(\frac{4b}{\mu H} \right)^{2/3} (\theta_0 - \theta) - \theta \frac{a^4}{108b^3} \left(\frac{4b}{\mu H} \right)^{4/3} (\theta_0 - \theta)^2 + \dots & \text{в окрестности точки } \theta = \theta_0 \text{ в случае } |(\theta_0 - \theta) / \mu H| \ll 1, \\ \frac{a^2}{3b} & \text{в критической точке } \theta = \theta_0, \\ \theta \frac{\mu^2 H^2}{2a} \frac{1}{(\theta - \theta_0)^3} & \text{в области } \theta > \theta_0 \text{ в случае } \mu H / (\theta - \theta_0) \ll 1, \end{cases}$$

(вместо формального параметра разложения в области слабых полей $(b/a^3)^{1/2} \cdot \mu H / |\theta_0 - \theta|^{3/2} \ll 1$ мы воспользовались выше физически более понятным параметром $\mu H / |\theta_0 - \theta| \ll 1$).

Заметим, что в случае $H \neq 0$ никакого фазового перехода, скачков и т. д. нет — все особенности размыты. В случае $H = 0$ теплоемкость системы претерпевает в точке $\theta = \theta_0$ конечный скачок. Критический показатель для теплоемкости поэтому $\alpha' = 0$. \triangleright

Задача 63. Полуфеноменологическая теория молекулярного поля Вейсса (Р. Weiss, 1907) основана на рассмотрении выражения для удельной свободной энергии

$$f(\theta, H, \sigma) = -\theta \ln 2 \operatorname{ch} \frac{\beta H + \theta_0 \sigma}{\theta} + \frac{\theta_0}{2} \sigma^2,$$

в которой параметр σ определяется из условия ее минимума $\partial f / \partial \sigma = 0$ (эти исходные для нас положения могут быть обоснованы в рамках микроскопической теории, см. том 2, гл. 3). Исследовать термодинамические характеристики системы и их поведение в области критической температуры $\theta = \theta_0$.

Решение. Приравняв нулю производную $\partial f/\partial \sigma = 0$, получаем основное трансцендентное уравнение теории молекулярного поля, предложенной в свое время Вейссом из общих феноменологических соображений,

$$\sigma = \text{th} \frac{\beta H + \theta_0 \sigma}{\theta},$$

которое определяет термодинамическое поведение величины $\sigma = \sigma(\theta, H)$. Если учесть, что удельное намагничение

$$\frac{1}{N} M = - \frac{\partial f(\theta, H; \sigma)}{\partial H} = \beta \text{th} \frac{\beta H + \theta_0 \sigma}{\theta} = \beta \sigma$$

с точностью до коэффициента β , имеющего порядок магнетона Бора, совпадает с величиной σ , то основное уравнение теории молекулярного поля представится уравнением состояния рассматриваемой системы $M = M(\theta, H)$. Разрешив это уравнение относительно $\sigma = \sigma(\theta, H)$, мы сможем определить, воспользовавшись формулой Гиббса—Гельмгольца, удельную величину внутренней энергии магнетика

$$\epsilon = f - \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} = - \frac{\theta_0}{2} \sigma^2 - \beta H \sigma,$$

его удельную энтропию

$$s = - \frac{\partial f}{\partial \theta} = \ln 2 \text{ch} \frac{\beta H + \theta_0 \sigma}{\theta} - \frac{\beta H + \theta_0 \sigma}{\theta} \cdot \sigma$$

и теплоемкость (калорическое уравнение состояния)

$$C_H = \frac{\partial \epsilon}{\partial \theta} = \theta \frac{\partial s}{\partial \theta} = -(\beta H + \theta_0 \sigma) \frac{\partial \sigma}{\partial \theta}.$$

Исследуя сначала случай $H = 0$, легко обнаружить, что трансцендентное уравнение

$$\sigma = \text{th} \frac{\theta_0}{\theta} \sigma.$$

помимо тривиального $\sigma = 0$ имеет в случае $\theta < \theta_0$ отличное от нуля решение, соответствующее спонтанной намагниченности системы $M_0(\theta) = \beta \sigma_0(\theta)$. Для исследования этого вопроса целесообразно воспользоваться графическим представлением этого уравнения. На рис. 129 его правая часть изображена для случаев $\theta \ll \theta_0$, $\theta \lesssim \theta_0$ и $\theta > \theta_0$, а левая представлена прямой линией, имеющей наклон 45° . Как видно из этого рисунка, тривиальное решение $\sigma = 0$ существует всегда, но при $\theta > \theta_0$ оно представляется единственным. В случае же $\theta < \theta_0$ появляются два эквивалентных (с точки зрения термодинамических величин) симметрично расположенных нетривиальных решения $\sigma = \pm |\sigma_0(\theta)|$, которые соответствуют меньшему по сравнению со случаем $\sigma = 0$ значениям свободной энергии f (и внутренней энергии ϵ тоже) и поэтому определяют термодинамически устойчивое состояние магнетика в области $\theta < \theta_0$.

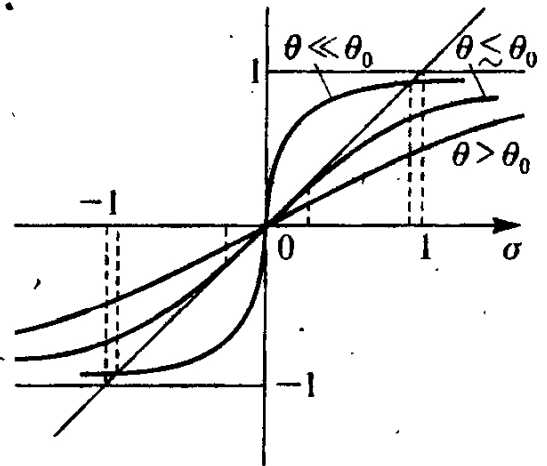


Рис. 129. К графическому исследованию уравнения для σ

В области низких температур, $\theta \ll \theta_0$, величина $\sigma \sim 1$, и мы обнаруживаем характерное экспоненциальное ее поведение при $\theta \rightarrow 0$,

$$\sigma_0(\theta) = \text{th} \frac{\theta_0 \sigma_0(\theta)}{\theta} = 1 - 2e^{-2(\theta_0/\theta)\sigma_0(\theta)} + \dots = 1 - 2e^{-2(\theta/\theta_0)} + \dots$$

В области, примыкающей к точке θ_0 снизу, $\theta \lesssim \theta_0$, в качестве малого параметра можно использовать саму величину $\sigma_0(\theta) \ll 1$:

$$\sigma_0(\theta) = \text{th} \frac{\theta_0 \sigma_0(\theta)}{\theta} = \frac{\theta_0 \sigma_0(\theta)}{\theta} - \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_0}{\theta} \right)^3 \sigma_0^3(\theta) + \dots$$

что сразу приводит к результату

$$\sigma_0(\theta) \cong \frac{\theta}{\theta_0} \sqrt{3 \left(1 - \frac{\theta}{\theta_0}\right)} \cong \sqrt{3 \frac{\theta_0 - \theta}{\theta_0}},$$

являющемуся основным в обобщенной феноменологической теории фазовых переходов Ландау (см. § 6, п. и)). Критический индекс, характеризующий спонтанную намагниченность $M_0(\theta) = \beta \sigma_0(\theta) \sim |\tau|^\beta$, таким образом оказывается равным $\beta = 1/2$.

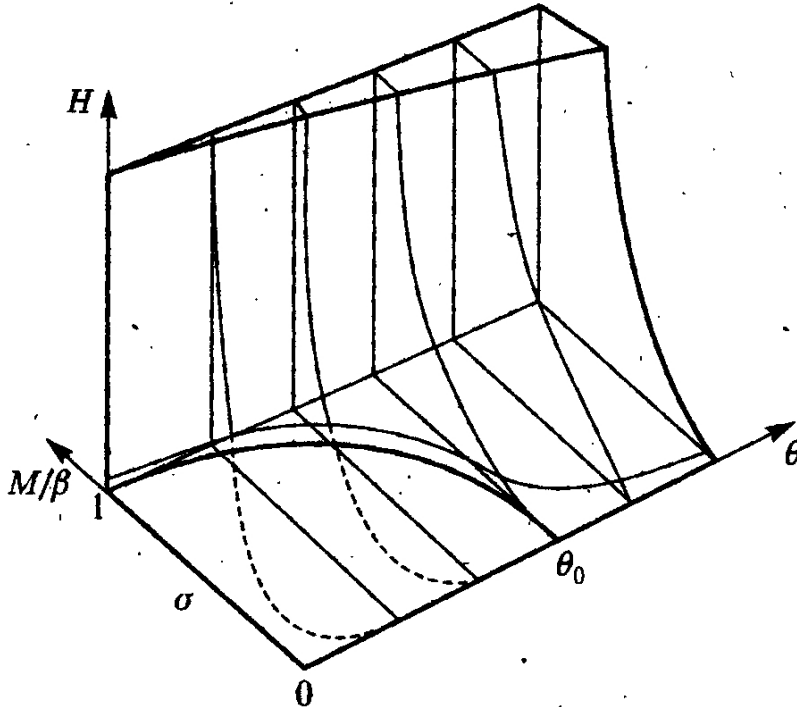


Рис. 130. Основной фрагмент поверхности $H = H(\theta, M)$ термодинамических состояний ферромагнетика Вейсса для состояний $M > 0$. Пунктиром изображены нереализуемые участки изотерм $\theta < \theta_0$, спускающиеся в область $H < 0$, формально следующие из уравнения молекулярного слоя

волну ван-дер-ваальсова типа (вторая полуволна расположена в области $M < 0$ и $H > 0$, см. рис. 64-Б).

Продолжая исследование случая $H = 0$, получаем для теплоемкости системы, которая, как это изображено на рис. 131, при $\theta < \theta_0$ определена для состояний, лежащих на кривой спонтанной намагниченности (т. е. в плоскости $H = 0$ на рис. 130),

$$C_{H=0} = C_H(\sigma_0(\theta)) = \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial \theta} \right|_{H=0} = -\theta_0 \sigma_0(\theta) \frac{\partial \sigma_0(\theta)}{\partial \theta},$$

характерный для фазовых переходов 2-го рода конечный скачок при $\theta = \theta_0$:

$$C_H \cong \begin{cases} \left(2 \frac{\theta_0}{\theta}\right)^2 e^{-2\theta_0/\theta} & \text{в случае } \theta \ll \theta_0, \\ \frac{3}{2} \left(1 + \frac{8(\theta - \theta_0)}{5\theta_0}\right) & \text{в случае } \theta \lesssim \theta_0, \\ 0 & \text{в случае } \theta > \theta_0. \end{cases}$$

(при получении результата для случая $\theta \lesssim \theta_0$ был использован следующий член разложения для $\sigma_0(\theta)$, не выписанный ранее; он равен $-(3\sqrt{3}/5)((\theta_0 - \theta)/\theta_0)^{3/2}$). В точке $\theta = \theta_0$ слева $C_H = 3/2$ и $\partial C_H / \partial \theta = (12/5)\theta_0$.

Общий вид решения для $\sigma_0(\theta)$, которое при $H = 0$ мы в случае $\theta < \theta_0$ сопоставляем со спонтанной намагниченностью ферромагнетика $M_0(\theta) = \beta \sigma_0(\theta)$, представлен на диаграмме термодинамических состояний магнетика (рис. 130), лежащим в плоскости $H = 0$. Заметим, что при $\theta < \theta_0$ и $H = 0$ магнитное состояние системы определяется именно этим решением, т. е. точками на кривой $\sigma = \sigma_0(\theta)$, состояний же с «неполным» спонтанным намагничением $\sigma < \sigma_0(\theta)$ в однородном ферромагнетике просто нет, хотя уравнение состояния, с помощью которого было получено решение для $\sigma_0(\theta)$, в нереализуемой области $\sigma < \sigma_0(\theta)$, как это легко усмотреть, записав его в виде

$$\frac{\beta H}{\theta} = \operatorname{arctg} \sigma - \frac{\theta_0}{\theta} \sigma,$$

прочерчивает изображенную пунктиром на рис. 130 изотерму, образующую уже в области $H < 0$ полу-

Энтропия системы в точке $\theta = \theta_0$ непрерывна, но имеет соответствующий излом:

$$s \cong \begin{cases} \frac{\theta_0}{\theta} e^{-2\theta_0/\theta} & \text{при } \theta \ll \theta_0, \\ \ln 2 - \frac{3}{2} \frac{\theta - \theta_0}{\theta_0} & \text{при } \theta \lesssim \theta_0, \\ \ln 2 & \text{при } \theta > \theta_0. \end{cases}$$

Конечный скачок теплоемкости в точке $\theta = \theta_0$ означает, что для модели Вейсса критический индекс $\alpha' = \alpha = 0$.

Так как рассматриваемая в данной задаче модель Вейсса учитывает тепловое движение только магнитных моментов (т. е. без учета колебаний узлов кристаллической решетки), то теплоемкость $C_M = C_\sigma$ всюду равна нулю.

В случае $H \neq 0$ в области, близкой к $\theta = \theta_0$, кривые для намагничивания $M(\theta, H) = \beta\sigma(\theta, H)$ и теплоемкости теряют свои изломы, и решения приобретают вид, полученный в задаче 62 (см. также рис. 128), в которых надо положить $\mu = \beta$, $a = 1/2$ и $b = \theta_0/12$.

Чтобы определить критический индекс δ , положим $\theta = \theta_0$. Тогда в пределе $H \rightarrow 0$ из основного уравнения состояния следует

$$\sigma = \text{th} \left(\frac{\beta H}{\theta_0} + \sigma \right) = \frac{\beta H}{\theta_0} + \sigma - \frac{1}{3} \left(\frac{\beta H}{\theta_0} + \sigma \right)^3 + \dots,$$

и мы получаем, что вдоль критической изотермы

$$\sigma^2|_{\theta=\theta_0} \cong 3 \frac{\beta H}{\theta_0},$$

т. е. критический индекс $\delta = 3$.

Наконец, в парамагнитной области при $\theta > \theta_0$ и $H \rightarrow 0$ получаем из того же уравнения

$$\sigma = \frac{\beta H + \theta_0 \sigma}{\theta} + \dots, \quad \text{т. е.} \quad \sigma = \frac{M}{\beta} = \frac{\beta}{\theta - \theta_0} H,$$

и мы убеждаемся, что критический индекс намагничивания $\gamma = 1$, что соответствует закону Кюри—Вейсса для χ . Повторяя практически буквально исследование критического поведения намагничивания в области $\theta < \theta_0$, проведенное в задаче 62, мы и здесь получаем, что $(\partial M / \partial H)_\theta = \chi \sim |\tau|^{\gamma'}$, причем $\gamma' \cong \gamma = 1$. \triangleright

Задача 64. Считая, что в ферромагнетике вблизи точки $\theta = \theta_0$ исчезновения спонтанной намагниченности теплоемкость $C_H \sim \tau^{-\alpha'}$, намагничение $M \sim \tau^\beta$ и восприимчивость $(\partial M / \partial H)_\theta = \chi \sim \tau^{-\gamma'}$, где $\tau = (\theta_0 - \theta) / \theta_0 < 0$ и $|\tau| \ll 1$, $\alpha' > 0$, $\beta > 0$, $\gamma' > 0$, установить неравенство, связывающее эти критические показатели.

Решение. Согласно условию устойчивости магнетика по отношению к тепловому на него воздействию (см. § 6, п. а))

$$C_B = C_H - \frac{\theta \left(\frac{\partial M}{\partial \theta} \right)_H^2}{\frac{1}{4\pi} + \left(\frac{\partial M}{\partial \theta} \right)_H} > 0$$

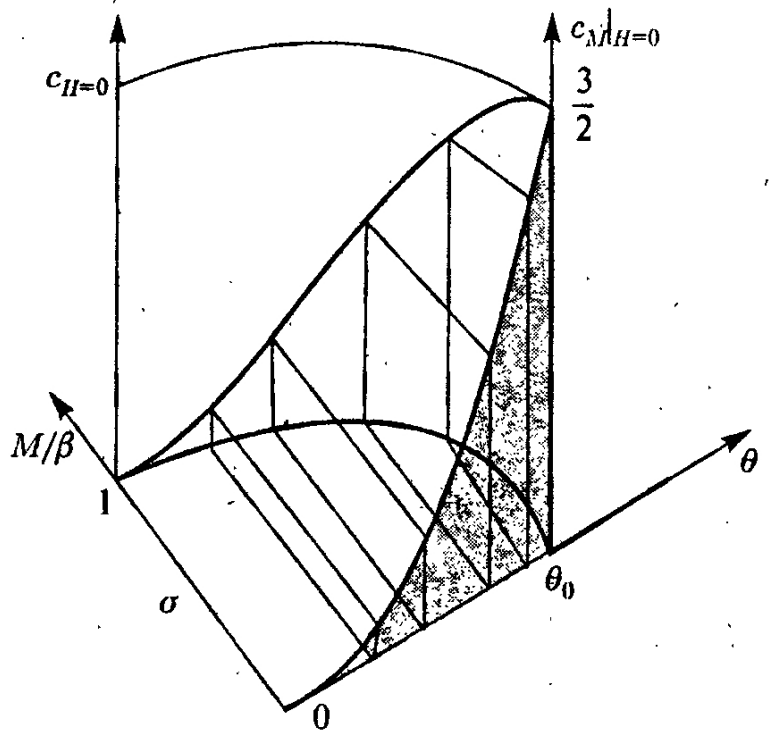


Рис. 131. Температурная зависимость теплоемкости $C_{H=0} = C(\sigma(\theta, H)) = C(\theta)$ модельного ферромагнетика вдоль кривой ферромагнитных его состояний и ее проекция $C(\theta) = C_M|_{H=0}$ на плоскость $M = \beta\sigma = 0$

получаем, учитывая, что для парамагнетика $\chi > 0$, и используя указанную в условии температурную зависимость фигурирующих в этой формуле величин,

$$C_H \sim A\tau^{-\alpha'} > B|\tau|^{2\beta-2+\gamma'},$$

где A и B — положительные и не зависящие от τ величины. Логарифмируя это неравенство, получим при $\tau \rightarrow 0$

$$\ln \frac{A}{B} - (\alpha' + 2\beta - 2 + \gamma') \ln |\tau| > \ln 1 = 0,$$

откуда, учитывая, что $\ln |\tau| \rightarrow -\infty$, получаем требуемое неравенство

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2,$$

которое называется неравенством Рашбрука (см. § 6, п. к)).

Заметим, что полученное выше соотношение имеет исключительно термодинамическую природу, в процессе его вывода мы не использовали каких-либо конкретных моделей ферромагнетика, касающихся деталей его уравнения состояния $H = H(\theta, M)$.

Заметим также, что в случае нормального ферромагнетика (см. § 6, п. а)), для которого $C_H > C_B > C_M > 0$, критическое поведение теплоемкости C_H мажорирует поведение теплоемкостей C_B и C_M : их асимптотическое при $\tau \rightarrow 0$ поведение характеризуется либо тем же критическим индексом α' (тогда разница между теплоемкостями скажется лишь в коэффициентах при $|\tau|^{-\alpha'}$, как это мы видели в § 6, п. к) для обобщенной модели Ландау), либо их асимптотика более слабая, не конкурирующая с основной асимптотикой C_H (т. е. при $\tau \rightarrow 0$ $C_B/C_H \rightarrow C_M/C_H \rightarrow 0$), и поэтому и в этом случае поведение разностей теплоемкостей $C_H - C_B$ и $C_H - C_M$ также характеризуются критическим показателем α' .

Пример, предложенный Д. В. Перегудовым, модельного парамагнетика аномального типа (восприимчивости χ_θ и χ_s имеют разные знаки и $C_M < 0$) без претензий на его физическую реализацию рассмотрен в следующей задаче. \triangleright

Задача 65. Рассмотреть термодинамические особенности вблизи критической точки модифицированной модели Ландау (см. § 6, п. и) и к)), в которой к линейной по τ аппроксимации коэффициента $A(\theta) = a\tau A_0$ добавлена квадратичная поправка, $A(\theta) = a(\tau + k\tau^2)\theta_0$, и определить значение коэффициента k , обеспечивающего устойчивость этой формальной модели.

Решение. В качестве исходного момента имеем в обозначениях § 6 в области $\tau \sim 0$

$$\mathcal{F}(\theta, H; M) = \bar{a}(\tau + k\tau^2) \frac{M^2}{2} + \bar{b} \frac{M^4}{4} - MH.$$

Сохраняя согласно § 6 условие $\partial \mathcal{F} / \partial M = 0$, принимаемое в теории Ландау, имеем для уравнения состояния $H = H(\theta, M)$ и энтропии

$$H = M\bar{a}(\tau + k\tau^2 + \bar{b}M^2) \quad \text{и} \quad S = -\bar{a}(1 + 2k\tau) \frac{M^2}{2\theta_0}.$$

Легко показать, что поведение спонтанной намагниченности этой системы характеризуется критическим показателем $\beta = 1/2$, изотермическая восприимчивость $(\partial M / \partial H)_\theta$ — показателем $\gamma = \gamma' = 1$ (с разными коэффициентами в случаях $\tau > 0$ и $\tau < 0$), критическая изотерма $\tau = 0$ — показателем $\delta = 3$ — как в случае исходной модели Ландау.

Теплоемкость C_M парамагнетика Перегудова определяется величиной

$$C_M = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_M = -\frac{\theta}{\theta_0^2} \bar{a} k M^2,$$

знак которой зависит от значения коэффициента k . Заметим, что в случае $H = 0$ и $\tau > 0$ (парамагнитная область) теплоемкость $C_M = 0$, а при $\tau < 0$ ее величина определяется линейной зависимостью от $|\tau|$ квадрата спонтанной намагниченности, $C_M \cong -(\bar{a}k/\theta_0 b)|\tau|$.

Теплоемкость C_H в этих же условиях имеет в точке $\theta = \theta_0$ конечный скачок (т.е. $\alpha' = 0$),

$$C_H|_{H=0} = \left[\theta \frac{\partial S(\theta, M)}{\partial \theta} + \theta \frac{\partial S(\theta, M)}{\partial M} \left(\frac{\partial M}{\partial \theta} \right)_H \right]_{H=0} =$$

$$= \begin{cases} C_M|_{H=0} + \frac{\bar{a}(1+2k\tau)^2\theta}{2\theta_0^2\bar{b}} \cong \frac{\bar{a}}{2\theta_0\bar{b}} & \text{при } \tau < 0, \\ 0 & \text{при } \tau > 0. \end{cases}$$

Условие термодинамической устойчивости по отношению к теплоемкости C_M (см. § 6, п. а))

$$C_M + \frac{\theta \left(\frac{\partial M}{\partial \theta} \right)_H^2 \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_\theta^2}{\left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_\theta + 4\pi} = -\frac{\theta}{\theta_0^2} \bar{a} k M^2 + \frac{\theta}{\theta_0^2} M^2 \frac{\bar{a}^2(1+2k\tau)^2}{\bar{a}(1+2k\tau) + 2\bar{b}M^2 + 4\pi} > 0$$

в области критической точки ($\tau \rightarrow 0$, $M^2 \rightarrow 0$) удовлетворяется при значении коэффициента $k < \bar{a}/4\pi$, так что с формальной точки зрения аномальный ферромагнетик с $C_M < 0$ и разными знаками восприимчивостей χ_θ и χ_s может быть устойчивым. Заметим только, что подобная модель не удовлетворяет условию однородности по отношению к переменным τ и M^2 . Наконец, надо иметь в виду, что молчаливо опустил в исходном выражении для $\mathcal{F}(\theta, H; M)$ слагаемое $\mathcal{F}_0(\theta)$, мы определяли лишь магнитные поправки к энтропии и теплоемкости в области исчезновения спонтанной намагниченности при $|\tau| = -\tau \rightarrow 0$ (при $\tau > 0$, как мы уже отмечали, $C_H = C_M = 0$) к базовым их значениям $S_0(\theta)$ и $C_0(\theta)$ для кристаллической решетки,

$$(C_M|_{\tau \rightarrow 0})_{\text{обн}} = C_0(\theta) - \frac{\bar{a}k}{\theta_0\bar{b}}|\tau|,$$

так что слухи о существовании магнитных систем с физически измеряемой в области $|\tau| \rightarrow 0$ отрицательной теплоемкостью C_M могут оказаться, как говорится, сильно преувеличенными. \triangleright

Задача 66. Исследовать поведение калорических уравнений состояния магнетика (теплоемкостей C_H и C_M) вблизи границы возникновения спонтанной намагниченности.

Решение. Проблема сопоставления теплоемкостей C_H и C_M обсуждалась в § 6 п. к) и задачах 64 и 65. Более того, аналогичная проблема подробно рассматривалась в задаче 52 по отношению к газу Ван-дер-Ваальса, т.е. к системе, в смысле критического поведения подобной модели ферромагнетика Вейсса, где было выяснено, что при входе в двухфазную область (при $\theta < \theta_0$) теплоемкость c_V , задаваемая как калорическое уравнение состояния совместно с уравнением Ван-дер-Ваальса при переходе на горизонтальный участок двухфазной изотермы испытывает положительный скачок (см. рис. 64-В) за счет появления второй фазы и включения в энергетический баланс скрытой теплоты фазового перехода.

Чтобы сделать наше рассмотрение не связанным с выбором конкретной модели ферромагнетика, будем исходить, как в § 6, п. к), из условия минимума по отношению к величине M (или $\sigma = M/\beta$) выражения для свободной энергии

$$\mathcal{F}(\theta, H; M) = \mathcal{F}_0(\theta) + F(\theta, M) - MH,$$

где $F(\theta, M)$ — модельная форма Ландау, $F = AM^2 + BM^4$, ее обобщение на произвольные значения показателей β и γ , модель магнетика Вейсса или еще какая-либо более совершенная модель. Отметим сразу очевидное свойство симметрии потенциалов \mathcal{F} и F для магнетиков (кстати, не имеющее места для модели Ван-дер-Ваальса),

$$\mathcal{F}(\theta, -H; -M) = \mathcal{F}(\theta, H, M) \quad \text{и} \quad F(\theta, -M) = F(\theta, M).$$

Приравнивая нулю производную $\partial \mathcal{F} / \partial M = 0$, получаем уравнение состояния магнетика

$$H = \frac{\partial F(\theta, M)}{\partial M} = H(\theta, M),$$

определяющее поверхность его термодинамических состояний типа изображенной на рис. 64-А. Решение этого уравнения в случае $H = 0$ определяет в области $\theta < \theta_0$ температурную зависимость спонтанной намагниченности $M = M_0(\theta)$, график которой на плоскости $H = 0$ очерчивает область, которая уравнением $H = H(\theta, M)$ не описывается, а интерпретируется

согласно § 6, п. к) условно как «двухфазная» (или двухдоменная), внутри которой суммарное намагничение $M(\theta) = M_0(\theta)(1 - 2\xi)$ меняется пределах от $+M_0(\theta)$ до $-M_0(\theta)$.

Заметим, что в этой области перемещение вдоль изотермы, сопровождающееся изменением параметра «смеси» ξ в пределах $0 < \xi < 1$ и переходом «фазы» $M \uparrow$ в фазу $M \downarrow$, не сопровождается тепловым эффектом, а это означает, что энтропия вдоль всей этой внутренней изотермы остается постоянной и в силу ее непрерывности при фазовых переходах 2-го рода и λ -типа равной ее значению на границе возникновения спонтанной намагниченности, $S(\theta, M) = S(\theta, M_0(\theta))$. (Заметим, кстати, что для газа Ван-дер-Ваальса, см. задачу 52, в двухфазной области энтропия линейно зависит от суммарного удельного объема v , являющегося «аналогом» величины M , именно а силу неравенства нулю скрытой теплоты фазового перехода газ—жидкость.)

Таким образом, для энтропии в области, описываемой уравнением состояния $H = H(\theta, M)$, имеем

$$S(\theta, H) = S(\theta, M) = -\frac{\partial \mathcal{F}(\theta, H; M)}{\partial \theta} = S_0(\theta) - \frac{\partial F(\theta, M)}{\partial \theta}$$

при $\theta > \theta_0$ и при $\theta < \theta_0$, если $M > M_0(\theta)$ («однофазная» область), и в «двухфазной» области (т. е. на плоскости $H = 0$, ограниченной кривой $M = M_0(\theta)$)

$$S(\theta, H)|_{H=0} = S(\theta, M_0(\theta)) = S_0(\theta) - \frac{\partial F(\theta, M)}{\partial \theta} \Big|_{M=M_0(\theta)}$$

при $\theta < \theta_0$ и $M < M_0(\theta)$.

Обозначая верхним индексом (1) или (2) величины, относящиеся к «однофазной» или «двухфазной» областям, имеем для теплоемкости C_M выражения через определяющую модель системы функцию $F(\theta, M)$

$$C_M^{(1)}(\theta, M) = \theta \frac{\partial S^{(1)}(\theta, M)}{\partial \theta} = C_0(\theta) - \theta \frac{\partial^2 F(\theta, M)}{\partial \theta^2},$$

$$C_M^{(2)}(\theta, M) = \theta \frac{\partial S^{(2)}(\theta, M_0(\theta))}{\partial \theta} = C_0(\theta) - \theta \left(\frac{\partial^2 F(\theta, M)}{\partial \theta^2} \right)_{M=M_0(\theta)} - \theta \frac{\partial^2 F(\theta, M_0)}{\partial \theta \partial M_0} \frac{\partial M_0(\theta)}{\partial \theta}.$$

Учитывая, что $\partial F / \partial M = H$ и что согласно задаче 1

$$\frac{\partial H}{\partial \theta} = -\frac{\partial H}{\partial M} \cdot \frac{\partial M}{\partial \theta},$$

получаем таким образом для скачка теплоемкости C_M на границе возникновения спонтанной намагниченности $H = 0$, $M = M_0(\theta)$,

$$\Delta C_M = C_M^{(2)} - C_M^{(1)} = \theta \left(\frac{\partial H(\theta, M)}{\partial M} \right)_{M=M_0(\theta)} \left(\frac{\partial M_0(\theta)}{\partial \theta} \right)^2.$$

Эта формула очень похожа на многократно использованную нами формулу для $C_H - C_M$, справедливую в силу выполнимости уравнения состояния $H = H(\theta, M)$ всюду в области (1),

$$C_H^{(1)} - C_M^{(1)} = \theta \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial \theta} \right)_\theta \left(\frac{\partial M}{\partial \theta} \right)_H^2.$$

Если учесть, что в области (2), как уже отмечалось в § 6, п. к), в силу того, что в ней $H = 0$ и $S^{(2)}(\theta, H) = S^{(2)}(\theta, M) = S^{(2)}(\theta)$, теплоемкости C_H и C_M совпадают друг с другом,

$$C_H^{(2)}(\theta) = C_M^{(2)}(\theta),$$

то для скачка теплоемкости C_H на границе возникновения спонтанной намагниченности при $H = 0$ и $M = M_0(\theta)$ получаем

$$\Delta C_H = C_H^{(2)} - C_H^{(1)} = C_M^{(2)} - C_M^{(1)} - \left[\theta \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_\theta \left(\frac{\partial M}{\partial \theta} \right)_H^2 \right]_{H=0, M=M_0(\theta)} = 0,$$

т. е. теплоемкость C_H в рассматриваемых магнетиках непрерывна, переходя в области (2) в теплоемкость C_M ; в то время как теплоемкость C_M испытывает на границе этой области

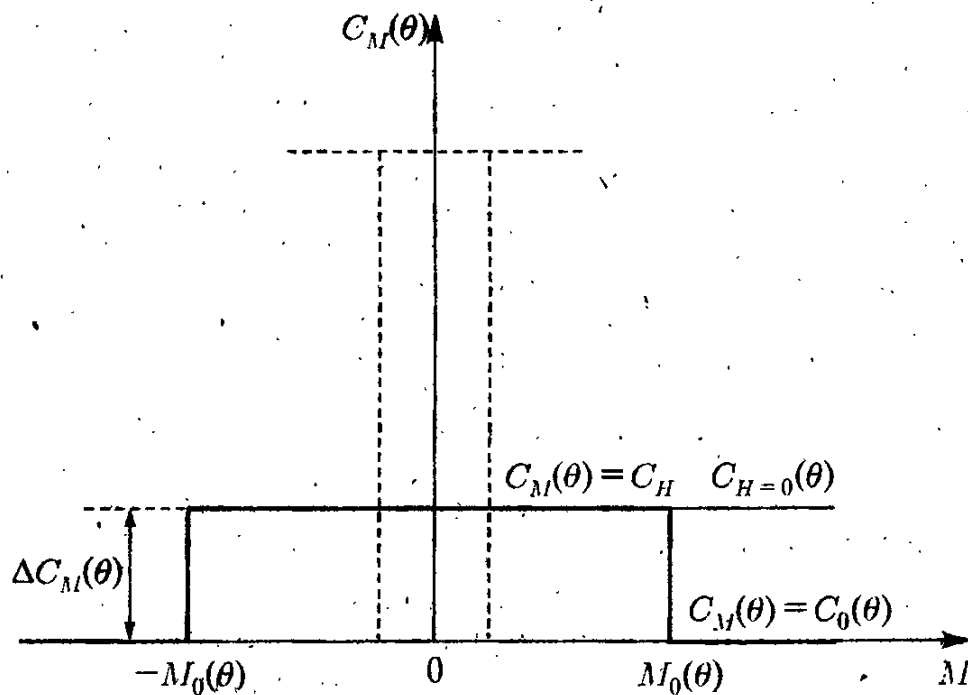


Рис. 132. Вид изотерм теплоемкостей $C_M(\theta)$ и $C_H(\theta)$ в «двухфазной» области $-M_0(\theta) < M < M_0(\theta)$ и за ее границей. Пунктиром обозначены изотермы для случая $\theta' > \theta$

конечный скачок (см. рис. 132). Так как эта теплоемкость в области (2) вдоль изотермы постоянна, то ее «значение» на критической «изохоре» $M = 0$ совпадает с измеряемой на границе возникновения спонтанной намагниченности всюду непрерывной (исключая разве что окрестность критической точки) теплоемкостью $C_H(\theta, M)|_{M=M_0(\theta)}$. \triangleright

Задача 67. Показать, что если в соответствии с гипотезой подобия Видома (см. § 6, п. к)) уравнение состояния магнетика имеет вид

$$H = M\Phi(\tau, M^{1/\beta}),$$

где $\Phi(\tau, M^{1/\beta})$ — произвольная однородная функция своих аргументов степени γ ,

$$\Phi(\lambda\tau, \lambda M^{1/\beta}) = \lambda^\gamma \Phi(\tau, M^{1/\beta}),$$

то число β является критическим показателем спонтанной намагниченности $M \sim |\tau|^\beta$ при $H = 0$ и $\tau < 0$, γ — изотермической восприимчивости $\chi \sim |\tau|^{-\gamma}$ ($\gamma' = \gamma$), что показатель критической изотермы $H \sim M^\delta$ при $\tau = 0$ равен $\delta = 1 + \gamma/\beta$ и что показатель теплоемкости $C \sim |\tau|^{-\alpha}$ равен $\alpha' = 2 - 2\beta + \gamma$.

Решение. Чтобы исследовать температурное поведение спонтанной намагниченности в области $\tau < 0$, положим $H = 0$. Тогда согласно уравнению состояния

$$0 = \Phi(\tau, M^{1/\beta}) = \lambda^{-\gamma} \Phi(\lambda\tau, \lambda M^{1/\beta}).$$

Разрешая эти уравнения относительно второго аргумента, имеем

$$M^{1/\beta} = \varphi(\tau) \quad \text{и} \quad \lambda M^{1/\beta} = \varphi(\lambda\tau),$$

откуда следует, что функция $\varphi(\tau)$ подчинена уравнению

$$\lambda\varphi(\tau) = \varphi(\lambda\tau),$$

т. е. является однородной функцией τ первого порядка, каковой является только линейная конструкция $\varphi = c\tau$. Таким образом, получаем

$$M^{1/\beta} = c\tau, \quad \text{или} \quad M = \tilde{c}|\tau|^\beta,$$

где в соответствии с физическим смыслом $c < 0$ и $\tilde{c} = |c|^\beta$, т. е. число β действительно является критическим показателем спонтанной намагниченности.

Для обратной величины магнитной восприимчивости согласно уравнению состояния имеем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_\tau = \frac{1}{\chi(\tau)} = \Phi(\tau, M^{1/\beta}) + M \frac{\partial \Phi(\tau, M^{1/\beta})}{\partial M^{1/\beta}} \cdot \frac{1}{\beta} M^{1/\beta-1}.$$

Рассмотрим сначала случай $\theta > \theta_0$. В пределе $H = 0$ магнитный момент M в парамагнитной области тоже обращается в ноль, $M = 0$, поэтому в этом случае

$$\frac{1}{\chi(\tau)} = \Phi(\tau, 0) = \lambda^{-\gamma} \Phi(\lambda\tau, 0).$$

Так как это соотношение выполняется при любом значении λ , то, положив в нем $\lambda = 1/\tau$, получаем

$$\frac{1}{\chi(\tau)} = \tau^\gamma \Phi(1, 0), \quad \text{или} \quad \chi \sim \tau^{-\gamma}.$$

В области $\theta < \theta_0$ при $H = 0$ спонтанная намагниченность M отлична от нуля, и в формуле для $1/\chi(\tau)$ существенно только второе слагаемое. Действительно, записывая обратную восприимчивость в виде

$$\frac{1}{\chi(\tau)} = \lambda^{-\gamma} \left\{ \Phi(\lambda\tau, \lambda M^{1/\beta}) + \frac{1}{\beta} M^{1/\beta} \frac{\partial \Phi(\lambda\tau, \lambda M^{1/\beta})}{\partial M^{1/\beta}} \right\}$$

и учитывая, что в случае $H = 0$, когда спонтанная намагниченность $M^{1/\beta} = c\tau$, первое слагаемое в фигурных скобках равно нулю, имеем:

$$\frac{1}{\chi(\tau)} = \lambda^{-\gamma} \frac{1}{\beta} \lambda c \tau \left. \frac{\partial \Phi(\lambda\tau, u)}{\partial u} \right|_{u=\lambda c \tau}.$$

Чтобы определить явную зависимость обратной восприимчивости от τ , достаточно положить $\lambda = 1/|\tau| = -1/\tau$. Тогда получим

$$\frac{1}{\chi(\tau)} = (-\tau)^\gamma \left\{ -\frac{c}{\beta} \frac{\partial \Phi(-1, -c)}{\partial (-c)} \right\}.$$

Таким образом, для восприимчивости мы получили

$$\chi(\tau) = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\tau \Big|_{H=0} = \begin{cases} \left\{ \frac{|c|}{\beta} \frac{\partial \Phi(-1, |c|)}{\partial |c|} \right\}^{-1} (-\tau)^{-\gamma} \sim |\tau|^{-\gamma} & \text{в случае } \theta < \theta_0, \\ \frac{1}{\Phi(1, 0)} \tau^{-\gamma} \sim \tau^{-\gamma} & \text{в случае } \theta > \theta_0, \end{cases}$$

т. е. число γ действительно является критическим показателем изотермической восприимчивости, причем $\gamma' = \gamma$.

Чтобы получить показатель δ , положим $\theta = \theta_0$. Тогда уравнение состояния определит зависимость M от H вдоль критической изотермы,

$$H = M\Phi(0, M^{1/\beta}) = M\lambda^{-\gamma}\Phi(0, \lambda M^{1/\beta}).$$

Полагая $\lambda = M^{-1/\beta}$, сразу имеем отсюда

$$H = M^{1+\gamma/\beta}\Phi(0, 1) \sim M^{1+\gamma/\beta},$$

т. е.

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta}, \quad \text{или} \quad \gamma = \beta(\delta - 1).$$

Для получения критического показателя теплоемкости мы могли бы сослаться на общий (внемоделный) результат, полученный в задаче 64 на основе выявленного выше из уравнения состояния $H = M\Phi(\tau, M^{1/\beta})$ критического поведения спонтанной намагниченности $M \sim |\tau|^\beta$ и восприимчивости $\chi \sim |\tau|^{-\gamma}$. Однако тот же результат можно получить автономно и несколько иным способом, воспользовавшись для этой цели еще раз соотношением

$$C_H - C_M = \theta \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_\theta \left(\frac{\partial M}{\partial \theta} \right)_H^2$$

Подставляя в правую часть полученные выше результаты для области ниже критической $\tau < 0$ в пределе $H = 0$,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_\theta \sim |\tau|^\gamma, \quad \theta \left(\frac{\partial M}{\partial \theta} \right)_H = \left(\frac{\partial M}{\partial \tau} \right)_H = \tilde{c} \beta \tau^{\beta-1},$$

получаем для критического поведения разности теплоемкостей в этой области

$$C_H - C_M \sim |\tau|^{\gamma+2(\beta-1)} = |\tau|^{-\alpha'},$$

где $\alpha' = 2 - 2\beta - \gamma$. Учитывая замечание, сделанное в конце задачи 64, для нормального ферромагнетика этот показатель, определяемый формулой Рашбука, является критическим показателем мажорирующей C_M теплоемкости $C_H \sim |\tau|^{-\gamma'}$.

Не повторяя обсуждения получаемых в рамках гипотезы подобия результатов, проведенного в конце § 6, п. к), отметим, что случай $\alpha' = 0$, не исключаемый этой теорией, не изменяет степенного характера критического поведения спонтанной намагниченности и магнитной восприимчивости, в связи с чем появление в теплоемкости C_H более слабой, чем степенная, особенности при $|\tau| \rightarrow 0$ откровенно сомнительна.

В области $\tau > 0$ в отношении теплоемкостей все значительно проще: так как варьируемый по M потенциал

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\theta, H; M) &= \mathcal{F}_0(\theta) + \int_0^M H(\theta, M') dM' - MH = \\ &= \mathcal{F}_0(\theta) + \int_0^M M' \Phi(\tau, (M')^{1/\beta}) dM' - M^2 \Phi(\tau, M^{1/\beta}) \end{aligned}$$

вдоль критической «изохоры» $M = 0$ (вдоль которой в случае $\tau > 0$ также $H = 0$) совпадает с $\mathcal{F}_0(\theta)$ кристаллической решетки, то вдоль этой изохоры $C_M|_{M=0} = -\theta \partial^2 \mathcal{F}_0(\theta) / \partial \theta^2 = C_0(\theta)$. Так как теплоемкость C_H определяется в парамагнитной области в соответствии с решением задачи 18 (с температурной зависимостью χ , соответствующей выбранному значению показателя γ) и отличается от C_M слагаемым, пропорциональным H^2 , то в условиях $M = H = 0$ она совпадает с теплоемкостью решетки $C_M = C_0(\theta)$ и при $\tau \rightarrow 0$ никакой особенности также не имеет. Это означает, что критический показатель теплоемкости в области $\tau > 0$ равен нулю, $\alpha = 0$. \triangleright

В заключение этого параграфа отметим определенную общность результатов, касающихся поведения систем в окрестности критической точки, полученных в задачах 62 (полуфеноменологическая теория фазовых переходов), 63 (приближение молекулярного поля) и 53 (система Ван-дер-Ваальса): во всех этих случаях мы имели конечный скачок теплоемкости, а для критических показателей — значения $\alpha = 0$, $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$, $\delta = 3$, которые явно не достигают до желаемых ($\alpha \approx 1/8$ и т. д., см. § 6, п. к)). Конечно, магнитные системы и двухфазные системы типа газ—жидкость с физической точки зрения — это совершенно разные системы, и формально отождествить, к примеру, возникновение спонтанной намагниченности в дискретной системе, т. е. появления в ней дальнего порядка, с появлением в результате конденсации пространственно разделенного двухфазного состояния газ—жидкость можно лишь под сильным давлением установившейся в литературе традиции. Рассмотренные в упомянутых выше задачах системы часто в полусерьез (или в полусерьез) именуют «классическими» (и даже сильнее — biblical — «библейскими»), причем отнюдь не с целью отметить их гармоническую завершенность, а скорее, чтобы подчеркнуть их изначальность по отношению к теории фазовых переходов и критических явлений.

Именной указатель

Авогадро А. 17
Аристотель 9

Бернулли Д. 183
Бёкингем М. 120
Блэк Дж. 34
Бойль Р. 94
Больцман Л. 81, 104, 191
Борн М. 22
Брегг В. 123

Ван-дер-Ваальс И. 94
Вант-Гофф Дж. 216, 220
Вейсс П. 123, 165, 226
Видом Б. 138
Вилсон Р. 83
Вильямс Б. 123
Вин В. 82

Галилей Г. 12
Гамов Г. А. 83
Гей-Люссак Дж. 94
Гельмгольц Г. Л. 48, 66
Генри В. 216
Гёдель К. 10
Гиббс Дж. В. 59, 65, 106, 196, 220
Гриффиثс Р. 138
Гук Р. 156

Дальтон Дж. 94
Дебай П. 171
Джоуль Дж. 48
Дизель Р. 179
Дитеричи К. 94
Дюлонг П. 171

Камерлинг-Оннес Г. 66
Каратеодори К. 55
Карно Н. С. 49, 51, 161, 193
Клапейрон Б. П. 50, 94, 107, 192, 197
Клаузиус Р. Ю. 43, 49, 51, 52, 54, 59, 62, 107, 192, 197
Крёниг А. 52
Кюри П. 165

Лаваль К. П. 186
Лавуазье А. Л. 33
Ландау Л. Д. 123
Лаплас П. 103, 115
Ломоносов М. В. 52

Майер Ю. Р. 48
Максвелл Дж. К. 111
Мариотта Е. 94
Мах Э. 184
Менделеев Д. И. 94

Неель Л. 165
Нернст В. Ф. 59
Ньютон И. 10

Оствальд В. Ф. 54, 66
Отто Н. 179

Пензиас А. 83
Планк М. 19, 47, 49, 59, 78, 84
Пти А. 171
Пуанкаре А. 7, 20, 52, 59

Рауль Ф. 216
Рашбрук Дж. 138
Ренкин В. Дж. 49, 53, 59, 179, 197

Стефан Дж. 81, 191

Томсон В. (лорд Кельвин) 49, 53, 54, 58

Чаплыгин С. А. 186

Шарль Дж. 94

Эрэнфест П. 119

Юнг Т. 156

Предметный указатель

Абсолютная температура θ 57, 58
Абсолютно черные стенки 78
Авогадро число N_0 17
Аддитивности термодинамический принцип 24
Адиабатическая модель атмосферы 198
Адиабатической недостижимости принцип 55
Архимеда закон 204

Барометрическое распределение 103
Бернулли уравнение 183
Больцмана постоянная 19

Ван-дер-Ваальса фазовый переход в системе 201
Вант-Гоффа формула 216
Вейсса ферромагнетик 228
Вина закон смещения 82
Внутренняя энергия, уравнения для расчета 45
— — δ 65
Второе начало для неквазистатических процессов 62
— — термодинамики 43
— —, исторические формулировки 53
Высотный градиент температуры 199

Генри закон 216
Гиббса парадокс 196
— потенциал G 65
— правило фаз 106
Гиббса—Гельмгольца формула 69, 89
Гипотеза подобия (скейлинг) 138, 233

Давление равновесного излучения 79
Дальтона закон 214

Интегрирующий множитель пфаффово-
вой формы 55, 147, 151

Карно теорема 50, 189
— — о максимальном КПД 192
Квазисредние, понятие о 205
Квазистатические процессы 36
Клапейрона—Клаузиуса уравнение 107, 192, 197
Клаузиуса число 180

Критические показатели 127, 229
Кюри—Вейсса закон 135, 137, 143

Лавая сопло 186
Ландау теория фазовых переходов 123, 224
Лапласа формула 115, 219
Локальные характеристики 40

Магнитный метод охлаждения 172, 173
Макроскопические переменные системы 18
Максвелла правило 110
Максимальной работы принцип 39
Маха число 184
Мейсснера эффект 222

Недостижимость абсолютного нуля температуры 61
Нернста тепловая теорема 59
Нулевое начало термодинамики 20

Осмотическое давление 216

Первое начало термодинамики 41, 48
Перегретая жидкость и перенасыщенный пар 113, 117
Планковские единицы 84
Политропические процессы 162
Потенциал термодинамический Ω 69
Предельный статистический переход 26

Работа термодинамическая диэлектриков и магнетиков 157, 158
— термодинамической системы 32
Равновесия термодинамического состояние 20
— условие пространственно неоднородной системы 101
— — — однородной системы 93
— фаз условие 105
Равновесное излучение 77
Рауля закон 216
Рашбрука и Гриффитса соотношение 138, 230
Реликтовое излучение 83, 86

Свободная энергия, уравнения для термодинамического расчета 71
— — \mathcal{F} 65, 71

Скорость звука в газах 155
 Слабые растворы 212
 Соответственных состояний закон 208
 — — — в теории фазовых переходов 139
 Стефана—Больцмана закон 81

Температура θ 19, 23
 Теплового баланса уравнение 43
 Тепловое воздействие 33
 — сопло 189
 Тепловой насос 181
 — трансформатор 182
 Теплоемкость 34
 Теплосодержание H 65
 Термодинамическая система 17
 Термодинамические потенциалы 64
 Топливные элементы 87
 Транзитивности свойство равновесного состояния 21
 Третье начало термодинамики 47, 59
 Тройная точка 106

Уравнение состояния 24, 33
 — — Ван-дер-Ваальса 94, 165, 201, 208
 — — Дитеричи 94
 — — идеального газа 94
 — — калорическое 34

Устойчивость термодинамическая критического состояния 95
 — — пара- и диамагнетиков 97

Фазовая диаграмма He^4 120
 — — воды 109
 — — углерода 108
 Фазовые переходы 1-го рода 106, 197
 — — 2-го рода 117, 221
 — — λ -типа 119

Химический потенциал μ 29, 42, 46, 68, 105
 Химического равновесия условие 220

Центрифугирование 167
 Цикл Карно 49
 — паросиловой установки 179
 — холодильной установки 181
 Циклы тепловых машин 178

Экстремальные свойства термодинамических потенциалов 90
 Энтальпия H 65
 Энтропия смешения 193
 —, уравнения для термодинамического расчета 46
 — S 43, 59, 70