

РОССИЙСКО-АРМЯНСКИЙ (СЛАВЯНСКИЙ)
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Э. М. КАЗАРЯН, Л. С. ПЕТРОСЯН,
В. В. БАБУШКИН

ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

в приложениях

Учебное пособие для студентов
физико-технического факультета РАУ

ЕРЕВАН 2007

РОССИЙСКО-АРМЯНСКИЙ (СЛАВЯНСКИЙ)
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Э.М. КАЗАРЯН, Л.С. ПЕТРОСЯН,
В.В. БАБУШКИН

ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ
в приложениях

Учебное пособие для студентов
физико-технического факультета РАУ



ЕРЕВАН
ИЗДАТЕЛЬСТВО РАУ
2007

УДК 536 (07)
ББК 22.317 я7
К 143

*Печатается по решению
Редакционно-издательского совета РАУ*

Научный редактор: д.ф.-м.н., проф. **А.О. Меликян**
Технический редактор: к.ф.-м.н. **К.Г. Двоян**

Рецензенты: д.ф.-м.н., проф. **А.А. Киракосян**,
д.ф.-м.в. **А.А. Саркисян**

Казарян Э.М. и др.
К 143 **Законы термодинамики в приложениях (учебное пособие)/**
Казарян Э.М., Петросян Л.С., Бабушкин В.В. – Ер.:
Изд-во РАУ, 2007. – 109 с.

К $\frac{1604030000}{0112(01)2007}$ 2007

ББК 22.317 я7

ISBN 978-99941-63-25-0

© Издательство РАУ, 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исторически для описания физических процессов в макроскопических системах, содержащих колоссальное число атомов или молекул, было выработано два подхода. Сутью одного из них является статистическое описание ансамбля частиц, на основе чего, исходя из микроскопического строения изучаемой системы, строились ее макроскопические параметры. Данный подход лежит в основе статистической физики. В противоположность этому подходу термодинамика оперирует макроскопическими параметрами на основе их постулативного введения и без конкретизации внутреннего строения изучаемой макросистемы (газа, жидкости и т.д.).

Термодинамика возникла в первой половине XIX-го века в связи с интенсивным развитием машиностроения на основе тепловых двигателей. Данная дисциплина является одной из важнейших разделов физики и ее выводы достоверны в той же мере, как и аксиомы, на которых она построена. Не случайно, что ее основные законы и выводы носят общезначимый характер и используются в самых разных областях естествознания. Блестящим тому подтверждением явилось (исходя из второго закона термодинамики) предсказание В.К. Винном характера частотной зависимости излучательной способности абсолютно черного тела, чем в дальнейшем и воспользовался Макс Планк при выводе своей знаменитой формулы $E = h\nu$.

Термодинамика изучает только равновесные состояния систем и медленные (квазистатические) процессы, которые можно рассматривать как совокупность последовательно чередующихся равновесных состояний. Понятие квазистатического процесса играет одну из важнейших ролей в рамках термодинамического подхода. Именно для таких процессов определяется термодинамическая работа по изменению объема системы. Вместе с тем, очень важной особенностью работы в термодинамике является то, что она зависит от характера процесса

перехода системы из начального состояния в конечное. Математически это означает, что элементарная работа в термодинамике не является полным дифференциалом. Подобное свойство присуще также количеству теплоты, переданной или взятой у системы. С другой стороны, такие величины, как внутренняя энергия или энтропия, уже не зависят от процесса и являются полными дифференциалами.

У студентов, начинающих изучение основ термодинамики в рамках курса общей физики, в силу недостаточно устоявшихся знаний по высшей математике, возникают значительные трудности для понимания вышеупомянутых тонкостей. Поэтому, на наш взгляд, полезным может оказаться учебное пособие, затрагивающее математические основы термодинамики и их приложение к конкретным процессам.

Исходя из этих соображений и построено содержание данного учебного пособия как дополнение к имеющейся основной литературе по данному разделу физики. В первой главе по возможности строго и емко даны основные математические понятия, используемые в термодинамике. Далее, на основе полученной в первой главе информации обсуждаются законы термодинамики и приводятся конкретные примеры их приложения в разных областях физики.

Авторы хотели бы выразить благодарность своим коллегам: редактору пособия, профессору А.О. Меликяну и доктору физ.-мат. наук А.А. Вагаршакяну за внимательное ознакомление с рукописью и полезные советы, техническому редактору, кандидату физ.-мат. наук К.Г. Дворяну за проделанную работу во время подготовки учебного пособия к печати.

Нам приятно также принести глубокую благодарность рецензентам, профессору, член-корреспонденту НАН Армении А.А. Киракосяну и доктору физ.-мат. наук А.А. Саркисяну за рецензирование рукописи. Их советы, полные доброжелательности, немало способствовали улучшению предлагаемого пособия.

Авторы

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ

§1.1. Полный дифференциал

1.1.1. Частные производные и частные дифференциалы

Для упрощения записи и изложения мы ограничимся случаем функций от трех переменных; все дальнейшее, однако, справедливо и для функций от любого числа переменных.

Итак, пусть в некоторой (открытой) области D имеем функцию $u = f(x, y, z)$; возьмем точку $M_0(x_0, y_0, z_0)$ в этой области. Если мы припишем y и z постоянные значения y_0 и z_0 и будем изменять x , то u будет функцией от одной переменной x (в окрестности x_0). Тогда можно поставить вопрос о вычислении ее производной в точке $x = x_0$. Придадим этому значению x_0 приращение Δx , тогда функция получит приращение

$$\Delta_x u = \Delta_x f(x_0, y_0, z_0) = f(x_0 + \Delta x, y_0, z_0) - f(x_0, y_0, z_0), \quad (1.1)$$

которое можем назвать ее частным приращением (по x), поскольку оно вызвано изменением значения лишь одной переменной. По определению самой производной, она представляет собою предел

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta_x u}{\Delta x}. \quad (1.2)$$

Эта производная называется *частной производной функции $f(x, y, z)$ по x в точке (x_0, y_0, z_0)* .

Как видим, в этом определении не все координаты равноправны, так как y_0 и z_0 наперед фиксированы, а x меня-

ется, стремясь к x_0 . Частную производную обозначают одним из символов:

$$\frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial x}, u'_x.$$

Заметим, что буква x внизу последнего обозначения лишь указывает, по какой из переменных берется производная, и не связана с тем, в какой точке (x_0, y_0, z_0) вычисляем производную.

Аналогично определяются частные производные функции u по двум другим переменным: $\partial f / \partial y$, $\partial f / \partial z$.

Произведение частной производной $\partial u / \partial x$ на произвольное приращение Δx называется *частным дифференциалом по x функции u* ; его обозначают символом

$$d_x u = \frac{\partial u}{\partial x} \Delta x. \quad (1.3)$$

Если и здесь под дифференциалом dx независимой переменной x подразумевать приращение Δx , то предыдущая формула пишется так:

$$d_x u = \frac{\partial u}{\partial x} dx. \quad (1.4)$$

Аналогично,

$$d_y u = \frac{\partial u}{\partial y} dy, \quad d_z u = \frac{\partial u}{\partial z} dz. \quad (1.5)$$

Таким образом, мы видим, что можно было бы и частные производные представить в виде дробей

$$\frac{d_x u}{dx}, \quad \frac{d_y u}{dy}, \quad \frac{d_z u}{dz} \quad (1.6)$$

но при неперменном условии указания переменной, по которой берется дифференциал.

1.1.2. Полное приращение функции

Если, исходя из значений $x = x_0$, $y = y_0$, $z = z_0$ независимых переменных, придать всем трем некоторым приращениям Δx , Δy , Δz , то функция $u = f(x, y, z)$ получит приращение

$$\Delta u = \Delta f(x_0, y_0, z_0) = f(x_0 + \Delta x, y_0 + \Delta y, z_0 + \Delta z) - f(x_0, y_0, z_0), \quad (1.7)$$

которое называется *полным приращением* функции.

В случае функции одной переменной $y = f(x)$ в предположении существования в точке x_0 (конечной) производной $f'(x_0)$ для приращения функции имеет место формула

$$\Delta y = \Delta f(x_0) = f'(x_0)\Delta x + \alpha(\Delta x), \quad (1.8)$$

где α зависит от Δx и $\alpha \rightarrow 0$ при $\Delta x \rightarrow 0$.

Нашей целью является установление аналогичной формулы для приращения функции $u = f(x, y, z)$:

$$\begin{aligned} \Delta u = \Delta f(x_0, y_0, z_0) = & f'_x(x_0, y_0, z_0)\Delta x + f'_y(x_0, y_0, z_0)\Delta y \\ & + f'_z(x_0, y_0, z_0)\Delta z + \alpha(\Delta x) + \beta(\Delta y) + \gamma(\Delta z), \end{aligned} \quad (1.9)$$

где α , β , γ зависят от Δx , Δy , Δz и вместе с ними стремятся к нулю. Однако на этот раз придется наложить на функцию более строгие ограничения.

Теорема. Если частные производные $f'_x(x, y, z)$, $f'_y(x, y, z)$, $f'_z(x, y, z)$ существуют не только в точке (x_0, y_0, z_0) , но и в некоторой ее окрестности, и кроме того, непрерывны (как функции от (x, y, z)) в этой точке, то имеет место формула (1.9).

1.1.3. Полный дифференциал

В случае функции $y = f(x)$ одной переменной ее приращение $\Delta y = \Delta f(x_0) = f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)$ можно представить в виде:

$$\Delta f(x_0) = A\Delta x + o(\Delta x) \quad (A = \text{const}), \quad (1.10)$$

где через $o(\Delta x)$ обозначена малая величина более высокого порядка относительно Δx , чем Δx .

Оказывается, что для возможности такого представления необходимо и достаточно, чтобы существовала конечная производная $f'(x_0)$ в точке $x = x_0$, причем написанное равенство осуществляется именно при $A = f'(x_0)$. Линейную часть

$$A\Delta x = f'(x_0) \Delta x = y'_x \Delta x \quad (A = \text{const}) \quad (1.11)$$

приращения функции мы назовем ее дифференциалом — dy .

Переходя к функции нескольких, например, трех переменных: $f(x, y, z)$, определенной в некоторой области D , естественно поставить аналогичный вопрос о правомочности представления приращения

$$\Delta u = \Delta f(x_0, y_0, z_0) = f(x_0 + \Delta x, y_0 + \Delta y, z_0 + \Delta z) - f(x_0, y_0, z_0), \quad (1.12)$$

в виде

$$\Delta u = \Delta f(x_0, y_0, z_0) = A\Delta x + B\Delta y + C\Delta z + o(\rho) \quad (1.13)$$

где A, B и C — постоянные, а $\rho = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2}$.

Легко показать, что если имеет место разложение (1.13), то в точке (x_0, y_0, z_0) существуют частные производные по каждой из переменных, причем

$$f'_x(x, y, z) = A, \quad f'_y(x, y, z) = B, \quad f'_z(x, y, z) = C. \quad (1.14)$$

Таким образом, соотношение (1.13) всегда осуществляется только в виде:

$$\Delta f(x_0, y_0, z_0) = f'_x(x, y, z)\Delta x + f'_y(x, y, z)\Delta y + f'_z(x, y, z)\Delta z + o(\rho), \quad (1.15)$$

или в более короткой записи:

$$\Delta u = u'_x \Delta x + u'_y \Delta y + u'_z \Delta z + o(\rho). \quad (1.15^*)$$

Однако, в то время как в случае функции одной переменной существование производной $y' = f'(x_0)$ в рассматриваемой точке было уже и достаточно для того, чтобы имело место соотношение (1.10), в нашем случае существование частных производных

$$u'_x = f'_x(x_0, y_0, z_0), u'_y = f'_y(x_0, y_0, z_0), u'_z = f'_z(x_0, y_0, z_0) \quad (1.16)$$

еще не обеспечивает условия разложения (1.13). Достаточными условиями для выполнения соотношения (1.13) является существование частных производных в окрестности точки (x_0, y_0, z_0) и их непрерывность в этой точке. Впрочем, легко показать, что эти условия отнюдь не необходимы для формулы (1.15) или (1.15*). Это, собственно говоря, следует уже из того, что для функции одной переменной (которую, если угодно, можно рассматривать и как функцию от любого числа переменных) подобные условия не необходимы.

При наличии формулы (1.15) функция $f(x, y, z)$ называется дифференцируемой в точке (x_0, y_0, z_0) и выражение

$$u'_x \Delta x + u'_y \Delta y + u'_z \Delta z = f'_x(x_0, y_0, z_0) \Delta x + f'_y(x_0, y_0, z_0) \Delta y + f'_z(x_0, y_0, z_0) \Delta z,$$

т.е. линейная часть приращения функции называется ее (полным) дифференциалом и обозначается символом du или $df(x_0, y_0, z_0)$.

В случае функции нескольких переменных утверждение “функция дифференцируема” в данной точке, как видим, уже неравнозначно утверждению “функция имеет частные производные по всем переменным” в этой точке, но означает нечто большее. Впрочем, мы обычно будем предполагать существование и непрерывность частных производных, а это уже перекрывает дифференцируемость.

Под дифференциалами независимых переменных dx , dy , dz условимся подразумевать произвольные приращения Δx , Δy , Δz , поэтому можно написать:

$$df(x_0, y_0, z_0) = f'_x(x_0, y_0, z_0)\Delta x + f'_y(x_0, y_0, z_0)\Delta y + f'_z(x_0, y_0, z_0)\Delta z, \quad (1.17)$$

или $du = u'_x\Delta x + u'_y\Delta y + u'_z\Delta z$.

Полный дифференциал равен сумме частных дифференциалов.

Пример

Опыт показывает, что в состоянии термодинамического равновесия объем V , давление P и температура T находятся в функциональной зависимости для любых физически однородных и изотропных тел. Эту функциональную зависимость можно выразить уравнением

$$f(P, V, T) = 0. \quad (1.18)$$

Вид функции $f(P, V, T)$ различен для различных тел. Соотношение (1.18) называется уравнением состояния тела. Для идеальных газов уравнением состояния является уравнение Менделеева-Клайперона $PV = \nu RT$, где ν – количество молей изучаемого газа. Реальные газы приближенно подчиняются этому уравнению, для них справедливо уравнение Ван-дер-Ваальса (см. формулу (2.25)).

Уравнение состояния принадлежит к числу важнейших характеристик макроскопических свойств физически однородных тел. Его нельзя теоретически вывести из общих принципов термодинамики. Уравнения состояния в термодинамике заимствуются либо из опыта, либо из статистической физики, где они уже могут быть выведены теоретически.

Ввиду наличия уравнения состояния, изменения величин P, V, T при термодинамическом равновесии не независимы, а связаны определенным соотношением. Если изменения состояния бесконечно малы, то это соотношение может быть установлено без знания конкретного вида функции $f(P, V, T)$. С этой целью разрешим уравнение (1.18) относительно одного из переменных, например V , т.е. представим объем V в виде

функции остальных двух переменных P и T : $V = V(P, T)$. Если поддерживать температуру постоянной, а давление изменить на бесконечно малую величину dP , то объем V также получит бесконечно малое приращение, определяемое выражением:

$$d_T V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP. \quad (1.19)$$

Значок T у производной $(\partial V / \partial P)_T$ указывает на то, что при дифференцировании V по P температура T должна оставаться постоянной. Таким образом, величина $(\partial V / \partial P)_T$ есть частная производная объема по давлению при постоянной температуре. Пусть, теперь давление P поддерживается постоянным, а температура T получает бесконечно малое приращение. Тогда соответствующее приращение объема V представится выражением

$$d_P V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT. \quad (1.20)$$

Если, наконец, изменяются и давление P и температура T , то с точностью до бесконечно малых высшего порядка приращение объема представится суммой $dV = d_T V + d_P V$, или

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT. \quad (1.21)$$

Это соотношение и решает поставленную задачу.

Соотношение (1.21) справедливо при любых бесконечно малых приращениях dP и dT . Приращения dP и dT поэтому могут рассматриваться как независимые переменные. Но формула (1.21) останется в силе и в том случае, когда на изменения P и T наложено какое-либо ограничение. Допустим, например, что тело участвует в процессе, при котором давление P является определенной функцией температуры T . Тогда величины dP и dT перестанут быть независимыми. Например,

для процесса при постоянном объеме $dV = 0$, соотношение (1.21) приобретает вид

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = 0. \quad (1.22)$$

Если разрешить это уравнение относительно $\partial P / \partial T$, то полученная таким образом величина даст частную производную $(\partial P / \partial T)_V$, так как ∂P и ∂T означают приращения давления и температуры при постоянном объеме. Таким образом,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}. \quad (1.23)$$

Имея в виду очевидное соотношение

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}, \quad (1.24)$$

последнее тождество может быть записано в виде

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (1.25)$$

а также

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1. \quad (1.26)$$

Не лишне предостеречь читателя от искушения сократить выражение в левой части (1.26) на ∂P , ∂V и ∂T . В результате такого сокращения получился бы неправильный результат +1 вместо правильного -1. Сокращение нельзя производить, потому что величины ∂P , ∂V и ∂T в числителе имеют иной

смысл, чем аналогичные величины в знаменателе. Например, ∂V в знаменателе есть приращение объема, испытываемое им при увеличении давления на ∂P , когда температура T остается постоянной. Величина же ∂V в числителе означает приращение того же объема при повышении температуры на ∂T при условии, что давление остается постоянным. Таким образом, речь идет о совершенно различных приращениях объема, ввиду чего и нельзя сокращать на ∂V . Но формула (1.26) показывает, что формально можно производить такое сокращение при условии, что оно сопровождается изменением знака рассматриваемого выражения. Это дает удобное правило для запоминания тождества (1.26).

Соотношение (1.25) напоминает правило дифференцирования функции от функции. Оно отличается от этого правила знаком минус в правой части. Это по-прежнему объясняется тем, что величины ∂V в знаменателе и числителе соотношения (1.25) имеют разный смысл, указанный выше.

Проверим тождество (1.26) в случае идеального газа, уравнение состояния которого запишется в виде $PV = \nu RT$, откуда легко вычислить нужные нам производные

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{\nu RT}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\nu R}{P}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{\nu R}.$$

Умножив полученные выражения, убедимся, что имеет место тождество (1.26).

Для справедливости тождеств (1.25) и (1.26) совершенно не существенно, какой физический смысл имеют величины P , V и T . Они являются чисто математическими тождествами, выражающими в дифференциальной форме наличие функциональной связи между величинами P , V и T . Каковы бы ни были величины x , y , z , связанные функциональной зависимостью $f(x, y, z) = 0$, между их частными производными существует соотношение

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x, \quad (1.27)$$

или

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (1.28)$$

Эти математические тождества широко используются в термодинамике.

§1.2. Криволинейный интеграл

1.2.1. Определение криволинейного интеграла первого рода

Для того, чтобы естественным путем прийти к этому новому понятию, рассмотрим одну механическую задачу.

Пусть на плоскости дана непрерывная простая спрямляемая (т.е. конечной длины) кривая (K) (рис. 1.1) (ограничимся для определенности случаем незамкнутой кривой), вдоль которой расположены массы, причем известна их линейная плотность $\rho(M)$ во всех точках M кривой. Требуется определить массу m всей кривой (K) .

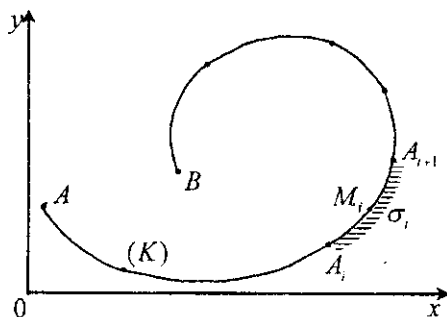


Рис. 1.1.

С этой целью между концами A и B кривой вставим произвольно ряд точек A_1, A_2, \dots, A_{n-1} (A_0 и A_n для симметрии обозначений отождествляются с A и B). Мы считаем, что точки эти перенумерованы в направлении от A к B , т.е. для произвольного индекса i , здесь и далее будем считать, что $AA_i < AA_{i+1}$, хотя ничто не мешало бы нам нумеровать эти точки и в обратном направлении.

Взяв какую-нибудь точку M_i на дуге $A_i A_{i+1}$ кривой, вычислим плотность $\rho(M_i)$ в этой точке. Приближённо считая, что такова же плотность во всех точках этого участка, и обозначая длину дуги $A_i A_{i+1}$ через σ_i , для массы m_i этой дуги будем иметь приближенное выражение

$$m_i = \rho(M_i) \sigma_i, \quad (1.29)$$

а для всей искомой массы — выражение

$$m = \sum_{i=0}^{n-1} \rho(M_i) \sigma_i. \quad (1.30)$$

Погрешность этого последнего выражения, связанная со сделанным выше приближенным допущением, будет стремиться к нулю, если длины σ_i всех участков стремятся к нулю. При этом число членов в сумме (1.30) стремится к бесконечности. Таким образом, обозначая через λ наибольшую из длин σ_i , для получения точной формулы остается лишь перейти к пределу:

$$m = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \sum_{i=0}^{n-1} \rho(M_i) \sigma_i. \quad (1.31)$$

Будем изучать подобные пределы, отвлекаясь от рассмотренной задачи. Возьмем произвольную “функцию точки” $f(M) = f(x, y)$, заданную вдоль непрерывной простой спрямляемой кривой (K), и повторим указанный процесс: разбив кривую (K) на элементарные дуги $A_i A_{i+1}$ и выбрав на них

произвольно по точке $M_i = (\xi_i, \eta_i)$, вычислим значения $f(M_i) = f(\xi_i, \eta_i)$ в них и составим сумму

$$\sum_{i=0}^{n-1} f(M_i) \sigma_i = \sum_{i=0}^{n-1} f(\xi_i, \eta_i) \sigma_i. \quad (1.32)$$

Она представляет собой также своего рода «интегральную сумму».

Если при стремлении $\lambda = \max \sigma_i$ к нулю интегральная сумма имеет определенный конечный предел I , независящий ни от способа дробления кривой (K), ни от выбора точек M_i на участках $A_i A_{i+1}$, то он называется криволинейным интегралом первого рода от функции $f(M) = f(x, y)$, взятым по кривой или по пути (K), и обозначается символом

$$I = \int_{(K)} f(M) ds = \int_{(K)} f(x, y) ds \quad (1.33)$$

(где s – длина дуги кривой, а ds – длина элемента дуги (σ_i)).

Таким образом, полученное выше выражение для массы материальной кривой может быть переписано так:

$$m = \int_{(K)} \rho(M) ds. \quad (1.34)$$

Отметим особо, что в приведенном определении не играет никакой роли направление, которое может быть придано пути (K). Если, например, эта кривая не замкнута и под (AB) и (BA) разуметь разнонаправленные кривые, то

$$\int_{(AB)} f(M) ds = \int_{(BA)} f(M) ds. \quad (1.35)$$

1.2.2. Определение криволинейных интегралов второго рода

Переходя к понятию криволинейного интеграла второго рода, начнем с его определения. Пусть, дана непрерывная кри-

вая (AB) (которую для простоты предположим незамкнутой), и пусть вдоль нее снова задана некоторая функция $f(x, y)$. Разделив кривую точками $A_i(x_i, y_i)$ на части, на отрезке кривой $A_i A_{i+1}$ произвольно выберем точку $M_i(\xi_i, \eta_i)$ и вычислим в этой точке, как и раньше, значение функции $f(M_i) = f(\xi_i, \eta_i)$. Но на этот раз это значение умножим не на длину дуги $A_i A_{i+1}$, а на величину проекции этой дуги, скажем, на ось x , т.е. на $x_{i+1} - x_i = \Delta x_i$, затем составим сумму

$$\sigma = \sum_{i=0}^{n-1} f(M_i) \Delta x_i = \sum_{i=0}^{n-1} f(\xi_i, \eta_i) \Delta x_i. \quad (1.36)$$

Если при стремлении $\mu = \max A_i A_{i+1}$ к нулю эта сумма имеет конечный предел I , независящий ни от способа дробления кривой, ни от выбора точек M_i , то этот предел называется криволинейным интегралом (второго рода) от $f(M) dx$, взятым по кривой или по пути (AB) , и обозначается символом

$$I = \int_{(AB)} f(M) dx = \int_{(AB)} f(x, y) dx. \quad (1.37)$$

Аналогично, умножая значение $f(M_i)$ не на Δx_i , а на Δy_i , т.е. на проекцию дуги $A_i A_{i+1}$ на ось y , и составляя сумму

$$\sigma^* = \sum_{i=0}^{n-1} f(M_i) \Delta y_i = \sum_{i=0}^{n-1} f(\xi_i, \eta_i) \Delta y_i, \quad (1.38)$$

как ее предел, получим криволинейный интеграл (второго рода) от $f(M) dy$

$$I^* = \int_{(AB)} f(M) dy = \int_{(AB)} f(x, y) dy. \quad (1.39)$$

Если же вдоль кривой (AB) определены две функции $P(M) = P(x, y)$, $Q(M) = Q(x, y)$ и существуют интегралы

$$\int_{(AB)} P(M)dx = \int_{(AB)} P(x, y)dx, \quad \int_{(AB)} Q(M)dy = \int_{(AB)} Q(x, y)dy, \quad (1.40)$$

то их сумму называют *криволинейным интегралом второго рода* ("общего вида") и полагают

$$\int_{(AB)} P(x, y)dx + Q(x, y)dy = \int_{(AB)} P(x, y)dx + \int_{(AB)} Q(x, y)dy. \quad (1.41)$$

Сопоставим теперь определение криволинейного интеграла второго рода (1.37) [или (1.39)] с определением криволинейного интеграла первого рода (1.33). При очевидном сходстве обоих определений имеется существенное различие: в случае интеграла первого рода при составлении интегральной суммы значение функции $f(M_i)$ умножается на длину $\sigma_i = s_{i+1} - s_i = \Delta s$, участка $A_i A_{i+1}$ кривой, а в случае интеграла второго рода это значение $f(M_i)$ умножается на проекцию Δx (или Δy) упомянутого участка на ось x (или на ось y).

Как было показано выше (1.35), направление пути (AB) , вдоль которого производится интегрирование, не играет роли в случае интеграла первого рода, ибо длина σ , дуги $A_i A_{i+1}$ от выбора направления не зависит. Иначе обстоит дело с интегралом второго рода. Проекция упомянутой дуги на ту или иную из осей существенно зависит от выбора направления дуги и меняет знак при изменении направления на обратное. Таким образом, для интегралов второго рода имеют место соотношения:

$$\int_{(BA)} f(x, y)dx = - \int_{(AB)} f(x, y)dx, \quad (1.42)$$

$$\int_{(BA)} f(x, y)dy = - \int_{(AB)} f(x, y)dy, \quad (1.43)$$

причем из существования интегралов справа уже вытекает существование интегралов слева, и обратно.

В заключении рассмотрим некоторые случаи, когда вычисление криволинейного интеграла представляется особенно простым. Пусть интеграл (1.37) берется по кривой, заданной явным уравнением

$$y = y(x), \quad (1.44)$$

причем перемещение из точки A в точку B происходит при изменении координаты x от a до b . Тогда без каких-либо предположений о кривой, кроме ее непрерывности, имеем:

$$\int_{(AB)} f(x, y) dx = \int_a^b f(x, y(x)) dx. \quad (1.45)$$

Аналогично, если интеграл (1.39) распространяется на непрерывную кривую, заданную явным уравнением другого рода: $x = x(y)$, (где y изменяется от c до d), получим:

$$\int_{(AB)} f(x, y) dy = \int_c^d f(x(y), y) dy. \quad (1.46)$$

1.2.3. Связь между криволинейными интегралами обоих родов

Рассмотрим гладкую кривую $(K) = (AB)$ и, выбрав в качестве параметра длину дуги $s = AM$, представим ее уравнениями

$$x = x(s), \quad y = y(s), \quad (0 \leq s \leq S). \quad (1.47)$$

Функции $x(s)$, $y(s)$ будут иметь непрерывные производные $x'(s)$ и $y'(s)$. Если через α обозначить угол между осью x и касательной, направленной в сторону возрастания длины дуги, то, как известно,

$$\cos \alpha = x'(s), \quad \sin \alpha = y'(s). \quad (1.48)$$

Если вдоль кривой (K) задана непрерывная функция

$f(M) = f(x, y)$, то последовательно имеем:

$$\begin{aligned} \int_{(K)} f(M) dx &= \int_0^s f(x(s), y(s)) x'(s) ds = \\ &= \int_0^s f(x(s), y(s)) \cos \alpha ds = \int_{(K)} f(M) \cos \alpha ds, \end{aligned} \quad (1.49)$$

и в итоге криволинейный интеграл второго рода оказался сведенным к криволинейному интегралу первого рода.

Аналогично получается

$$\int_{(K)} f(M) dy = \int_{(K)} f(M) \sin \alpha ds. \quad (1.50)$$

Если же заданы две непрерывные вдоль кривой (K) функции $P(M) = P(x, y)$ и $Q(M) = Q(x, y)$, то

$$\int_{(K)} P(x, y) dx + Q(x, y) dy = \int_{(K)} (P \cos \alpha + Q \sin \alpha) ds. \quad (1.51)$$

Подчеркнем, что во всех этих формулах угол α связан с тем направлением касательной, которое отвечает направлению самой кривой (K) . Если изменить направление кривой, то не только интеграл слева изменит знак. Ввиду изменения направления касательной угол α изменится на $\pm\pi$, в связи с чем изменит знак и интеграл справа.

1.2.4. Примеры физических задач

В заключении остановимся на нескольких физических задачах, в которых криволинейные интегралы находят применение.

1) *Работа силового поля.* Пусть, в каждой точке M плоскости xu (или определенной части плоскости) на помещенную в нее единицу массы действует сила \vec{F} , величина и направление которой зависят только от положения точки M . Если мас-

са m материальной точки, помещенной в точке M отлична от единицы, то действующая на нее сила будет равна $m\vec{F}$. При этих условиях плоскость (или рассматриваемая ее часть) называется (плоским) силовым полем, а сила \vec{F} , действующая на единицу массы — напряжением поля. Задание силы \vec{F} по величине и направлению равносильно заданию ее проекций F_x , F_y на оси, очевидно, являющихся функциями от координат x, y точки M : $F_x = F_x(x, y)$, $F_y = F_y(x, y)$. Если обозначить через φ угол, составленный вектором F с осью x , то (рис.1.2)

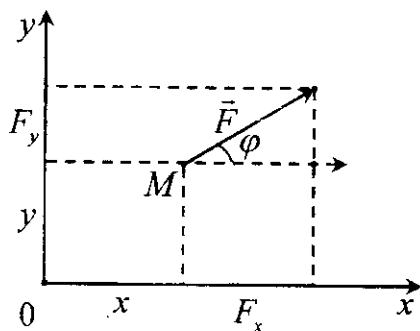


Рис. 1.2.

$$F_x = F \cos \varphi, \quad F_y = F \sin \varphi. \quad (1.52)$$

Предположим теперь, что материальная точка M с единичной массой, находящаяся в поле, движется и описывает некоторую непрерывную кривую (K) в определенном направлении. Задача состоит в вычислении работы A , которую при этом движении совершают силы поля.

Если бы действующая на точку сила сохраняла постоянную величину F и постоянное направление, а само перемещение точки происходило прямолинейно, то, как известно, работа A выразилась бы произведением перемещения l на проекцию силы на направление перемещения:

$$A = Fl \cos \theta, \quad (1.53)$$

где θ угол между силой \vec{F} и направлением перемещения.

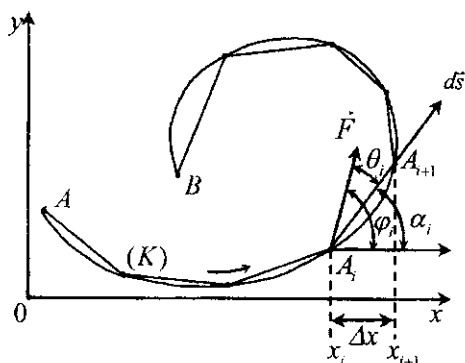


Рис. 1.3.

В случае непрямолинейного движения и непостоянной силы, работа определяется с помощью некоторого предельного процесса. Можно, впрочем, прибегнуть для краткости к привычному в приложениях «методу суммирования бесконечно малых». Станем определять положение точки A_i на кривой (K) (рис.1.3) длиной s дуги AA_i . Рассмотрим бесконечно малый элемент $A_i A_{i+1} = ds$ кривой и будем приближенно считать, что сила \vec{F} и угол θ на перемещении ds сохраняют свою величину. Тогда соответствующий элемент работы будет

$$dA = F \cos \theta ds. \quad (1.54)$$

Теперь остается лишь «просуммировать» эти элементы вдоль всей кривой (K) , в результате чего работа A выразится криволинейным интегралом первого рода:

$$A = \int_{(K)} F \cos \theta ds. \quad (1.55)$$

Введем угол α между направлением элемента ds (т.е.

направлением касательной к кривой в точке M) и осью x . Очевидно $\theta = \varphi - \alpha$, так что

$$\cos \theta = \cos \varphi \cos \alpha - \sin \varphi \sin \alpha, \quad (1.56)$$

и элемент интеграла запишется так: $(F \cos \varphi \cos \alpha - F \sin \varphi \sin \alpha) ds$ или, имея в виду (1.52),

$$(F_x \cos \alpha + F_y \sin \alpha) ds. \quad (1.57)$$

Само выражение (1.55) для работы примет вид:

$$A = \int_{(K)} (F_x \cos \alpha + F_y \sin \alpha) ds.$$

Если теперь учесть формулу (1.51), устанавливающую связь между криволинейными интегралами обоих родов, то, окончательно работа силового поля выразится криволинейным интегралом второго рода:

$$A = \int_{(K)} (F_x dx + F_y dy). \quad (1.58)$$

Это и есть наиболее часто употребляемое выражение для работы, удобное для исследования ряда важных, связанных с нею вопросов: зависит ли совершенная работа от формы траектории, соединяющей данные две точки; будет ли работа по замкнутой траектории всегда равна нулю?

2) Количество теплоты, поглощенное газом. Рассмотрим некоторую массу, например, массу одного моля газа. Состояние газа характеризуется тремя величинами: его объемом V , давлением P и абсолютной температурой T . Если считать газ идеальным, то эти три величины оказываются связанными между собой уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$pV = RT, \quad (1.59)$$

где R — универсальная газовая постоянная. Любая из величин p , V и T может быть выражена через две другие, поэтому для

определения состояния газа достаточно знать две из этих величин. Пусть, это будут, например, V и p . Тогда точка с абсциссой V и ординатой p служит изображением состояния газа. Если состояние газа меняется от начального состояния, соответствующего точке A , до конечного состояния, определяемого точкой B , то весь процесс изменения характеризуется кривой $(K)=(AB)$ (рис. 1.4), устанавливающей последовательность непрерывно меняющихся состояний. И здесь, и впредь, мы будем иметь в виду так называемые квазистатические процессы, т.е., будем представлять изменение состояния газа происходящим настолько медленно и сопровождающимся настолько хорошим перемешиванием, что всякое промежуточное состояние является равновесным.

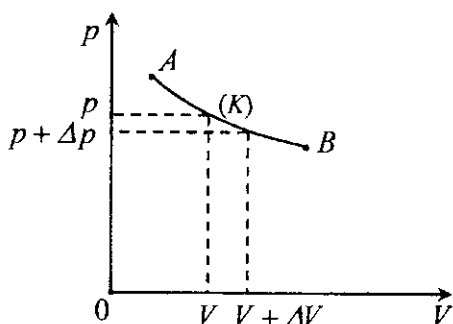


Рис. 1.4.

Поставим теперь задачу установить, какое количество теплоты Q поглощается данной массой газа во время всего этого процесса, характеризуемого кривой (K) . С этой целью рассмотрим некоторый “бесконечно малый” элементарный процесс, переводящий газ из состояния (V, p, T) в бесконечно близкое состояние $(V + dV, p + dp, T + dT)$. Ему соответствует элемент кривой (K) (рис. 1.4). Для этого случая найдем элементарное количество теплоты δQ , которое было сообщено газу.

Для этого воспользуемся первым законом термодинамики (см. Гл. 2) $\delta Q = c_v dT + pdV$. Продифференцируем формулу (1.59) $pdV + Vdp = RdT$. Определив отсюда dT и воспользовавшись уравнением Майера $c_p = c_v + R$ (см. формулу (2.24)) получим

$$\delta Q = \frac{c_v}{R} V dp + \frac{c_p}{R} p dV. \quad (1.60)$$

Для того чтобы найти общее количество тепла Q , сообщенное газу в течение всего процесса, характеризуемого кривой (K) , остается лишь «просуммировать» элементы δQ вдоль этой кривой:

$$Q = \int_{(K)} \left(\frac{c_v}{R} V dp + \frac{c_p}{R} p dV \right). \quad (1.61)$$

Итак, количество теплоты Q непосредственно выражается криволинейным интегралом второго рода.

§1.3. Условия независимости криволинейного интеграла от пути

1.3.1. Постановка задачи

Пусть, в некоторой связной области (D) заданы две непрерывные функции

$$P = P(x, y) \quad \text{и} \quad Q = Q(x, y). \quad (1.62)$$

Рассмотрим криволинейный интеграл второго рода

$$\int_{(AB)} P(x, y) dx + Q(x, y) dy. \quad (1.63)$$

Здесь A и B – произвольные точки из области (D) , а (AB) – произвольная соединяющая их кусочно-гладкая кривая, которая целиком лежит в этой области.

Основная задача настоящего параграфа состоит в выяснении условий, при которых величина этого интеграла оказывается не зависящей от формы пути (AB) , т.е. однозначно определяется начальной и конечной точками A и B , где бы эти точки не лежали.

Поведение интеграла (1.63) определяется свойствами дифференциального выражения

$$Pdx + Qdy, \quad (1.64)$$

стоящего под знаком интеграла. Например, если речь идет о дифференцируемой функции $F(x, y)$ от двух переменных и о ее (полном) дифференциале

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy, \quad (1.65)$$

то он отождествляется с выражением (1.64) при

$$P = \frac{\partial F}{\partial x}, \quad Q = \frac{\partial F}{\partial y}. \quad (1.66)$$

Однако далеко не каждое выражение вида (1.64) есть “точный дифференциал”, т.е. не для каждого такого выражения существует “первообразная функция” $F(x, y)$, для которой это выражение служит (полным) дифференциалом. Как будет уточнено, интеграл (1.63) не зависит от пути именно в тех случаях, когда его подынтегральное выражение есть точный (полный) дифференциал. Сформулируем это фундаментально важное утверждение в виде теоремы:

Теорема. Для того, чтобы криволинейный интеграл (1.63) не зависел от формы пути интегрирования, необходимо и достаточно, чтобы дифференциальное выражение (1.64) было в рассматриваемой области полным дифференциалом от некоторой (однозначной) функции двух переменных.

1.3.2. Признак точного дифференциала

Теперь естественно возникает вопрос о том, по какому признаку можно установить, является ли предложенное дифференциальное выражение (1.64) точным дифференциалом или нет. Ответ на этот вопрос позволит окончательно выяснить и условия независимости криволинейного интеграла от пути.

Для того чтобы получить признак в простой и удобной для проверки форме, мы впредь будем дополнительно предполагать, что в рассматриваемой области (D) существуют и непрерывны обе частные производные $\frac{\partial P}{\partial y}$ и $\frac{\partial Q}{\partial x}$.

При этом предположении искомый признак получается сразу. Если выражение (1.64) есть дифференциал некоторой функции $\Phi(x, y)$, так что имеют место равенства (1.66):

$$P = \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad Q = \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad (1.67)$$

то

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y}, \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial x}. \quad (1.68)$$

Предположенная непрерывность частных производных $\frac{\partial P}{\partial y}$ и $\frac{\partial Q}{\partial x}$ обеспечивает равенство двух смешанных производных, следовательно,

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}. \quad (1.69)$$

Таким образом, это замечательное по простоте соотношение оказывается необходимым условием для того, чтобы выражение (1.64) было точным дифференциалом.

1.3.3. Интегрирующий множитель

Известно, что уравнение в полных дифференциалах всегда интегрируется в квадратурах. Поэтому естественно возникает вопрос: нельзя ли уравнение не в полных дифференциалах привести к виду уравнения в полных дифференциалах? Оказывается, что во многих случаях это можно сделать. А именно: удается найти функцию $\mu = \mu(x, y)$, после умножения на которую выражение

$$P(x, y)dx + Q(x, y)dy, \quad (1.70)$$

которое не есть полный дифференциал, преобразуется в *полный дифференциал*

$$\mu(P(x, y)dx + Q(x, y)dy) = dU(x, y). \quad (1.71)$$

Такая функция μ называется *интегрирующим множителем*, а функция $U(x, y)$ — *соответствующим ему интегралом* уравнения

$$P(x, y)dx + Q(x, y)dy = 0. \quad (1.72)$$

Общий интеграл уравнения (1.72) дается равенством

$$f(x, y) = C.$$

При этом относительно функций $P(x, y)$ и $Q(x, y)$ мы предполагаем, что они непрерывны вместе с частными производными $\frac{\partial P}{\partial y}$ и $\frac{\partial Q}{\partial x}$ в некоторой односвязной области и ни в одной точке этой области не обращаются одновременно в нуль, а от интегрирующего множителя μ мы требуем, чтобы он не обращался в нуль и имел непрерывные частные производные первого порядка.

Применяя признак полного дифференциала к уравнению (1.71), находим, что интегрирующий множитель μ должен удовлетворять уравнению

$$\frac{\partial(\mu P)}{\partial y} - \frac{\partial(\mu Q)}{\partial x} = 0. \quad (1.73)$$

Запишем это уравнение в развернутом виде:

$$P \frac{\partial \mu}{\partial y} - Q \frac{\partial \mu}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial x} \right) = 0, \quad (1.74)$$

Это — уравнение с частными производными первого порядка с неизвестной функцией μ .

В общем случае задача интегрирования уравнения (1.74) не легче, чем задача интегрирования уравнения (1.72). Эти задачи эквивалентны. Но в некоторых случаях удастся легко найти решение уравнения (1.74) и, тем самым, интегрирующий множитель μ уравнения (1.72) (см. [3]).

Например, в случае однородного уравнения

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

где P и Q — однородные функции одной и той же степени m , легко можно показать, что интегрирующий множитель имеет вид

$$\mu = \frac{1}{Px + Qy},$$

если $Px + Qy \neq 0$. Если же $Px + Qy \equiv 0$, то однородное уравнение приводится к уравнению с разделяющимися переменными вида $ydx - xdy = 0$.

В общем случае существует теорема о том, что при некоторых условиях, гарантирующих существование общего интеграла уравнения (1.72), существует и интегрирующий множитель.

Теорема. Если уравнение (1.72) имеет общий интеграл (решение)

$$U(x, y) = C, \quad (1.75)$$

где U есть интеграл уравнения (1.72) в рассматриваемой области, имеющий непрерывные частные производные второго порядка, то это уравнение имеет и интегрирующий множитель (см. [3]).

В конце приведем следующий пример. Заметим, что выражение

$$df(x, y) = ydx + xdy \quad (1.76)$$

есть полный дифференциал, т.к. $\frac{\partial y}{\partial y} = \frac{\partial x}{\partial x} = 1$, а выражение

$df(x, y) = ydx - xdy$ уже не является полным дифференциалом.

Умножив обе части этого выражения на $1/y^2$, получим

$$\frac{df(x, y)}{y^2} = \frac{1}{y} dx - \frac{x}{y^2} dy \equiv Pdx + Qdy \equiv dU, \quad (1.77)$$

где dU — полный дифференциал. Поскольку

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{y} \right) = -\frac{1}{y^2}, \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = -\frac{1}{y^2} = \frac{\partial P}{\partial y},$$

из сравнения (1.77) с (1.71) следует, что $1/y^2$ выступает в качестве интегрирующего множителя.

1.3.4. Интегралы по замкнутому контуру

До сих пор мы рассматривали криволинейный интеграл (1.63)

$$\int_{(AB)} P(x, y)dx + Q(x, y)dy$$

и изучали тот важный класс случаев, когда этот интеграл не зависит от пути интегрирования. Обратимся теперь к рассмотрению интеграла

$$\int_{(L)} Pdx + Qdy, \quad (1.78)$$

взятого по любому простому замкнутому контуру (L) (рис. 1.5) в пределах области (D) , и поставим вопрос о нахождении условий, при которых этот интеграл всегда обращается в нуль. Можно показать, что этот вопрос эквивалентен вопросу, решенному выше: если при данном дифференциальном выражении (1.64) интеграл (1.63) не зависит от пути, то интеграл (1.78) всегда равен нулю, и обратно.

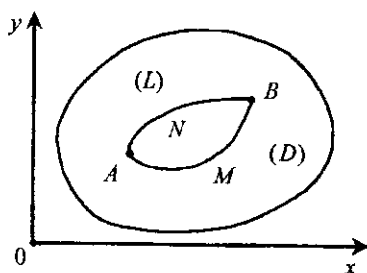


Рис. 1.5.

Действительно, предположим сначала независимость интеграла (1.63) от пути. Если (L) есть любой простой замкнутый контур в области (D) (рис.1.5), то произвольно взятыми на нем точками A и B разложим его на части (AMB) и (ANB) .

Так как интегралы по этим кривым должны быть равны:

$$\int_{(AMB)} = \int_{(ANB)}, \quad (1.79)$$

то отсюда

$$\int_{(L)} = \int_{(AMB)} + \int_{(BNA)} = \int_{(AMB)} - \int_{(ANB)} = 0. \quad (1.80)$$

Можно доказать и обратное.

Теорема. Для того, чтобы криволинейный интеграл (1.63) не зависел от пути, необходимо и достаточно, чтобы интеграл (1.78) по любому замкнутому контуру был равен нулю.

Можно вывести важное соотношение (1.69)

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$$

при помощи других рассуждений. Пусть, $F = F(x, y)$ – функция переменных x и y вначале задана в дифференциальной форме, т.е. следующим образом:

$$dF = P(x, y)dx + Q(x, y)dy. \quad (1.81)$$

Пусть, функция F в точке (x_0, y_0) имеет произвольно выбираемое значение F_0 . Для того чтобы согласно (1.81) получить ее значение F_1 в точке (x_1, y_1) , мы должны проинтегрировать это выражение по любому пути из точки 0 до точки 1) плоскости xy (например, по пути a на рис. 1.6):

$$F_1 - F_0 = \int_a dF = \int_a (Pdx + Qdy).$$

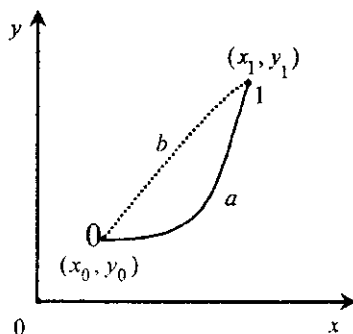


Рис. 1.6. Два пути для расчета $\int_0^1 dF$.

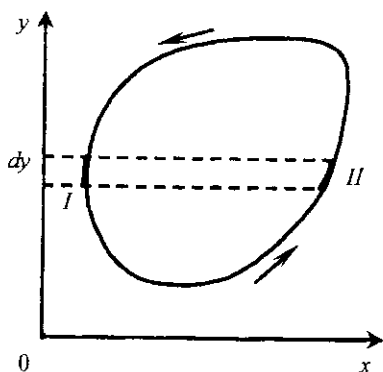


Рис. 1.7. К расчету $\oint (Pdx + Qdy)$.

Поставим условие, чтобы значение этого интеграла было независимо от пути. Следовательно, если выберем второй путь (б), то $\int_{(б)} (Pdx + Qdy)$ также должен равняться значению $F - F_0$.

Если, в частности, возвратиться назад к точке (x_0, y_0) то всегда должно иметь место равенство

$$\oint (Pdx + Qdy) = 0, \quad (1.82)$$

где знак \oint означает “интеграл по замкнутому контуру” (например, от 0 по пути (а) до I и обратно по пути (б) к 0).

Необходимо убедиться, что условия (1.69) и (1.82) математически идентичны. Для этой цели рассмотрим представленную на рис.1.7 замкнутую кривую в направлении, указанном стрелкой. Для расчета $\oint Qdy$ вырежем из кривой обозначенные через I и II отрезки с помощью двух параллельных осей x прямых на расстоянии dy друг от друга. Вклад этих отрезков в значение $\oint Qdy$ составит $(Q_{II} - Q_I)dy$. Q_{II} и Q_I относятся к одному и тому же значению y, следовательно:

$$(Q_{II} - Q_I) = \int_I^{II} \frac{\partial Q}{\partial x} dx. \quad (1.83)$$

Отсюда имеем:

$$\oint Q dy = \iint \frac{\partial Q}{\partial x} dx dy, \quad (1.84)$$

где двойной интеграл теперь распространяется на всю площадь, ограниченную кривой. После аналогичной интерпретации $\oint P dx$ (при этом следует учитывать направление движения), получаем равенство:

$$\oint (P dx + Q dy) = \iint \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) dx dy. \quad (1.85)$$

Следовательно, для того чтобы уравнение (1.82) было справедливо для любого замкнутого контура, должно обязательно выполняться условие (1.69).

Впоследствии мы будем иметь дело с такими физическими величинами, как подведенное количество теплоты и совершенная работа, для которых уравнение (1.81) является только дифференциальным соотношением и не является полным дифференциалом функции F . Обозначим бесконечно малое приращение такой величины F через δ , т.е.

$$\delta F = C(x, y) dx + D(x, y) dy, \quad (1.86)$$

где C и D теперь не обязательно должны удовлетворять условиям интегрируемости (1.69). В этом случае уравнение (1.86) не определяет некой функции $F(x, y)$. Хотя приращение F вдоль определенного пути, например, a .

$$\int_a \delta F = \int_a (C dx + D dy). \quad (1.87)$$

имеет вполне определенное значение, тем не менее, оно отличается от приращения, полученного при интегрировании по дру-

тому пути (b) поэтому не может определять некую функцию $F(x, y)$. Тогда $\oint \delta F$ по замкнутому контуру, как правило, окажется отличным от нуля.

Разница между рассмотренными здесь понятиями dF (полный дифференциал) и δF (только бесконечно малая величина, а не полный дифференциал) имеет фундаментальное значение для следующих разделов.

Примеры

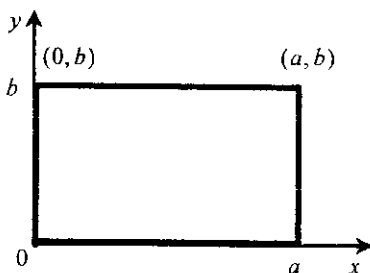


Рис. 1.8. Интегрирование в плоскости xy .

Пример 1. Интеграл от полного дифференциала (см. (1.76)) $dz = ydx + xdy$ от $(0,0)$ до (a,b) по траектории от $(0,0)$ до $(0,b)$ и далее до (a,b) равен (рис. 1.8)

$$0 \int_0^b dy + b \int_0^a dx = ab,$$

что совпадает с интегралом по траектории $(0,0)$, $(a,0)$, (a,b)

$$0 \int_0^a dx + a \int_0^b dy = ab.$$

С другой стороны, интеграл от $(0,0)$ до (a,b) от неполного дифференциала $\delta z = ydx - xdy$ равен ab для первого пути и $-ab$ для второго. Интегрирование такого дифференциала не

дает функцию состояния $z(x, y)$.

Пример 2. Будет ли криволинейный интеграл

$$\int_{(L)} (x^2 + y^2)(x dx + y dy)$$

по любому замкнутому контуру равен нулю?

Ответ утвердительный, так как подынтегральное выражение явно представляет собой полный дифференциал от функции $\frac{1}{4}(x^2 + y^2)^2$.

1.3.5. Приложение к физическим задачам

В свете изложенной теории вернемся к некоторым ранее рассмотренным задачам из раздела механики и физики.

1) *Работа силового поля.* В п° 1.2.4 (прим.1, (1.58)) было установлено, что работа силового поля при перемещении материальной точки с единичной массой вдоль траектории (K) выражается криволинейным интегралом

$$A = \int_{(K)} (F_x dx + F_y dy), \quad (1.88)$$

где $F_x = F_x(x, y)$ и $F_y = F_y(x, y)$ – суть проекции напряженности поля на координатные оси.

Выясним условия, при которых работа сил поля зависит лишь от начального и конечного положений точки, но не от формы траектории. Этот вопрос, очевидно, равносильно вопросу о независимости значения криволинейного интеграла (1.88) от пути интегрирования. Поэтому искомым условием является равенство

$$\frac{\partial F_x}{\partial x} = \frac{\partial F_y}{\partial y}, \quad (1.89)$$

предполагая, конечно, что область, охватываемая полем, одно-

связная и что особые точки отсутствуют.

То же условие можно выразить и в такой форме: *работа сил поля при перемещении материальной точки из одного положения в другое не зависит от формы траектории в том, и только в том случае, когда элементарная работа*

$$F_x dx + F_y dy \quad (1.90)$$

является полным дифференциалом от некоторой однозначной функции $U(x, y)$. Эту функцию обычно называют силовой или потенциальной. В случае ее существования само поле получает наименование потенциального.

Работа потенциального поля при перемещении точки из положения $A(x_0, y_0)$ в положение $B(x_1, y_1)$ равна просто соответствующему приращению силовой функции:

$$U(x_1, y_1) - U(x_0, y_0) = U(B) - U(A). \quad (1.91)$$

В качестве примера рассмотрим *поле ньютоновского притяжения*. Если в начале координат O поместить массу m , а в точку A массу 1 кг , то эта последняя будет притягиваться к центру O с силой \vec{F} , равной по модулю

$$F = G \frac{m}{r^2}, \quad (1.92)$$

где $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ — расстояние точки A от начала координат в плоскости xy . Так как косинусы углов, составляемых этой силой с осями, будут $-x/r$ и $-y/r$, то проекции силы F на оси выразятся так: $F_x = -G \frac{mx}{r^3}$ и $F_y = -G \frac{my}{r^3}$.

Непосредственно ясно, что ньютоновское поле является потенциальным, поскольку выражение

$$-G \frac{mx}{r^3} dx - G \frac{my}{r^3} dy \quad (1.93)$$

служит дифференциалом для функции $U = G \frac{m}{r}$, которая и играет здесь роль потенциальной функции; ее называют *ньютоновским потенциалом* (поля точки O). При перемещении точки из положения A в положение B силы поля совершают работу

$$A = - \left(G \frac{m}{r_B} - G \frac{m}{r_A} \right), \quad (1.94)$$

где r_A и r_B — суть расстояния точек A и B от центра. При удалении точки B в бесконечность работа превратится в

$$G \frac{m}{r_A}; \quad (1.95)$$

т.е. она будет равна как раз величине ньютоновского потенциала в случае, когда точка перемещается из бесконечности в положение A .

Примерами непотенциальных полей могут служить поля, образованные силой

$$F = kr \quad \text{или} \quad F = \frac{k}{r} \quad (k = \text{const}), \quad (1.96)$$

направление которой составляет угол $\pi/2$ с направлением радиуса-вектора \vec{r} . Для этого нужно убедиться в том, что равенство (1.89) не выполняется.

Все сказанное здесь легко переносится и на случай пространственного силового поля.

2) Количество теплоты, поглощенное газом.

Рассмотрим вновь вопрос о количестве тепла, полученном данной массой (скажем, 1 моле) идеального газа при изменении его состояния. Если процесс изменения состояния газа характеризуется кривой (K) на плоскости PV , то, как мы

зидели в п° 1.2.4 (прим.2, (1.61)), упомянутое количество теплоты выразится криволинейным интегралом:

$$Q = \int_{(K)} \left(\frac{c_v}{R} V dp + \frac{c_p}{R} p dV \right) \quad (1.97)$$

(здесь сохранены прежние обозначения).

Если, как это делается обычно, считать молярные теплоемкости c_v и c_p газа (при постоянном объеме и при постоянном давлении) неизменными, то условие интегрируемости здесь явно нарушено. Действительно, ввиду того что $c_v \neq c_p$ будет

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{c_p}{R} p \right) = \frac{c_p}{R} \neq \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{c_v}{R} V \right) = \frac{c_v}{R}. \quad (1.98)$$

Отсюда следует, что количество теплоты Q не является функцией состояния газа и зависит от того процесса, который к этому состоянию привел. Даже при циклическом процессе, возвращающем газ в его начальное состояние, он может приобрести (или потерять) некоторое количество теплоты.

Если выражение элементарного количества теплоты

$$dQ = \frac{c_p}{R} p dV + \frac{c_v}{R} V dp, \quad (1.99)$$

умножить на $1/T$, где $T = \frac{pV}{R}$ есть абсолютная температура газа, то придем к выражению

$$\frac{dQ}{T} = c_p \frac{dV}{V} + c_v \frac{dp}{p}, \quad (1.100)$$

которое, очевидно, представляет собой полный дифференциал. Первообразной здесь служит функция

$$S = c_p \ln V + c_v \ln p + const \quad (1.101)$$

Криволинейный интеграл

$$\int_{(V_0, p_0)}^{(V, p)} \frac{dQ}{T} \quad (1.102)$$

уже не зависит от пути интегрирования, соединяющего постоянную точку (V_0, p_0) с переменной точкой (V, p) и лишь постоянной слагаемой отличается от указанной выше функции S . Этим интегралом определяется некоторая физическая величина (так называемая *энтропия*), уже являющаяся функцией состояния газа и играющая важную роль в тепловых расчетах.

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

§2.1. Первый закон термодинамики

2.1.1. Содержание первого закона

Законы термодинамики обманчиво просты в своих формулировках. Между тем каждый из них охватывает многие свойства, которые вовсе не очевидны и которые мы признаем лишь после многих доказательств и тщательного экспериментирования. Как и всякая иная физическая теория, эти законы обобщают множество понятий скупыми словами или выражают их в простых на вид уравнениях. Чтобы понять тот или иной закон, нам следует сначала тщательно дать определение каждой части формулировки, а затем разобрать ее по частям, чтобы уяснить различные представления, которые в ней заключены.

Многие авторы излагают законы термодинамики так, как если бы они были завершенным рядом логических аксиом, из которых можно развить остальную термодинамику, подобно последовательности теорем в математике. Вероятно, лучше рассматривать следствия каждого закона термодинамики как своего рода путешествие с путеводителем по тепловым особенностям вещества, причем каждое из следствий представляет собой один из примеров, обобщением которых является закон.

Отметим, что некоторые авторы для полноты сформулированных аксиом излагают нулевой закон термодинамики, гласящий, что два тела, каждое из которых находится в термодинамическом равновесии с третьей системой, находятся в равновесии между собой. Другие предпочитают не формулировать такие “самоочевидные” факты.

Первый закон термодинамики просто утверждает факт сохранения энергии, отмечая при этом, что теплота является одной из форм энергии. Иногда создается впечатление, что закон сохранения энергии – это просто ряд определений того, что мы понимаем под энергией. Сначала считали, что энергия есть понятие чисто механическое, а именно сила, умноженная на перемещение. И то, и другое можно измерить механически. Из законов Ньютона вытекало, что величина механической энергии сохраняется. Но вскоре выявились случаи, когда механическая энергия не сохраняется. Например, когда мы совершаем механическую работу, поворачивая вал электрического генератора, то мы говорим, что энергия не исчезла, а просто превратилась из механической в электромагнитную. Кроме того, как уже отмечалось, механическая энергия “исчезает”, когда мы совершаем работу против силы трения. В этом случае принято говорить, что энергия превратилась в теплоту, которая является одной из форм энергии. Может показаться, что как только мы обнаруживаем такую ситуацию, в которой энергия в известной нам форме не сохраняется, мы изобретаем новую форму энергии, чтобы не нарушить закон сохранения энергии.

Однако первый закон термодинамики есть нечто большее, чем простое определение. Выражение, что теплота – это форма энергии, подразумевает, что имеются такие свойства теплоты, которые не очевидны и которые требуют своего дополнительного рассмотрения.

Первый закон термодинамики (как и второй) проще всего формулируется в виде дифференциального уравнения. Мы редко интересуемся общим количеством энергии, которым обладает тело, даже если бы и могли его определить или измерить. В действительности важно соотношение между количествами различных видов энергии, которые добавляются к телу или отнимаются от него. Первый закон говорит о том, что существует всеобщий запас энергии, которым обладает термодинамическая система, называемый внутренней энергией этой системы U . Ее можно изменить, подведя или отведя энергию

в любой форме, но алгебраическая сумма всех этих добавок и вычетов равна общему изменению dU внутренней энергии системы. Иными словами, U есть функция состояния, а dU – полный дифференциал. И когда система в данном состоянии находится в равновесии, ее внутренняя энергия имеет одно и то же значение, независимо от того, каким образом данное состояние было достигнуто. Нетрудно увидеть, что U есть экстенсивная величина: если систему в равновесии разделить на две равные половины, то в каждой окажется половина первоначального запаса внутренней энергии.

Внутренняя энергия макроскопического тела равна сумме кинетических энергий хаотического движения относительно его центра масс всех частиц, образующих это тело и потенциальной энергии их взаимодействия. Так как кинетическая энергия хаотического движения частиц определяется температурой, а их потенциальная энергия определяется взаимным расположением, т.е. объемом, поэтому в общем случае U зависит не только от температуры, но и от объема, т.е. $U = U(V, T)$.

2.1.2. Обобщение понятия работы

Механика – наука о наиболее простых физических явлениях, зародилась и получила развитие ранее всех прочих физических теорий, изучающих более сложные явления. Поэтому совершенно естественно, что понятия, выработанные в свое время в механике, при дальнейшем развитии науки распространялись на области более сложных физических явлений и обобщались.

Одним из важнейших понятий, которыми оперирует механика, является понятие механической работы.

Если под действием внешней силы \vec{F} материальное тело переместилось в направлении ее действия на отрезок $d\vec{l}$, то произведение величины силы \vec{F} на перемещение $d\vec{l}$ определяет элементарную работу силы \vec{F} :

$$\delta A = \bar{F} d\vec{l}. \quad (2.1)$$

Отметим, что δA не является полным дифференциалом. Следовательно, в дальнейшем элементарная работа будет обозначаться символом δA вместо dA .

Опыт показывает, что работа обладает замечательным свойством “количественного постоянства” при любых качественных преобразованиях. Действительно, можно путем введения соответствующих преобразующих связей между системой и внешними телами преобразовать малое перемещение в большое, и наоборот (рычаг), криволинейное – в прямолинейное (ворот) и т.д., но при этом всегда наблюдается количественная неизменяемость работы.

По мере развития самой механики и охвата ею все более сложных механических движений, происходит дальнейшее развитие и обобщение первоначально сложившихся понятий. Такое развитие и обобщение претерпевает и понятие работы.

Действительно, при вращательном движении, элементарная работа δA может быть представлена как произведение момента сил на элементарное угловое перемещение

$$\delta A = \bar{M} d\bar{\varphi}. \quad (2.2)$$

В случае механической деформации, возникающей под действием равномерно распределенного давления в жидкости, газе, элементарная работа определяется как произведение давления на элементарное изменение объема

$$\delta A = -pdV. \quad (2.3)$$

Работа сил поверхностного натяжения

$$\delta A = -\alpha dS, \quad (2.4)$$

где α – коэффициент поверхностного натяжения, а S – площадь поверхности раздела, т.е. она (работа) определяется произведением коэффициента поверхностного натяжения на элементарное изменение площади. Вообще, если система нахо-

дится под действием натяжения J , то для увеличения длины на dl необходимо в системе произвести работу

$$\delta A = Jdl. \quad (2.5)$$

Таким образом, уже в рамках механики обнаруживается единообразие в построении выражений для элементарной работы.

С развитием других разделов физики понятие работы было перенесено и в последние.

Как же осуществлялось дальнейшее обобщение понятия работы? Опыт показывает, что механические эффекты (макроскопические наблюдаемые перемещения) могут сопутствовать явлениям немеханической природы. Например, движение заряженного тела в электрическом поле другого тела, движение проводника с током в магнитном поле и т. д.

Несомненно, что явления немеханической природы (например, электрические или магнитные) обладают множеством специфических особенностей, отличающих их от явлений механических. Следовательно, для их описания должны быть введены новые понятия, отличные от понятий механики (напряженность поля \vec{E} или \vec{H} , потенциал поля φ и т. д.). Однако обнаруживается возможность связать эти новые понятия с понятиями механическими. Эта возможность обусловлена тем, что с рассматриваемыми явлениями связаны вполне определенные силовые поля, вызывающие эффекты механического перемещения.

В силу этого, элементарная работа перемещения электрического заряда в электрическом поле может быть представлена в виде

$$\delta A = -\varphi dq, \quad (2.6)$$

где φ – потенциал электрического поля, а q – заряд.

В качестве примера магнитных явлений можно привести систему с намагничённостью \vec{M} , находящуюся в магнитном

поле \vec{H} . Для того, чтобы увеличить ее намагниченность на $d\vec{M}$ нужно совершить работу

$$\delta A = \vec{H}d\vec{M}. \quad (2.7)$$

Наконец, рассмотрим еще один важный пример. Пусть имеется система из n взаимодействующих частиц. Работу, совершаемую для увеличения числа частиц на dn , можно представить в виде

$$\delta A = \mu dn, \quad (2.8)$$

где μ называется химическим потенциалом. Из приведенного выражения можно легко установить физический смысл химического потенциала: он численно равен той работе, которую нужно совершить для изменения числа частиц системы на единицу.

Если первоначально понятие силы и перемещения (2.1) выступали как простые, исходные понятия, а понятие работы являлось понятием сложным, то по мере развития механики вырисовывается обратная картина: работа приобретает значение фундаментального понятия, а величины, ее определяющие, обобщаются и получают новый смысл.

Как вытекает из выражений (2.1)–(2.8), величина элементарной работы представлена в виде произведения двух величин, из которых первая количественно определяет причину процесса (сила \vec{F} , момент силы \vec{M} , давление p и т.д.), а вторая – количественную меру происходящего процесса (линейное смещение $d\vec{l}$, угловое – $d\vec{\varphi}$, изменение объема dV , числа частиц – dn и т.д.). Именно это обстоятельство позволило Лагранжу ввести в механику понятия обобщенной силы и обобщенной координаты.

Обобщенная сила – движущая сила процесса, а обобщенная координата – величина, изменение которой характеризует эффект процесса.

Если условиться обозначать обобщенную силу через X_k , а обобщенную координату – через x_k , то можно обобщить выражения для элементарных работ и представить их в общем виде:

$$\delta A = X_k dx_k. \quad (2.9)$$

В выражениях (2.1-2.8) роль причин – обобщенных сил X_k – играют сила, момент силы, давление, коэффициент поверхностного натяжения, потенциал электрического поля, напряженность магнитного поля, химический потенциал, в некоторых случаях взятые с обратным знаком ($-p$, $-\varphi$ и $-\alpha$). Обобщенными координатами x_k являются: обычная координата x , угловая координата φ , объем V , площадь S , заряд q , намагниченность M и число частиц n .

Таким образом, в тех случаях, когда физические явления связаны с наличием силовых полей, создается возможность представить выражение для элементарной работы в виде (2.9).

Возможность такого обобщения выражения для элементарной работы не является неожиданной. Действительно, существующая взаимосвязь самых разнообразных явлений природы заставляет думать о том, что должна существовать некоторая общая мера количественных преобразований одного вида движения в другой.

2.1.3. Работа и внутренняя энергия

Внутреннюю энергию системы U можно изменить, заставив ее совершить работу δA против некоторой приложенной извне силы, или заставить эту силу совершить работу $-\delta A$ над системой. Во всех примерах приведенных в предыдущем параграфе работа δA совершается системой, а U возрастает на $-\delta A$. Отметим также, что мы пользовались для δA знаком не полного дифференциала, подразумевая, что количество работы, произведенное системой, зависит от пути (т.е. от того, как ее совершать).

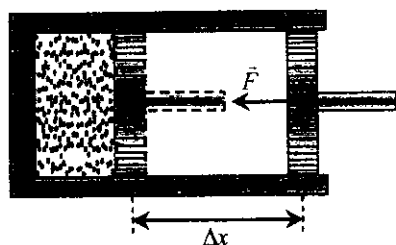


Рис. 2.1.

Например, рассмотрим газ в цилиндре под поршнем (рис. 2.1). Пусть сначала он находится в равновесном состоянии. Будем считать заданными начальные параметры газа p , V, T, m . Если уменьшить внешнее давление на малую величину dp , то газ начнет расширяться, причем работа расширения (против внешних сил) равна:

$$\delta A = (p + dp)dV \approx pdV > 0 \quad (2.10)$$

(второе слагаемое имеет более высокий порядок малости, чем первое). Эту работу принято считать положительной. Она может совершаться за счет изменения внутренней энергии газа, уменьшающейся на величину:

$$dU = -\delta A < 0. \quad (2.11)$$

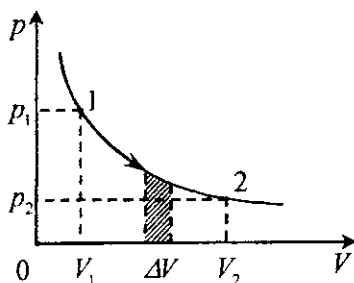


Рис. 2.2.

Конечно, газ при этом охлаждается.

Наоборот, если бы газ дополнительно сжимался избыточными внешними силами, то работу газа следовало бы считать отрицательной, а изменение внутренней энергии — положительным, так как при этом произошло бы нагревание газа.

Состояние газа графически удобно изображать в прямоугольной системе координат, где по осям откладываются переменные $p, V; p, T$ или V, T , т.е. величины, однозначно определяющие состояние системы. Изобразим на диаграмме в координатах (p, V) состояния системы в процессе термодинамического взаимодействия (рис. 2.2).

Элементарная работа определяется площадью заштрихованного участка. Суммарная работа численно равна площади, ограниченной кривой 1,2, ординатой V_2 , отрезком оси абсцисс (V_1, V_2) и ординатой V_1 . Эта работа положительна при обходе контура по часовой стрелке. Если мы хотим получить сведения о совершенной над системой работе при изменении объема, например, от V_1 до V_2 , то мы должны знать, как изменяется p в зависимости от V . Если известно, что $p = p(V)$, то искомая работа A' определится из выражения

$$A' = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = \int_{V_2}^{V_1} p(V) dV = -A. \quad (2.12)$$

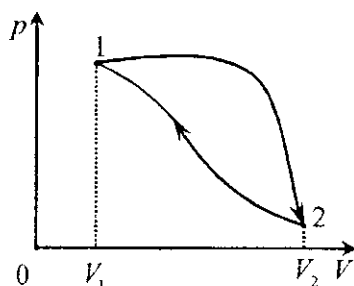


Рис. 2.3.

В случае кругового процесса работа будет определяться площадью фигуры внутри замкнутой кривой (рис. 2.3). После перехода системы из состояния 1 в состояние 2, и обратно, изменение внутренней энергии системы равно нулю, но работа отлична от нуля. Она характеризуется площадью фигуры и зависит от способа, которым осуществляется процесс. Следовательно, работа, производимая системой, есть характеристика процесса; но она не может быть термодинамической величиной или функцией состояния системы и δA поэтому не является полным дифференциалом.

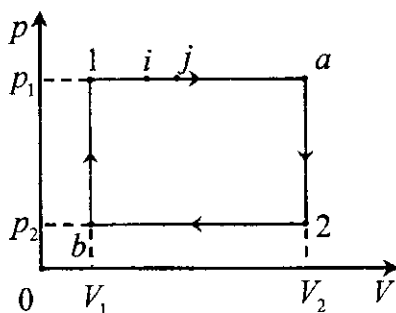


Рис. 2.4.

В частном случае (рис. 2.4) работа, совершенная идеальным газом при переходе из состояния 1 в состояние 2, зависит от того, двигаемся мы по пути $1a2$ или же по пути $1b2$. По пути $1a$ объем системы не изменяется, так что никакой работы самим газом или по отношению к газу не совершается, хотя его температура изменяется от $T_1 = (p_1 V_1 / \nu R)$ до $T_2 = (p_1 V_2 / \nu R)$. По пути $a2$ не изменяется давление, так что работа, совершенная газом при прохождении всей траектории $1a2$, равна $A_a = p_1 (V_2 - V_1)$. Аналогично, работа совершенная газом при прохождении вдоль пути $1b2$, равна $A_b = p_2 (V_2 - V_1)$, отличаясь от A_a только множителем p_1 .

Те же доводы годятся для того, чтобы показать, что

работа, произведенная системой из-за изменения какого-либо механического параметра, который описывает ее состояние, не может быть функцией состояния.

Надо несколько задержаться на смысле диаграммы, изображенной на рис. 2.4. В наших расчетах мы молчаливо исходили из того, что все промежуточные состояния вдоль пути системы являются равновесными, для которых справедливо уравнение $pV = \nu RT$. Но чтобы система была в равновесии, когда p и T имеют смысл, нужно позволить ей устояться так, чтобы p и V (а, значит, и T) имели определенные значения. Как же тогда можно говорить о движении вдоль пути, т.е. об изменении p и V , полагая в то же самое время, что система последовательно проходит через состояния равновесия по мере того, как происходят эти изменения? Если изменения произойдут достаточно быстро, то возникают новые сложные явления (например, турбулентность), и уравнение состояния больше не соблюдается. Поэтому мы должны производить изменения малыми порциями и медленно, переходя от состояния i к j и дожидаясь, пока установится равновесие, затем медленно совершать переход к состоянию j и т. д. Только при наличии множества таких переходов и медленного изменения мы можем быть уверены, что система будет близка к состоянию равновесия и совершенная работа действительно будет близка к величине, рассчитанной по уравнению состояния. В термодинамике нам придется ограничивать наши расчеты такими медленными и постоянными изменениями, называемыми квазистатическими процессами, для того чтобы наши формулы оставались правильными в процессе всего изменения.

2.1.4. Теплота и внутренняя энергия

Если бы единственным путем изменения энергии системы было совершение работы над системой или работа самой

системы, то картина была бы простой. Тогда не только dU , но и δA был бы полным дифференциалом: какая бы работа ни производилась, ее, в итоге, можно было бы вернуть в виде механической или электрической, или магнитной энергии. Такова была исходная теория термодинамических систем: работа была бы работой, а теплота — теплотой. Введение количества теплоты δQ повышало температуру тела, а когда тело опять вернули бы к первоначальной температуре, оно отдавало бы то же количество теплоты, которое было сообщено ему до этого. Поэтому мы вправе говорить либо о внутренней энергии системы, которая была равна полному балансу работы, произведенной над системой или самой системой, либо о количестве теплоты, которым обладает тело (об общем балансе поглощенной или выделенной теплоты), измеренной по температуре тела.

Несовместимость этой модели вещества с экспериментом оказалась неожиданностью. Температуру тела можно изменить, совершив над ним работу: тело может поглотить теплоту (скажем, от печи) и произвести механическую работу. Стало понятно, что мы не можем говорить о теплоте, которую “содержит” система, или о механической энергии, которая в системе содержится. Она обладает только единым запасом содержащейся в ней энергии, называемой внутренней энергией U , пополняемой при подводе и механической работы, и теплоты. Эту энергию можно извлечь как в виде механической энергии, так и в виде теплоты. Всякое изменение U на величину dU есть разность между подведенным количеством теплоты δQ и работой, совершенной системой δA на протяжении квазистатического процесса, следовательно:

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - (PdV + JdL + \vec{H}d\vec{M} + \mu dn), \quad (2.13)$$

где dU — полный дифференциал, а δQ и δA — неполные дифференциалы. Отметим, что по принятым здесь обозначениям δQ есть количество теплоты, подведенное к системе, а

δA — работа, совершенная системой.

Уравнение (2.13) и есть первый закон термодинамики. Он гласит, что механическая работа и теплота — суть две формы энергии и при расчете изменения внутренней энергии системы они должны учитываться совокупно. Для физиков начала XIX в. это не было очевидным. Доказательство с помощью опытов того, что теплоту можно по желанию превращать в работу, что ни δQ и ни δA нельзя считать полными дифференциалами, казалось в то время внесением определенной смуты в прежде простую и стройную теорию.

Но здесь обнаружилась и некоторая положительная сторона. Был снят неприятный вопрос, как измерить теплоту, которая “содержится” в системе. Оказалось, что этот вопрос лишен смысла, поскольку Q — не есть параметр состояния. Таким параметром является только внутренняя энергия, которую можно измерить, а количество подведенной теплоты δQ иногда легче всего определить вычислением по уравнению $\delta Q = dU + \delta A$, измерив предварительно dU и δA . Да и сейчас еще измерить точно количество подведенной теплоты подчас трудно (теплоту, выделяющуюся при прохождении электрического тока через сопротивление, сравнительно просто измерить, но измерить непосредственно количество теплоты, высвобожденной при химической реакции, до сих пор остается делом нелегким).

Разумеется, дело не в одной выгоде. Уравнение (2.13) оказалось единственным, которое согласуется с экспериментом. Пользоваться надлежало только им, так что людям пришлось убеждать себя в том, что новая теория на самом деле “проще” и “очевиднее” старой. К настоящему времени такой подход устоялся, а представление о теплоте как об отдельной субстанции кажется нам “нелогичным”.

Количество тепла, полученное телом, не является функцией состояния. Это непосредственно видно из уравнения $Q = U_1 - U_2 - A$.

Действительно, разность $U_1 - U_2$ зависит только от начального и конечного состояний системы, тогда как работа A зависит еще и от пути перехода. Поэтому и количество тепла $Q = U_1 - U_2 - A$ также зависит от пути перехода, т.е. от способа, каким система была приведена в рассматриваемое состояние. Это и значит, что величина Q — не есть функция состояния системы. Перевести систему в рассматриваемое состояние можно бесчисленным множеством способов. Во всех этих способах системе сообщается одна и та же внутренняя энергия, но разделение этой величины на работу и сообщенное тепло в разных способах будет разным. Если задано состояние системы, но не указан процесс, которым это состояние было достигнуто, то ничего нельзя сказать о количестве тепла, запасенном системой при переходе в рассматриваемое состояние. В этом смысле нельзя говорить о количестве тепла, содержащемся или запасенном в теле. Но всегда можно говорить о запасе внутренней энергии, так как он не зависит от способа приведения системы в рассматриваемое состояние. О количестве же тепла, сообщенном телу, имеет смысл говорить лишь в том случае, когда указан процесс, которым система переходила в рассматриваемое состояние.

Следующая аналогия может разъяснить суть дела. Допустим, что озеро пополняется водой за счет дождя и за счет воды втекающей в него из реки. Имеет смысл говорить о количестве воды, которое попадает в озеро за сутки из реки, а также о количестве воды, выпадающей в него за то же время в виде дождя. Но лишено смысла утверждение, что в озере, рассматриваемом безотносительно к процессам его наполнения, содержится столько-то кубических метров дождевой и столько-то кубических метров речной воды. В озере есть “единая” вода, и она могла попасть туда различными способами. Так и о внутренней энергии, содержащейся в теле, не имеет смысла говорить, что она состоит из столькоих-то единиц работы и столькоих-то

единиц тепла. Независимо от процессов, какими тело получало внутреннюю энергию, ее разделение на работу и тепло лишено всякого содержания.

§2.2. Теплоемкость

2.2.1. Определение теплоемкости

Теплоемкостью тела C называется отношение бесконечно малого количества теплоты δQ , полученного телом, к соответствующему изменению dT его температуры:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (2.14)$$

В случае, когда масса тела равна единице, теплоемкость называют удельной: ее мы будем обозначать через c . Более удобна молярная теплоемкость — теплоемкость одного моля вещества. Эту величину мы будем обозначать через C_m .

Изменение температуры dT не определяет еще полностью того бесконечно близкого состояния, в которое переходит система из заданного состояния. Рассмотрим, например, физически однородное тело, состояние которого полностью определяется двумя параметрами, в качестве которых можно взять объем и температуру. Пусть исходное состояние изображается точкой $M(V, T)$ (рис.2.5). Проведем прямую RS , параллельную оси объема и отстоящую от точки M на величину dT . Все точки этой прямой изображают состояния с одной и той же температурой $T + dT$, но с различными объемами. Система из состояния M может перейти в различные бесконечно близкие состояния R, N, S, \dots , лежащие на этой прямой. Всем этим переходам соответствует одно и то же повышение температуры, но, вообще говоря, различные количества теплоты δQ . Будут разными и теплоемкости системы при таких пе-

реходах. Поэтому теплоемкость есть характеристика не одного какого-либо состояния системы, а двух бесконечно близких ее состояний, из которых одно является начальным, а другое — конечным. Вместо двух бесконечно близких состояний можно задать одно из них и направление пути перехода системы в бесконечно близкое состояние. Таким образом, теплоемкость не есть функция состояния тела, а является характеристикой бесконечно малого процесса, совершаемого телом.

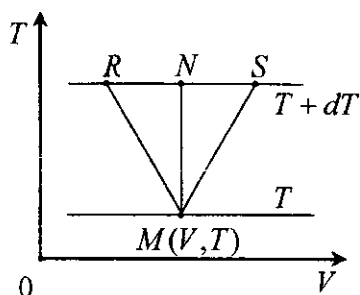


Рис. 2.5.

Придадим этим рассуждениям количественную форму. На основании формул (2.14) и $dU = \delta Q - \delta A$ можно написать:

$$C = \frac{dU + pdV}{dT}.$$

Так как

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (2.15)$$

то

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}. \quad (2.16)$$

Объем V зависит не только от температуры T , но и от давления P . В зависимости от того, как меняется давление,

отношение $\frac{dV}{dT}$ может принять любое значение. Чтобы придать выражению (2.16) однозначный смысл, надо фиксировать значение этого отношения. Иными словами, надо указать в плоскости VT направление пути, по которому система переходит в бесконечно близкое состояние. Так как это направление может быть любым, то теплоемкость C , вообще говоря, может принимать любые значения от $-\infty$ до $+\infty$. В частности, для изотермического процесса $C = \pm\infty$, так как в этом случае $dT = 0$, $\delta Q \neq 0$. Для адиабатического процесса $\delta Q = 0$, $C = 0$.

Особое значение имеют теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении, обозначаемые символами C_V и C_p . Если объем остается постоянным, то $dV = 0$, и следовательно

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.17)$$

Если же постоянно давление, то отношение $\frac{dV}{dT}$ переходит в частную производную $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$. В этом случае формула (2.16) дает

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.18)$$

Для разности теплоемкостей $C_p - C_V$ получаем

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.19)$$

Можно написать и другое выражение для C_p , которым часто пользуются.

Общее выражение (2.19) только тогда приобретет вид

ную форму, когда мы используем вытекающее из II основного закона соотношение

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

Тогда

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.20)$$

Если предположить, что процесс идет при постоянном x , где x может означать любой параметр, то, проводя рассуждения, аналогичные предыдущим, получим:

$$C_p - C_x = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x. \quad (2.21)$$

Однако с помощью только первого начала термодинамики, связь между C_p , C_x и параметрами состояния в раскрытом виде может быть получена лишь для простейших систем.

2.2.2. Примеры

Рассмотрим конкретные примеры.

1) *Идеальный газ*. Из уравнения состояния, записанного для одного моля идеального газа, имеем

$$pV = RT.$$

Продифференцировав это уравнение по T в первом случае при постоянном V , а во втором случае при постоянном p , получим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}, \quad (2.22)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}. \quad (2.23)$$

Далее, подставив эти выражения в формулу (2.20), получим

$$C_p - C_v = T \frac{R^2}{Vp},$$

и так как

$$pV = RT,$$

то окончательно получаем уравнение Майера:

$$C_p - C_v = R. \quad (2.24)$$

2) Реальный газ. Из уравнения состояния, записанного для одного моля реального газа, имеем

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (2.25)$$

Отсюда

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (2.26)$$

Продифференцировав (2.26) по T при $V = const$, получим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{(V - b)}. \quad (2.27)$$

Далее, дифференцируя уравнение Ван-дер-Ваальса (2.26), находим:

$$dp = \frac{R}{(V - b)} dT - \frac{RT}{(V - b)^2} dV + \frac{2a}{V^3} dV.$$

Откуда имеем:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\frac{R}{(V-b)}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}}. \quad (2.28)$$

Подставив выражения (2.27) и (2.28) в формулу (2.20), получим

$$C_p - C_v = R \frac{\frac{RT}{(V-b)^2}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}} = \frac{R}{1 - \frac{2a}{VRT} \frac{(V-b)^2}{V^2}}, \quad (2.29)$$

или в более простой форме

$$C_p - C_v = \frac{R}{1 - 2 \frac{a}{pV^2} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2}. \quad (2.30)$$

В случае, когда $\frac{a}{V^2} \ll p$ и $b \ll V$ из формулы (2.30) получается уравнение Майера (2.24) для идеального газа.

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

§3.1. Формулировка второго начала термодинамики

Первое начало термодинамики не дает никаких указаний относительно направления, в котором могут происходить процессы в природе. Для изолированной системы, например, первое начало требует только, чтобы при всех процессах энергия системы оставалась постоянной. Если 1 и 2 – два состояния такой системы, то первое начало не может определить, будет ли система переходить из состояния 1 в состояние 2, или из состояния 2 в состояние 1. Вообще, на основании первого начала нельзя выяснить, будут ли в изолированной системе происходить какие-либо процессы.

Пусть адиабатически изолированная система состоит из двух тел, взаимодействующих между собой, но не взаимодействующих с другими телами. Тогда теплообмен между ними подчиняется условию $Q_1 = -Q_2$. Количество теплоты Q_1 , полученное одним телом, равно количеству теплоты ($-Q_2$), отданному другим телом. В каком направлении будет переходить тепло – на этот вопрос первое начало термодинамики ответить не может. Первому началу не противоречил бы, например, процесс, в котором теплота самопроизвольно переходит от тела менее нагретого к телу более нагретому. Вопрос о количественной мере температуры чужд первому началу термодинамики. Это проявляется в том, что первое начало не привело ни к какой рациональной шкале температур.

Второе начало термодинамики, наоборот, позволяет судить о направлении процессов, которые могут происходить в действительности. Но этим значение второго начала не исчерпывается. Второе начало позволяет вполне удовлетворительно решить вопрос о количественной мере температуры и постро-

ить рациональную температурную шкалу, не зависящую от выбора термометрического тела и устройства термометра. Оно, совместно с первым началом, позволяет также установить множество точных количественных соотношений между различными макроскопическими параметрами тел в состоянии термодинамического равновесия. Все такие точные соотношения получили общее название *термодинамических соотношений*.

Уильям Томсон (получивший позднее за научные заслуги титул лорда Кельвина) в 1851г. дал такую формулировку постулату второго начала термодинамики: *“Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара”*.

Напомним, что под тепловым резервуаром понимают тело или систему тел, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия и обладающую запасом внутренней энергии. Но тепловой резервуар сам макроскопической работы не совершает, а может только передавать внутреннюю энергию другому телу или системе тел. Если последняя система производит работу за счет внутренней энергии теплового резервуара, то она называется в термодинамике *рабочим телом*. Таким образом, согласно Томсону, *невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет уменьшения внутренней энергии теплового резервуара*.

Можно конкретизировать, в чем должно выражаться производство внешней работы, и таким путем получить множество разнообразных формулировок основного постулата. Одна из них принадлежит М. Планку (1858–1947). Она состоит в следующем: *“Невозможно построить периодически действующую машину, единственным результатом которой было бы поднятие груза за счет охлаждения теплового резервуара”*.

Указание на периодичность действия машины в формулировке Планка существенно. Точно так же в формулировке Томсона существенно то, что процесс должен быть круговым. Действительно, возможен процесс (но не круговой), единственным результатом которого было бы поднятие груза за счет

внутренней энергии, заимствованной от теплового резервуара. Планк приводит следующий пример. Допустим, что в цилиндре с поршнем находится идеальный газ. На поршне лежит груз P . Приведем дно цилиндра в тепловой контакт с достаточно большим тепловым резервуаром, температура которого превышает температуру газа на бесконечно малую величину. Затем будем бесконечно малыми порциями разгружать поршень. Тогда газ будет изотермически расширяться, производя работу A по поднятию груза. Согласно первому началу термодинамики, $Q = U_2 - U_1 + A$. Так как внутренняя энергия идеального газа U зависит только от температуры, которая в описанном процессе не меняется, то $U_2 - U_1 = 0$, и следовательно $Q = A$.

Таким образом, количество теплоты Q , заимствованное у теплового резервуара, полностью перешло на работу поднятия груза. Это не противоречит постулату второго начала термодинамики, так как описанный процесс не круговой, т.е. машина не является периодически действующей. Если бы удалось каким угодно способом, оставляя груз в поднятом положении, сжать газ, приведя его в начальное состояние, и вернуть поршень в исходное положение таким образом, чтобы во всех остальных телах (за исключением теплового резервуара, часть внутренней энергии которого пошла на производство работы) *не произошло никаких изменений*, то тогда получилось бы противоречие с постулатом второго начала термодинамики, ибо этот постулат утверждает, что сделать это невозможно никакими способами.

Формулировка Планка отличается от формулировки Томсона лишь по форме. Для удобства условимся называть процессом Томсона — Планка воображаемый круговой процесс, единственным результатом которого является производство работы за счет охлаждения теплового резервуара. Тогда постулат сводится к утверждению, что *процесс Томсона — Планка невозможен*.

Р. Клаузиус (1822–1888) в 1850г. дал существенно иную формулировку основного постулата. Он выдвинул следующий

положение: *“Теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому”*. Под теплотой здесь надо понимать внутреннюю энергию тела. Постулат Клаузиуса никоим образом не сводится к утверждению, что при непосредственном тепловом контакте двух тел теплота всегда переходит от тела более нагретого к телу менее нагретому.

Но постулат Клаузиуса не утверждает, что передача тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому вообще невозможна. Она невозможна при условии, что во всех остальных телах *никаких изменений не должно произойти*. В этом и заключается смысл слова *“самопроизвольно”*, употребленного при формулировке второго начала термодинамики. Если же допустить другие процессы, то передача тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому становится возможной. Такие процессы называются *компенсирующими процессами* или, короче, *компенсациями*. Так, в холодильных машинах тепло, заимствованное от менее нагретого тела, передается более нагретому телу. Это не противоречит постулату Клаузиуса, так как такой переход происходит здесь не самопроизвольно, а сопровождается работой электрического мотора.

§3.2. Обратимые и необратимые процессы

Если в результате какого-либо процесса система переходит из состояния *A* в другое состояние *B* и если возможно вернуть ее хотя бы одним способом в исходное состояние *A* и притом так, чтобы во всех остальных телах не произошло никаких изменений, то этот процесс называется *обратимым*. Если же это сделать невозможно, то процесс называется *необратимым*. Примером необратимого процесса может служить переход тепла от более нагретого тела к телу менее нагретому при тепловом контакте этих тел. Необратимость такого процесса непосредственно следует из постулата Клаузиуса. Необрати-

мым является процесс получения тепла путем трения. Его необратимость является непосредственным следствием постулата Томсона — Планка.

Если систему из конечного состояния B можно вернуть в исходное состояние A безразлично каким способом, не требуя, чтобы она обязательно проходила через ту же последовательность состояний, что и в прямом процессе AB , то такой процесс называют *обратимым в широком смысле слова*.

В теоретических методах термодинамики широко используются так называемые *квазистатические* или *квазиравновесные* процессы, т.е. идеализированные процессы, когда каждое промежуточное состояние является равновесным.

Однако надо иметь в виду, что строго равновесный процесс никогда не реализуется в природе. Поэтому в большинстве рассуждений квазиравновесный процесс называют просто равновесным.

Значение квазистатических процессов состоит в том, что они сильно упрощают термодинамические исследования. Это объясняется тем, что для мгновенного описания состояния системы, совершающей квазистатический процесс, требуется столько же параметров, сколько и для описания равновесного состояния. В случае газа таких параметров два, например, объем и температура. Для более сложных систем число параметров может быть другим, но если процесс квазистатический, как правило, невелико. Напротив, для описания состояния системы, совершающей какой-нибудь сложный квазистатический процесс, например, турбулентное движение жидкости или газа, требуется бесконечное множество параметров.

В термодинамике часто встречаются следующие квазистатические процессы: изохорный ($V = const$), изобарный ($P = const$), изотермический ($T = const$). Как и все квазистатические процессы, указанные процессы можно графически изобразить непрерывными линиями.

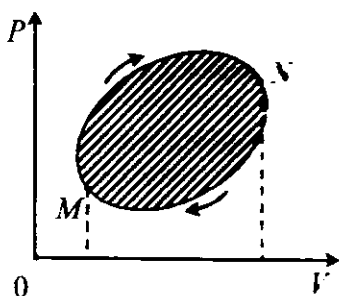


Рис. 3.1.

Если в результате изменений система вернулась в исходное состояние, то говорят, что она совершила круговой процесс или цикл. Такой процесс, если он квазистатический на диаграмме VP , изображается замкнутой кривой (рис. 3.1). Работа, совершенная системой в круговом процессе, численно равна площади цикла, заштрихованной на рис. 3.1. При этом, если точка, изображающая состояние системы, описывает цикл по часовой стрелке, то работа цикла положительна. Если же цикл обходится в направлении против часовой стрелки, то она отрицательна.

Все квазистатические процессы обратимы и притом в узком смысле слова. В самом деле, квазистатический процесс есть бесконечно медленный процесс, состоящий из последовательности состояний равновесия, точнее, состояний, бесконечно мало отличающихся от равновесных. Если взять какое-либо равновесное состояние, то по самому определению равновесия в отсутствие внешних воздействий оно будет сохраняться неограниченно долго. Чтобы начался процесс, надо с помощью внешних воздействий нарушить равновесие, т.е. менять внешние параметры и температуру окружающей среды. Для квазистатичности процесса необходимо, чтобы эти изменения совершались настолько медленно, чтобы в каждый момент времени система находилась либо в равновесном состоянии, либо в состоянии, как угодно мало отличающемся от равновесного. В пределе получится идеализированный процесс, идущий

с бесконечно малой скоростью и состоящий из последовательных состояний равновесия. С помощью таких процессов можно перевести систему из начального состояния A в конечное состояние B , отстоящее от начального как угодно далеко; для этого требуется только достаточно большое время. Если изменить знаки бесконечно малых приращений внешних параметров и температуры на противоположные, то система снова вернется в исходное состояние A , проходя в обратном порядке через состояния, бесконечно мало отличающиеся от состояний, через которые она проходила ранее. В пределе, когда прямой и обратный процессы сделаются строго равновесными, исчезнет и это бесконечно малое различие. При этом, в результате прямого и обратного процесса в окружающих телах не произойдет никаких изменений, поскольку внешние параметры и температура окружающей среды возвращаются в точности к своим исходным значениям. Таким образом, квазистатический процесс не только обратим вообще, но обратим в узком смысле слова. Это утверждение постоянно используется в термодинамике. В частности, *всякий квазистатический круговой процесс может происходить как в прямом, так и в обратном направлении.*

§3.3. Цикл Карно

Из различных круговых процессов особое значение в термодинамике имеет *круговой процесс Карно* или *цикл Карно*. Это квазистатический процесс, в котором систему можно приводить в тепловой контакт с двумя тепловыми резервуарами, имеющими постоянные температуры T_1 и T_2 . В дальнейшем предполагается, что $T_1 > T_2$. Тепловой резервуар с более высокой температурой T_1 называется *нагревателем*, а с более низкой температурой T_2 — *холодильником*. Цикл Карно заключается в следующем. Сначала система, имея температуру T_1 , приводится в тепловой контакт с нагревателем. Затем, бесконечно медленно уменьшая внешнее давление, ее заставляют квазиста-

тически расширяться по изотерме $1 \rightarrow 2$ (рис. 3.2). При этом она заимствует количество теплоты Q_1 от нагревателя и производит работу A_{12} против внешнего давления. После этого систему адиабатически изолируют и заставляют квазистатически расширяться по адиабате $2 \rightarrow 3$, пока ее температура не достигнет температуры холодильника T_2 . При адиабатическом расширении система также совершает некоторую работу A_{23} против внешнего давления. В состоянии 3 систему приводят в тепловой контакт с холодильником и непрерывным увеличением давления изотермически сжимают до некоторого состояния 4. При этом сама система совершает отрицательную работу A_{34} и отдает холодильнику количество теплоты Q_2 . Состояние 4 выбирается так, чтобы можно было квазистатическим сжатием по адиабате $4 \rightarrow 1$ вернуть систему в исходное состояние 1. Для этого надо над системой совершить работу (т.е. сама система должна произвести отрицательную работу A_{41}). В результате кругового процесса Карно внутренняя энергия системы не изменится, а потому произведенная ею работа равна

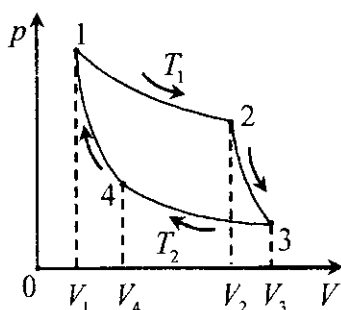


Рис. 3.2.

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 - Q_2.$$

Рассмотрим цикл Карно с 1 молем идеального газа.

При изотермическом процессе $1 \rightarrow 2$ внутренняя энергия

идеального газа остается постоянной, т.е. $\Delta U = 0$. Поэтому, согласно первому началу термодинамики, количество полученного газом теплоты Q_1 равно работе A_{12} , совершаемой газом при переходе из состояния 1 в состояние 2, т.е.

$$A_{12} = \int_1^2 p dV = \int_1^2 \frac{RT}{V} dV = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1. \quad (3.1)$$

Аналогично, в процессе $3 \rightarrow 4$ количество тепла Q_2 , отбираемого холодильником, равно работе A_{34} , затрачиваемой на сжатие газа при переводе его из состояния 3 в состояние 4 (т.е. можно сказать, что газ получает отрицательное количество теплоты $Q_2' = -Q_2$). Эта работа равна

$$A_{34} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = -Q_2. \quad (3.2)$$

Далее, для того, чтобы цикл был замкнутым, состояния 1 и 4 должны лежать на одной и той же адиабате. Отсюда, из уравнения Пуассона $TV^{\gamma-1} = const$ получается условие

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}, \quad (3.3)$$

где $\gamma = C_p/C_v$.

Аналогично, поскольку состояния 2 и 3 находятся на одной и той же адиабате, выполняется условие

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}. \quad (3.4)$$

Деля (3.4) на (3.3), приходим к условию замкнутости цикла

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} = r, \quad (3.5)$$

где r – некоторая постоянная.

На участке $2 \rightarrow 3$ газ, адиабатически расширяясь от объема V_2 до объема V_3 , совершает работу

$$A_{23} = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} \right) = \frac{R}{\gamma-1} (T_1 - T_2), \quad (3.6)$$

так как из (3.4) $\left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$.

На участке $4 \rightarrow 1$ газ, адиабатически сжимаясь, совершает работу

$$A_{41} = \frac{RT_2}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right) = \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1), \quad (3.7)$$

так как из (3.3) $\left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}$.

Из последнего выражения видно, что $A_{41} = -A_{23}$. Поэтому полная работа

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 + A_{23} - Q_2 - A_{23} = Q_1 - Q_2. \quad (3.8)$$

Очевидно, что чем полнее превращает тепловая машина получаемое извне количество теплоты Q_1 в полезную работу A , тем эта машина выгоднее. Поэтому тепловую машину принято характеризовать коэффициентом полезного действия η , который определяется как отношение совершаемой за цикл работы A к полученному за цикл теплу Q_1

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (3.9)$$

Найдем, от чего зависит коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей по циклу Карно. Для этого, подставив в формулу (3.9) выражения (3.1) и (3.2) и приняв во внимание (3.5), получим

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{RT_2 \ln V_3/V_4}{RT_1 \ln V_2/V_1} = 1 - \frac{RT_2 \ln r}{RT_1 \ln r} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.10)$$

Таким образом, мы доказали на примере тепловой машины, рабочим телом которой является 1 моль идеального газа, знаменитую теорему Карно, согласно которой коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей по циклу Карно, зависит только от температур T_1 и T_2 (нагревателя и холодильника), но не зависит от устройства машины, а также от вида используемого вещества рабочего тела.

§3.4. Энтропия

Ранее мы познакомились с понятием полного дифференциала (1.1.3 §1.1 гл. 1) и интегрирующего множителя (1.3.3 §1.3 гл. 1). Аналогичная задача нахождения интегрирующего множителя ставится в термодинамике. Запишем второй закон термодинамики в виде:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (3.11)$$

Мы обозначили δQ и δA , так как Q и A не являются функциями состояния, т.е. δQ и δA не являются полными дифференциалами.

Если процесс обратимый, то мы имеем

$$\delta Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]dV = MdT + NdV, \quad (3.12)$$

где $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = M$ и $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = N$. Правая часть уравнения (3.12) является пфаффово́й формой¹ по дифференциалам dT и dV .

¹ Пфаффово́й формой для n переменных называется всякое выражения вида

$$\sum_{i=1}^n A_i(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_i.$$

но она не интегрируема, так как $\frac{\partial M}{\partial V} \neq \frac{\partial N}{\partial T}$. В случае двух независимых переменных для элементарного количества теплоты δQ , которое, согласно первому закону термодинамики, не является полным дифференциалом, всегда можно найти интегрирующий множитель $\mu(T, V)$, такой, что

$$\frac{\partial(\mu M)}{\partial V} = \frac{\partial(\mu N)}{\partial T},$$

и $\mu\delta Q$ оказывается полным дифференциалом. Применяя уравнение (3.12) к частному случаю – идеальному газу, в котором $M = const$, $N = RT/V$, сразу же получаем, что интегрирующим множителем является величина $\mu = 1/T$. Можно доказать, что эта форма μ универсальна, если рассмотреть обратимые процессы в составных системах, состоящих из идеального газа и произвольного тела, находящихся в равновесии. Таким образом, для количества теплоты интегрирующим множителем является величина, обратная абсолютной температуре. Этот метод является одним из способов введения абсолютной температуры.

Полный дифференциал

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{\delta A}{T} \quad (3.13)$$

обозначают

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (3.14)$$

где S называют энтропией.

В предыдущем параграфе мы получили выражения:

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = RT_1 \ln r \quad \text{и} \quad Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} = RT_2 \ln r.$$

Взяв их отношение, получим: $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$ или

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \quad (3.15)$$

Уравнение (3.15) может быть истолковано следующим образом. При обратимых процессах поглощается столько же $\frac{Q}{T}$, сколько и выделяется, т.е. из уравнения (3.15)

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (3.16)$$

Иначе говоря, $\frac{Q}{T}$ не изменяется. Величина $\frac{Q}{T}$ (приведенная теплота) и есть энтропия, и мы говорим, что за обратимый цикл изменение энтропии равно нулю.

Таким образом, помимо давления, которое зависит от температуры и объема и внутренней энергии (функции все тех же объема и температуры), мы нашли еще одну величину — энтропию вещества, которая также является функцией состояния.

В общем случае формулу (3.16) можно записать в виде

$$\sum_i \frac{Q}{T} = 0, \quad (3.17)$$

где слева стоит алгебраическая сумма сообщенных системе количеств теплоты, деленных на соответствующие температуры.

Рассмотрим теперь произвольный обратимый цикл. Температура системы будет при этом меняться, вообще говоря, непрерывно. Если весь процесс разбить на отдельные, достаточно малые ступени и обозначить количество теплоты, полученное рабочим веществом на любой такой ступени через δQ , то

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (3.18)$$

что можно рассматривать как обобщение уравнения (3.17). Это непосредственно следует из теоремы 4 п.1.3.5 главы 1.

§3.5. Несколько простейших приложений

Рассмотрим несколько простейших приложений второго начала.

Пусть, тело с объемом V имеет температуру T , одну и ту же во всех его участках, и находится под давлением p . Между p, V и T существует тогда некоторая зависимость: это справедливо для газов, жидкостей и твердых тел, если в случае последних давление является следствием действия сил перпендикулярных к их поверхности.

Возьмем за независимые переменные V и T . Тогда, согласно первому началу,

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p dV, \quad (3.19)$$

откуда

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (3.20)$$

Так как $\frac{\delta Q}{T}$ полный дифференциал, то

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} \right], \quad (3.21)$$

или

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{\partial p}{\partial T} \right], \quad (3.22)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (3.23)$$

Члены, стоящие в правой части равенства, можно определить опытным путем. Следовательно, второе начало показывает нам вид зависимости внутренней энергии от объема.

3.5.1. Применение к случаю идеального газа

Для идеального газа уравнение состояния имеет вид $pV = \nu RT$, так что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\nu R}{V}, \quad (3.24)$$

и, подставив в формулу (3.23), получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{\nu R}{V} - p = p - p = 0. \quad (3.25)$$

Мы видим, внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема.

Исследуем энтропию идеального газа.

Рассмотрим выражение для dS идеального газа.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]dV. \quad (3.26)$$

Согласно формуле (2.17) главы 2,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V = C_V,$$

а из уравнения состояния идеального газа имеем: $\frac{p}{T} = \frac{\nu R}{V}$. и.

как мы показали, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, таким образом:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{\nu R}{V} dV, \quad (3.27)$$

и, если C_v не зависит от T

$$S = C_v \int \frac{dT}{T} + \nu R \int \frac{dV}{V}. \quad (3.28)$$

После интегрирования этого выражения, получаем:

$$S = C_v \ln T + \nu R \ln V + C, \quad (3.29)$$

где C -- константа интегрирования.

В качестве примера получим уравнение адиабаты для идеального газа. При адиабатическом процессе $Q = 0$, отсюда $S = const$ (т.е. адиабатический процесс является изоэнтропийным процессом), и, таким образом:

$$C_v \ln T + \nu R \ln V = const.$$

Или же

$$T^{C_v} V^{\nu R} = const. \Rightarrow TV^{\gamma-1} = const.,$$

где $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. При выводе мы воспользовались соотношением

Майера $C_p - C_v = \nu R$.

Можно изменить выражение (3.29) энтропии, введя вместо V его значение $V = \frac{\nu RT}{p}$, найденное из уравнения состояния. Тогда

$$S = C_v \ln T + \nu R \ln \frac{\nu RT}{p} + C = (C_v + \nu R) \ln T + \nu R \ln \nu R - \nu R \ln p + C,$$

Вспоминая уравнение Майера $C_p = C_v + \nu R$, окончательно

получим

$$S = C_p \ln T - \nu R \ln p + C' . \quad (3.30)$$

3.5.2. Применение к случаю реального газа

Из уравнения для одного моля реального газа

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT , \quad (3.31)$$

находим:
$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} .$$

Вспользуемся формулой (3.23).

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{R}{V-b} - p = \frac{RT}{V-b} - \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) = \frac{a}{V^2} . \quad (3.32)$$

С другой стороны, мы имели формулу $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_v$. Так как в случае реального газа $U = U(T, V)$, то

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \left(C_v dT + \frac{a}{V^2} dV \right) , \quad (3.33)$$

откуда

$$U = \int C_v dT - \frac{a}{V} . \quad (3.34)$$

Во многих случаях C_v слабо зависит от температуры, поэтому ее можно вынести из-под знака интеграла:

$$U = C_v T - \frac{a}{V} + const . \quad (3.35)$$

Найдем теперь энтропию одного моля реального газа. Из формулы (3.23) следует, что

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

Таким образом, пользуясь формулой (3.26), получим:

$$dS = \frac{1}{T} C_v dT + \frac{1}{T} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] dV = \frac{1}{T} C_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \quad (3.36)$$

Но для реального газа $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$, тогда

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV. \quad (3.37)$$

Интегрируя это выражение, получим

$$S = C_v \ln T + R \ln(V-b) + C. \quad (3.38)$$

В качестве примера применения формулы (3.38) получим уравнение адиабаты для реального газа. Так как процесс адиабатический, то $S = const$, и тогда, используя формулу (3.38), имеем

$$C_v \ln T + R \ln(V-b) = const,$$

откуда

$$T(V-b)^{\frac{R}{C_v}} = const.$$

Но $R/C_v = \gamma - 1$, поэтому

$$T(V-b)^{\gamma-1} = const \quad (3.39)$$

является уравнением изоэнтропийного (адиабатического) процесса для реального газа.

3.5.3. Применение к случаю фотонного газа

Законы термодинамики применимы к любой физической системе, причем не только к системам, состоящим из частиц,

т.е. к веществу, но также и к электромагнитному полю. Как вытекает из повседневного опыта, в любой системе, кроме вещества, существует еще и излучение, т.е. переменное электромагнитное поле. При термодинамическом равновесии это излучение называется равновесным излучением. К нему также применимы законы термодинамики.

Не конкретизируя тип структурного элемента (атом, молекула, фотон), вычислим давление идеального газа (напомним, что это газ, в котором можно пренебречь размерами частиц и взаимодействием между ними) с концентрацией n и находящегося в ящике с объемом V .

Предположим, что каждая частица обладает импульсом p . Будем считать, что за удары частиц о стенку ответственна x – составляющая импульса (т.е. стенка перпендикулярна к оси x), а удвоенная x – составляющая импульса – это импульс, полученный стенкой после каждого удара. Для вычисления числа столкновений об стенку с площадью S и за время Δt , нужно концентрацию частиц n умножить на объем $V = Sv_x \Delta t$, где v_x – проекция скорости частиц на ось x . Тогда для давления получим:

$$p = \frac{F}{S} = \frac{\Delta p}{\Delta t S} = \frac{nV \Delta p_0}{\Delta t S} = \frac{2p_x n S v_x \Delta t}{\Delta t S} = 2np_x v_x, \quad (3.40)$$

где Δp – общее изменение импульса, Δp_0 – изменение импульса одной частицы, p_x – проекция импульса частиц на ось x . После усреднения мы получим произведение n на среднее значение $p_x v_x$, а после учета двух других измерений, мы найдем

$$pV = N \frac{\langle \mathbf{p}\mathbf{v} \rangle}{3}. \quad (3.41)$$

В случае одноатомного идеального газа $\langle \mathbf{p}\mathbf{v} \rangle = \langle mv^2 \rangle = 2\langle \varepsilon_k \rangle$, где $\langle \varepsilon_k \rangle$ – средняя кинетическая энергия атома. Тогда учитывая, что $N\langle \varepsilon_k \rangle = U$, где U – внутренняя энергия идеального га-

за, получим

$$PV = \frac{2}{3}U. \quad (3.42)$$

Сделаем небольшое обобщение: запишем вместо $PV = 2U/3$

$$PV = (\gamma - 1)U. \quad (3.43)$$

Энергия U умножается на $(\gamma - 1)$ для удобства, потому что в случае фотонного газа множитель перед U равен не $2/3$, а другому числу. Тогда в случае одноатомного газа, такого, как, например, гелий, $\gamma = 5/3$, потому что $5/3 - 1 = 2/3$.

Выше было сказано, что совершаемая при сжатии газа работа равна $-PdV$. Сжатие, при котором тепло не поглощается и не выделяется, является адиабатическим. При этом сжатии вся затраченная работа уходит на изменение внутренней энергии и, значит, $PdV = -dU$. Но поскольку $U = PV/(\gamma - 1)$, то можно записать

$$dU = \frac{PdV + VdP}{\gamma - 1}.$$

Итак, $-PdV = (PdV + VdP)/(\gamma - 1)$ или, сделав приведение подобных членов, получаем $\gamma PdV = -VdP$, или

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0.$$

Если принять, что γ постоянна, а это так в случае одноатомных газов, то уравнение интегрируется и получается $\gamma \ln V + \ln P = C$, где C — постоянная интегрирования. Переходя к степеням, мы получаем уже полученное нами в гл.2 уравнение Пуассона:

$$PV^\gamma = C \text{ (постоянная)}. \quad (3.44)$$

Иначе говоря, если выполнены условия адиабатичности (т.е. потери энергии исключены и газ при сжатии нагревается), то в случае одноатомного газа произведение давления на объем в степени $5/3$ – есть величина постоянная. Этот результат мы получили чисто теоретически, но опыт показывает, что и в действительности все происходит именно так.

Теперь возьмем ящик, нагретый до высокой температуры, внутри которого имеется огромное число фотонов. Предположим, что каждый фотон обладает импульсом p . Тогда для фотонного газа будет справедливо соотношение (3.41)

Чему равно pV для фотонов? Импульс и скорость направлены одинаково, а скорость равна скорости света, поэтому интересующее нас произведение – это импульс фотона, умноженный на скорость света. Произведение импульса фотона на скорость света – это энергия фотона: $E = pc$. Мы имеем дело с энергией каждого фотона и должны умножить среднюю энергию фотона на число фотонов. Получается одна треть внутренней энергии

$$pV = \frac{U}{3} \quad (\text{в случае фотонного газа}). \quad (3.45)$$

Таким образом, в отличие от одноатомного газа, в случае фотонного газа перед величиной внутренней энергии стоит множитель не $2/3$ а $1/3$. Это обусловлено тем, что для атомарного газа средняя энергия атома равняется $\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{1}{2} p v$, а для фотонного газа энергия одного фотона равняется $\langle \varepsilon \rangle = pc$ без половины.

Следовательно, для фотонов множитель $(\gamma - 1)$ в (3.43) равен $1/3$, т.е. $\gamma = 4/3$, и значит, излучение в ящике подчиняется закону (аналог уравнения Пуассона для фотонного газа)

$$pV^{4/3} = C. \quad (3.46)$$

Далее, если подставить $U = 3PV$ в основное уравнение (3.23)

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

то обнаружится, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 3P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (3.47)$$

Поскольку объем ящика не изменяется, можно заменить $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ на $\frac{dP}{dT}$ и получить обыкновенное дифференциальное уравнение. Оно легко интегрируется, и получается $\ln P = 4 \ln T + \text{const}$, или

$$P = \text{const} \cdot T^4. \quad (3.48)$$

Давление излучения пропорционально четвертой степени температуры, поэтому, заключенная в излучении плотность энергии $\frac{U}{V} = \frac{P}{3}$, тоже меняется пропорционально T^4 . Обычно пишут так:

$$\frac{U}{V} = \frac{4\sigma}{c} T^4, \quad (3.49)$$

где c — скорость света, а σ — постоянная. Последнее выражение называется законом Стефана — Больцмана. Термодинамика сама по себе не определяет постоянную σ . Это наглядный пример и ее "могущества", и ее "бессилия". Установить, что U/V пропорционально T^4 , это уже большое достижение, но определить, чему именно равно значение U/V , при той или иной температуре, можно только в рамках общей теории статистической физики, где получается $\sigma = k_B^4 \pi^2 / 60 \hbar^3 c^2 = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/м}^2\text{град}^4$.

3.5.4. Диэлектрик во внешнем постоянном однородном электрическом поле

Запишем сначала выражение первого начала термодинамики для единицы объема непроводящего диэлектрика, помещенного во внешнее постоянное однородное электрическое поле (например, между пластинками конденсатора), предполагая для простоты векторы \vec{E} и \vec{D} параллельными в каждой точке, а удельный объем – постоянным.

Элементарная электрическая работа для единицы объема диэлектрика равна $-(E/4\pi)dD$. Пренебрегая, по условию, работой расширения (сжатия) $p dV$, запишем первое начало в виде

$$\delta Q = dU_{\text{полн}} - \frac{E}{4\pi} dD, \quad (3.50)$$

где δQ – элементарное количество подводимого тепла, $U_{\text{полн}}$ – плотность внутренней энергии системы (включая энергию электрического поля). Введем электрическую поляризацию \vec{P} по формуле $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$ и выделим из $U_{\text{полн}}$ энергию электрического поля в вакууме $E^2/8\pi$, положив $U_{\text{полн}} = U + E^2/8\pi$. Тогда получим

$$\delta Q = dU - EdP. \quad (3.51)$$

Предполагая электрическую поляризацию \vec{P} известной из опыта как функцию поля \vec{E} и температуры T , и пренебрегая изменением удельного объема, получим выражение для плотности энергии $U(E, T)$.

Согласно второму началу термодинамики для обратимого процесса $\delta Q = TdS$, где S энтропия рассматриваемой единицы объема диэлектрика. Воспользовавшись формулой $\delta Q = dU - EdP$, получим

$$TdS = dU - EdP. \quad (3.52)$$

Решая это уравнение относительно dS , считая независимыми переменные E и T , и пользуясь условием существования полного дифференциала dS , получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial E}\right)_T = E\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E, \quad (3.53)$$

откуда

$$U(E, T) = \int_0^E \left\{ E \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E \right\} dE + U(0, T), \quad (3.54)$$

где $U(0, T)$ энергия диэлектрика в отсутствие электрического поля. Применяя эту формулу к частному случаю, когда

$$P = \frac{\varepsilon(T) - 1}{4\pi} E, \quad (3.55)$$

(ε диэлектрическая проницаемость), получим

$$U_{\text{полн}} = U + \frac{E^2}{8\pi} = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} \left(1 + \frac{T}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) + U(0, T). \quad (3.56)$$

Если $\varepsilon - 1 = \text{const}/T$, что приближенно правильно для дипольного газа, то

$$U_{\text{полн}} = \frac{E^2}{8\pi} + U(0, T) \quad \text{или} \quad U = U(0, T), \quad (3.57)$$

т.е. плотность внутренней энергии в веществе диэлектрика U не зависит от поля.

3.5.5. Парамагнетик во внешнем постоянном однородном магнитном поле

С помощью формул магнитостатики легко показать путем точно такого же рассуждения, как и в случае диэлектрика,

что первое начало термодинамики для магнетика, помещенного во внешнее однородное магнитное поле H , имеет вид

$$dQ = dU - HdM. \quad (3.58)$$

Здесь уравнение относится ко всему магетику (что допустимо, если поле H практически однородно), M проекция полного магнитного момента тела на направление поля H , U – внутренняя энергия магнетика (без энергии поля в вакууме). Покажем, что если U не зависит от поля H , т.е. $U = U(T)$ (что справедливо для парамагнитных газов), то

$$M = f(H/T). \quad (3.59)$$

Для этого перепишем основное уравнение термодинамики $TdS = dU - HdM$ в переменных (H, T) и воспользуемся условием существования полного дифференциала энтропии, т.е. dS . Получим

$$T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H + H \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = 0, \quad (3.60)$$

откуда непосредственно следует, что $M = f(H/T)$. Вид функции f не может быть определен из уравнений термодинамики. Если магнитная восприимчивость χ не зависит от поля H (при данной температуре), то из полученного результата сразу вытекает закон Кюри: $M = \text{const } H/T$, хорошо выполняющийся для парамагнитных газов. Действительно, в этом случае $M = \chi H$, т.е. $\chi H = f(H/T)$. Левая часть этого равенства есть линейная функция от H . Следовательно, и правая должна быть таковой, а это возможно только тогда, когда $f(H/T) = \text{const } H/T$, откуда и следует закон Кюри.

§3.6. Закон возрастания энтропии

3.6.1. Закон возрастания энтропии

Наиболее важной особенностью энтропии является ее поведение при необратимых процессах. Это тем более важно, что, как уже указывалось, понятие об обратимом процессе является идеализацией. Ведь при обратимом процессе система на любой его стадии должна находиться в состоянии термодинамического равновесия. Для установления равновесия требуется время, и поэтому процесс, чтобы быть полностью обратимым, должен протекать бесконечно медленно, что, конечно, никогда не имеет места.

Как показывают и опыт и теория, для необратимых процессов в замкнутых системах энтропия всегда возрастает, и это свойство также присуще энтропии, как энергии свойственно сохраняться при любых процессах в замкнутых системах.

Именно потому, что энергия сохраняется в замкнутой системе, она (энергия) не может служить функцией, показывающей в каком направлении идут процессы в такой системе; ведь при любом изменении состояния энергия в начале и в конце процесса одна и та же, и поэтому она не дает возможности отличить друг от друга начальное и конечное состояния. Энтропия же в естественно идущих процессах всегда возрастает, что позволяет судить, какое направление процесса возможно и какое нет, или какое состояние является начальным и какое — конечным.

Если, например, мы смешиваем две массы воды с разными температурами, то нетрудно убедиться, что сумма энтропий обеих масс до смешения меньше энтропии смеси, имеющей промежуточную температуру. Ясно, что процесс смешивания может протекать самостоятельно, но обратный процесс самостоятельного разделения смешанных масс невозможен, так как он сопровождался бы уменьшением энтропии.

Рост энтропии в любом процессе не продолжается беско-

нечно, а лишь до достижения определенного максимального значения, характерного для данной системы. Это максимальное значение энтропии соответствует состоянию равновесия и после того, как оно достигнуто, какие бы то ни были изменения состояния без внешнего воздействия прекращаются.

Таким образом, энтропия замкнутой системы, как функция состояния, существенно отличается от энергии. В то время как энергия не может быть ни создана, ни уничтожена, энтропия может "создаваться" и она постоянно "создается" во всяком процессе перехода к равновесию. Но, однажды созданная, она уже не может быть уничтожена: обратный процесс с уменьшением энтропии не может протекать.

Этот закон возрастания энтропии при необратимых процессах составляет содержание второго начала термодинамики.

Приведем некоторые примеры, иллюстрирующие этот закон.

3.6.2. Увеличение энтропии при теплопередаче

Если привести в соприкосновение два тела A и B , температуры которых равны, соответственно, T_1 и T_2 , то теплота будет переходить от более нагретого тела к менее нагретому, в результате чего температуры обоих тел выравниваются.

Пусть $T_1 > T_2$. Вычислим изменение энтропии, которым сопровождается этот необратимый процесс.

Состояние тела A изменяется при этом за счет потери им некоторого количества теплоты $-\delta Q$; соответственно, тело B изменяет свое состояние за счет получения такого же количества теплоты δQ .

Для простейшего случая, когда, например, горячая вода отдает теплоту такой же массе холодной воды и температуры их выравниваются, покажем, что энтропия системы увеличивается.

Ясно, что температура смеси будет

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2},$$

а изменение энтропии

$$\Delta S = \int_{T_1}^T \frac{\delta Q}{T} + \int_T^{T_2} \frac{\delta Q}{T},$$

где $\delta Q = cmdT$, c – удельная теплоемкость воды ($c = \text{const}$ относительно T). Следовательно,

$$\Delta S = cm \ln \frac{T}{T_1} + cm \ln \frac{T}{T_2} = cm \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 0$$

так как $(T_1 + T_2)^2 > 4T_1 T_2$.

3.6.3. Увеличение энтропии при расширении идеального газа в пустоту

Мы уже отмечали, что процесс расширения газа в пустоту полностью необратимый процесс. Покажем теперь, что этот процесс сопровождается возрастанием энтропии. Как известно, расширение идеального газа в пустоту происходит изотермически, потому что внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема. Этот процесс, следовательно, представляет собой переход газа из одного равновесного состояния I , при котором объем газа равен V_1 , в другое равновесное же состояние II , при котором объем возрос до значения V_2 (хотя все промежуточные состояния неравновесные).

Как было указано, для определения разности энтропий ΔS в этих двух состояниях необходимо вычислить интеграл $\Delta S = \int_I^{II} \frac{\delta Q}{T}$ для какого-нибудь обратимого процесса (в данном случае обратимого изотермического процесса).

Таким процессом может, например, служить процесс об-

ратимого изотермического расширения газа, для которого мы ранее вычислили изменение энтропии ΔS

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.62)$$

Так как $V_2 > V_1$, то $\Delta S > 0$, т.е. энтропия при расширении газа в пустоту возрастает.

3.6.4. Увеличение энтропии при взаимной диффузии газов

В качестве заключительного примера покажем, что при смешивании двух газов энтропия смеси возрастает. Пусть, сначала имеется αn молей газа сорта 1 (например, гелия), занимающего объем αV при температуре T_0 и давлении $P_0 = \alpha n R T_0 / \alpha V$ с одной стороны перегородки, и $(1-\alpha)n$ молей газа сорта 2 (например, азота), занимающего объем $(1-\alpha)V$ с другой стороны перегородки и находящегося в равновесии при том же давлении и той же температуре. Теперь мы уберем перегородку и позволим газам произвольно смешиваться. По нашим прежним утверждениям энтропия должна возрасти, так как смешивание представляет собой необратимый процесс в изолированной системе. Полная внутренняя энергия U единой системы, в конце концов, имеет ту же величину, что и сумма внутренних энергий двух исходных частей. Изменение же системы сведется к тому, что газ сорта 1 расширит свой объем от αV до V , а газ сорта 2 — от $(1-\alpha)V$ до V .

Утверждать, что газ идеален, значит предполагать, что всякая молекула газа ведет себя в среднем так, как будто других молекул не существует. Разумеется, молекулы соударяются друг с другом, но такие столкновения случаются редко, а единственным видом энергии, которой обладают молекулы между столкновениями, является кинетическая энергия их поступательного движения, вращения, колебания и т.д. Если дело

обстоит так, то в смеси оба газа должны вести себя таким образом, как если бы другого газа не существовало: у каждого будет своя собственная энергия, свое собственное парциальное давление и своя собственная энтропия, не меняющаяся из-за присутствия других газов. Конечно, в реальных газах, присутствие одного газа в смеси несколько скажется на другом газе, но для таких газов, как гелий и азот, находящихся при комнатных температурах, этот эффект будет мал.

Однако для смеси идеальных газов энтропия смеси будет равна сумме отдельных энтропий. Внутренние энергии газов при смешивании не изменяются; следовательно, чтобы узнать, как изменятся отдельные энтропии при расширении объема, нужно воспользоваться формулой из предыдущего пункта (3.62) для изменения энтропии одного моля газа при изотермическом расширении газа. В данном случае для одного сорта газа оно примет вид

$$\Delta S_1 = \alpha nR \ln \frac{V}{\alpha V} = \alpha nR \ln \frac{1}{\alpha},$$

а общий прирост энтропии для обоих газов после смешивания, называемый энтропией смешивания, равен

$$\Delta S = nR \left(\alpha \ln \frac{1}{\alpha} + (1-\alpha) \ln \frac{1}{1-\alpha} \right). \quad (3.63)$$

Для значений $0 < \alpha < 1$ выражения (3.63) есть положительная величина. Этот прирост достигает наибольшей величины, когда смешиваются равные количества двух газов ($\alpha = 1/2$). Отметим, что для идеальных газов значения P и T в конечном состоянии те же, что и в исходном состоянии; но для реальных газов P и T несколько изменяются.

Возрастания энтропии следует ожидать, когда смешиваются два разных газа. Но что же будет, если взять два одинаковых газа? Изменится ли энтропия газа после того, как мы убе-

рем перегородку, делящую объем на две части? Когда перегородка остается на месте, молекула газа по одну сторону от нее более стеснена в своем перемещении, чем без перегородки, но макроскопически эта разница неотличима. Уменьшится ли энтропия опять, если перегородку поставить на место? Мы должны отложить решение этого парадокса (называемого парадоксом Гиббса) до ознакомления со статистической механикой. Там более строго будет доказано, что смешивание двух порций одного и того же газа не изменяет энтропию. Качественно это можно понимать следующим образом: если молекулы по обе стороны перегородки одинаковы, то после удаления перегородки действительно не должно наблюдаться никакого увеличения беспорядка (позже мы узнаем, что энтропия является мерой беспорядка системы). Никогда нельзя сказать (вопрос об этом лишен смысла), с какой стороны перегородки приходит данная молекула, так что нельзя сказать, что две совокупности идентичных молекул “смешались” после удаления перегородки.

§3.7. Доказательство теоремы в общем случае

Можно вообще показать, что любые необратимые процессы в замкнутой системе сопровождаются возрастанием энтропии.

Пусть, некоторая система самостоятельно, т.е. необратимым путем, переходит из состояния A в состояние B . Вернем теперь нашу систему в начальное состояние A обратимым процессом (с помощью источников теплоты и работы). Вместе взятые оба процесса образуют круговой процесс, причем процесс необратимый, так как часть его необратима. Для необратимого же процесса

$$\int \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (3.64)$$

Если представить этот интеграл как сумму двух интегралов, соответствующих двум стадиям кругового процесса, то мы получим:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (3.65)$$

Первый из этих интегралов равен нулю, так как система замкнутая и теплота не поглощалась и не выделялась системой. Второй же интеграл, поскольку он относится к обратимому процессу, равен:

$$\int_B^A \frac{\delta Q}{T} = S_A - S_B = \Delta S, \quad (3.66)$$

следовательно,

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + S_A - S_B < 0,$$

и

$$S_A - S_B < 0,$$

или

$$S_A < S_B, \quad (3.67)$$

т.е. энтропия при необратимом переходе из одного состояния в другое возрастает. Это справедливо для любых процессов и является общим законом природы – вторым началом термодинамики: *необратимые процессы в замкнутой системе всегда сопровождаются возрастанием энтропии.*

Прежде всего рассмотрим одно вспомогательное утверждение (неравенство Клаузиуса). Пусть, некоторая система совершает циклический процесс C , обмениваясь теплом с рядом резервуаров, имеющих температуры T_1, T_2, \dots, T_n . Будем считать соответствующие количества теплоты Q_1, Q_2, \dots, Q_n , которыми

обменивается система с резервуарами — алгебраическими величинами, причем условимся считать поглощаемое системой количество теплоты положительной величиной, а отдаваемое — отрицательной величинами. Тогда можно показать, что имеет место следующее соотношение:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} \leq 0. \quad (3.68)$$

Знак равенства в (3.68) относится к случаю, когда процесс C (также) обратим.

Заметим, что произвольный циклический процесс может быть составлен из циклов Карно. Если температура изменяется непрерывно, то можем представить, что процесс осуществляется при помощи непрерывного ряда тепловых резервуаров, причем из каждого резервуара система поглощает бесконечно малые количества тепла δQ . Тогда соотношение (3.68) принимает вид

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (3.69)$$

причем знак равенства относится к обратимым процессам. Это неравенство называется неравенством Клаузиуса.

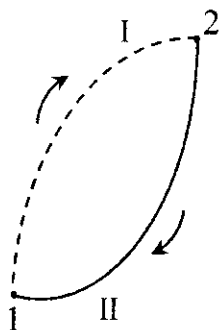


Рис. 3.3.

Допустим, что система переходит из равновесного состояния I в равновесное состояние 2 (рис. 3.3), но процесс перехода I является необратимым (на рисунке он изображен пунктирной линией). Вернем систему из состояния 2 в исходное состояние I квазистатически по какому-либо пути II . На основании неравенства Клаузиуса можно написать

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_I \frac{\delta Q}{T} + \int_{II} \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Так как процесс II — квазистатический, то

$$\int_{II} \frac{\delta Q}{T} = S(1) - S(2).$$

Поэтому неравенство Клаузиуса принимает вид

$$S(2) - S(1) \geq \int_I \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.70)$$

Здесь под T следует понимать температуру окружающей среды, при которой она отдает системе тепло δQ .

Если система адиабатически изолирована, то $\delta Q = 0$, и интеграл в (3.70) обращается в нуль. Тогда

$$S(1) \geq S(2). \quad (3.71)$$

Таким образом, *энтропия адиабатически изолированной системы не может убывать; она либо возрастает, либо остается постоянной.*

Это закон возрастания энтропии. Если $S(2) \geq S(1)$, то переход адиабатически изолированной системы из состояния 2 в состояние 1 невозможен, так как он сопровождался бы убыванием энтропии. Наоборот, адиабатический переход системы из состояния с меньшей энтропией 1 в состояние с большей энтропией 2 не противоречит постулату второго начала термодинамики и в этом смысле является возможным. Второе нача-

ло термодинамики, таким образом, позволяет судить о *направлении процессов*, которые могут происходить в природе.

§3.8. Статистическая интерпретация энтропии

Согласно феноменологической термодинамике, все процессы в замкнутой системе происходят в направлении возрастания энтропии. В конце концов, система переходит в равновесное состояние, в котором энтропия достигает максимума, и все процессы в системе прекращаются. Этот вывод, если его

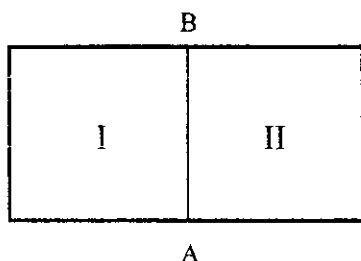


Рис. 3.4.

понимать буквально, находится в противоречии с основными представлениями молекулярно-кинетической теории. Рассмотрим, например, закрытый сосуд, разделенный перегородкой AB на две одинаковые части I и II (рис. 3.4). Пусть, сначала в части сосуда I находится N молекул идеального газа, а в части II — ни одной. В момент времени $t = 0$ мгновенно удалим перегородку AB . Газ начнет расширяться. Молекулы из части I будут переходить в часть II. Спустя некоторое время возникнет и обратный поток молекул из части II в часть I, после чего начнется и будет продолжаться обмен молекулами между обеими частями. Когда числа молекул N_1 и N_2 в обеих частях сосуда, а также их потоки туда и обратно выровняются, наступит состояние равновесия. Но это будет динамическое, а не статическое

кое равновесие. В состоянии динамического равновесия равенство $N_1 = N_2 = N/2$ почти никогда не соблюдается. Равенство относится не к мгновенным значениям N_1 и N_2 а к их *средним значениям* за длительный промежуток времени: $\bar{N}_1 = \bar{N}_2 = N/2$. *Самопроизвольные отклонения чисел N_1 и N_2 , а также любых других физических величин от их средних значений, обусловленные тепловым движением, называются флуктуациями.* В нашем примере принципиально возможна и такая флуктуация, когда все молекулы газа, первоначально распределенные по всему сосуду, самопроизвольно собираются в одной из равных частей I или II. Чтобы убедиться в этом, предположим, что молекулы газа являются материальными точками, а стенки сосуда абсолютно гладкими. Если в некоторый момент времени t изменить на противоположные скорости всех молекул, то молекулы начнут двигаться в противоположных направлениях, проходя в точности через те же положения, через которые они проходили ранее. Отсюда следует, что если в момент времени $t = 0$ все молекулы находились в части сосуда I, то они снова соберутся в той же части в момент $2t$. Почему же такие процессы никогда не наблюдаются? Ответ, даваемый молекулярно-кинетической теорией, состоит в том, что они, хотя и принципиально возможны, но при колоссальности числа молекул N крайне маловероятны.

Рассчитаем вероятность таких процессов. Пусть, в сосуде находится всего одна молекула. Тогда, если нет внешних силовых полей, молекула с равной вероятностью может попасть либо в часть I, либо в часть II. Вероятности попадания ее в эти одинаковые части $P_I = P_{II} = 1/2$. Введем в сосуд вторую молекулу. Так как молекулы идеального газа не взаимодействуют между собой, то их попадания в ту или иную часть сосуда будут независимыми событиями. Вероятность того, что обе они окажутся в части I, найдется по теореме умножения вероятностей и будет равна $P_I = 1/2 \cdot 1/2 = 1/4$. Если в сосуде N

молекул, то, рассуждая аналогично, найдем, что вероятность их попадания в часть I будет $P_I = (1/2)^N$. При $N = 10$ получаем $P_I = (1/2)^{10} \approx 0.001$. Если в течение длительного (в пределе бесконечно длительного) времени фотографировать распределение молекул в сосуде через равные промежутки времени, то на каждые 1000 кадров в среднем придется приблизительно один кадр, на котором будут зафиксированы все 10 молекул только в части сосуда I. То же можно сказать и о части II. По теореме сложения вероятностей получится в среднем 2 кадра на каждую тысячу с молекулами, сосредоточенными либо в части I, либо в части II (безразлично какой). Все это не только принципиально возможно, но и фактически доступно наблюдению. Однако, при $N = 100$ мы получаем $P_I = (1/2)^{100}$, и практически нет никаких шансов наблюдать соответствующую флуктуацию. При $N = 10^{20}$ для вероятности P , получается чудовищно малая величина $P_I = (1/2)^{10^{20}}$. С такого рода вероятностями и соответствующими им событиями можно совершенно не считаться.

Обобщим наш расчет, так как это обобщение понадобится нам уже в этом параграфе. Пусть V_0 – объем всего сосуда, а V – объем какой-либо его части. Вероятность того, что какая-либо молекула попадет в объем V , равна V/V_0 , а вероятность того, что в объеме V окажутся все N молекулы идеального газа, представится выражением

$$P = \left(\frac{V}{V_0} \right)^N. \quad (3.72)$$

Относительно большие флуктуации встречаются только в системах с малым числом частиц. Если число частиц в замкнутой системе очень велико, то подавляющее время она проводит в состоянии, в котором все величины лишь незначительно отличаются от их средних значений. В системах с очень большим числом частиц относительно большие флуктуации фактически не встречаются. Все флуктуации малы.

Феноменологическая термодинамика не принимает их во внимание. Таким образом, можно сказать, что выводы термодинамики верны, если пренебречь флуктуациями. Вблизи состояний равновесия флуктуации в ту и в другую сторону равновероятны. Но если создать искусственно неравновесное состояние, то в подавляющем большинстве случаев система самопроизвольно будет переходить в состояние с большей вероятностью. С другой стороны, согласно феноменологической термодинамике, все самопроизвольные процессы в замкнутых системах сопровождаются возрастанием энтропии. Поэтому можно ожидать, что между энтропией системы S в каждом состоянии и вероятностью P того же состояния должна существовать *однозначная связь*. Такая гипотеза, введенная Больцманом, оправдалась и оказалась весьма плодотворной. Наша задача состоит теперь в том, чтобы установить эту связь.

На первый взгляд кажется, что такая задача неразрешима и даже не имеет смысла, пока не установлено в общем виде, как определять вероятность произвольного состояния любой термодинамической системы. В действительности для решения задачи достаточно знать самые общие свойства, которыми должна обладать вероятность P при любом способе ее определения. Надо только усилить гипотезу о связи между энтропией и вероятностью требованием, чтобы эта связь была *универсальной*, т.е. выражалась формулой $S = f(P)$, где функция $f(P)$ — *одна и та же* для всех тел, в каких бы состояниях они ни находились.

Для нахождения вида функции $f(P)$ рассмотрим две независимые подсистемы в состояниях с вероятностями P_1 и P_2 . Их энтропии в этих состояниях будут $S_1 = f(P_1)$ и $S_2 = f(P_2)$. Объединим обе подсистемы в одну систему и обозначим вероятность ее состояния через P_{12} , а энтропию — через S_{12} . Поскольку подсистемы независимы, $P_{12} = P_1 P_2$, а потому $S_{12} = f(P_{12}) = f(P_1 \cdot P_2)$. С другой стороны, термодинамика требует, чтобы энтропия сложной системы была равна сумме энтро-

пий составляющих ее независимых подсистем. Следовательно, должно быть

$$f(P_1 \cdot P_2) = f(P_1) + f(P_2), \quad (3.73)$$

каковы бы ни были значения вероятностей P_1 и P_2 .

Продифференцируем левую часть уравнения (3.73) по P_1 , рассматривая f как функцию $P = P_{12}$, являющуюся, в свою очередь, функцией P_1 и P_2 :

$$\frac{\partial f}{\partial P_1} = \frac{df}{dP} \left(\frac{\partial P}{\partial P_1} \right)_{P_2} = P_2 \frac{df}{dP}. \quad (3.74)$$

Дифференцируя (3.74) таким же образом, как и в первый раз, но по P_2 , получаем

$$\frac{\partial^2 f}{\partial P_1 \partial P_2} = \frac{df}{dP} + P_2 \frac{d^2 f}{dP^2} \left(\frac{\partial P}{\partial P_2} \right)_{P_1} = \frac{df}{dP} + P_1 P_2 \frac{d^2 f}{dP^2}.$$

Аналогично для правой части уравнения (3.73) получим

$$\frac{\partial^2 (f(P_1) + f(P_2))}{\partial P_1 \partial P_2} = 0.$$

Следовательно, получается, что

$$\frac{df}{dP} + P_1 P_2 \frac{d^2 f}{dP^2} = 0.$$

Введем новую переменную $y = \frac{df}{dP}$, тогда

$$\frac{df}{dP} + P \frac{d^2 f}{dP^2} = y + P \frac{dy}{dP} = 0,$$

или

$$\frac{dy}{y} = -\frac{dP}{P}. \quad (3.75)$$

Интегрируя это последнее уравнение, получим:

$$\ln y = -\ln P + \ln k,$$

$$\frac{df}{dP} = \frac{k}{P},$$

откуда

$$f = k \ln P + C. \quad (3.76)$$

Постоянная интегрирования C должна равняться нулю. Действительно, подстановка найденного решения в исходное уравнение (3.73) приводит к соотношению

$$k \ln(P_1 P_2) + C = (k \ln P_1 + C) + (k \ln P_2 + C),$$

откуда $C = 0$. Итак,

$$S = k \ln P. \quad (3.77)$$

Остается определить численное значение постоянной k . Для этого достаточно найти независимым способом, а затем сравнить две величины: разность энтропии какой-либо системы в двух произвольных состояниях и логарифм отношения ее вероятностей в тех же состояниях. Проще всего воспользоваться идеальным газом. Пусть V_1 и V_2 — объемы моля газа в начальном и конечном состояниях, температуры которых одинаковы и те же. Отношение вероятностей найдется по формуле $P = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{N_A}$, если в ней положить сначала $V = V_1$, а затем $V = V_2$. Таким путем находим

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{P_2}{P_1} = k N_A \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Для той же величины из термодинамической формулы (3.29)

$$S = C_v \ln T + R \ln V + C$$

Получаем:

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.78)$$

Сравнение обоих выражений дает

$$k = \frac{R}{N_A}, \quad (3.79)$$

т.е. k — есть постоянная Больцмана. Фундаментальное соотношение (3.77) между энтропией и вероятностью было установлено Больцманом и называется *формулой Больцмана*, а приведенный вывод формулы (3.77) принадлежит Планку (1858–1947). Планком же была введена и фундаментальная постоянная k .

Приведем еще один метод нахождения вида функциональной зависимости $S = f(P)$, так называемый метод Ферми.

Рассмотрим систему, состоящую из двух частей, причем пусть, S_1 и S_2 — энтропии, а P_1 и P_2 — вероятности состояний этих частей. Имеем:

$$S_1 = f(P_1), \quad S_2 = f(P_2).$$

Но энтропия всей системы равна сумме энтропий ее частей $S = S_1 + S_2$, а вероятность всей системы равна произведению вероятностей $P = P_1 P_2$. Из этих уравнений получаем следующее:

$$f(P_1 P_2) = f(P_1) + f(P_2).$$

Функция f должна, таким образом, подчиняться функциональному уравнению

$$f(xy) = f(x) + f(y). \quad (3.80)$$

Эти свойства функции f дают нам возможность определить ее вид. Так как (3.80) верна для всех значений x и y , то можно взять $y = 1 + \varepsilon$, ε – бесконечно малая величина первого порядка. Тогда

$$f(x + \varepsilon x) = f(x) + f(1 + \varepsilon).$$

Разлагая обе части в ряд Тейлора по ε и пренебрегая всеми членами выше первого порядка, имеем:

$$f(x) + x\varepsilon f'(x) = f(x) + f(1) + \varepsilon f'(1).$$

Для $\varepsilon = 0$ находим $f(1) = 0$. Отсюда

$$xf'(x) = f'(1) = k,$$

где k представляет собой константу, или $f'(x) = k/x$.

Интегрируя, получаем

$$f(x) = k \ln x + const.$$

Вспоминая, что $S = f(P)$ имеем

$$S = k \ln P + const.$$

Мы можем принять константу интегрирования, равной нулю. Это допустимо, потому что энтропия определена с точностью до аддитивной постоянной.

Конечно, следует подчеркнуть, что эти рассуждения не доказывают уравнения Больцмана (3.77), так как мы не показали, что существует функциональная зависимость между S и P . Однако можно предполагать, что этот вывод делает существование функциональной зависимости правдоподобным.

§3.9. Несколько слов о третьем начале термодинамики

В 1906г. термодинамика обогатилась новым фундамен-

тальным законом, открытым Нернстом (1864-1941) эмпирическим путем. Этот закон получил название тепловой теоремы Нернста. Теорема Нернста не может быть логически выведена из остальных начал термодинамики, а потому ее часто называют третьим началом термодинамики. Приведем расширенную формулировку теоремы, принадлежащую в основном Планку.

Содержание теоремы Нернста сводится к двум утверждениям. Первое утверждение состоит в том, что при приближении к абсолютному нулю энтропия стремится к определенному конечному пределу. Поэтому имеет смысл говорить об энтропии тела при абсолютном нуле температур. Нетривиальность этого утверждения станет очевидной, если обратиться к термодинамическому определению энтропии

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T} . \quad (3.81)$$

Напомним, что интеграл берется по произвольному пути, квазистатически переводящему систему из начального (нулевого) состояния в конечное. В подынтегральном выражении температура T стоит в знаменателе. Поэтому не очевидно, будет интеграл сходиться или нет при $T \rightarrow 0$. Все зависит от поведения δQ вблизи абсолютного нуля. Первая часть теоремы Нернста как раз и состоит в утверждении, что интеграл сходится.

Вторая часть теоремы Нернста утверждает, что все процессы при абсолютном нуле температур, переводящие систему из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние, происходят без изменения энтропии. Из этого утверждения следует, что предел, к которому стремится интеграл (3.81) при $T \rightarrow 0$, не зависит от того, в каком конечном состоянии окажется система.

Объединяя обе части вместе, можно дать теореме Нернста следующую формулировку. При приближении к абсолютному нулю приращение энтропии $S - S_0$ стремится к вполне определенному конечному пределу, не зависящему от значений, которые принимают все параметры, характеризующие состояние системы (например, от объема, давления, агрегатного состояния и пр.).

Теорема Нернста относится только к термодинамически равновесным состояниям систем. К неравновесным и метастабильным состояниям она неприменима. Примером могут служить аморфные твердые тела, например, стекла, представляющие собой термодинамически неравновесные системы. Однако они переходят в термодинамически равновесное (кристаллическое) состояние крайне медленно — годами и даже в течение десятков и сотен лет. В этом смысле они и являются метастабильными. Когда говорят о неприменимости к ним теоремы Нернста, то имеют в виду, что эти тела находятся в термостате, охлажденном до абсолютного нуля, и пришли в температурное равновесие с ним. Строго говоря, к неравновесным, в частности, метастабильным состояниям понятие температуры неприменимо. При абсолютном нуле находится термостат, а не само тело. Если бы температура понималась только в термодинамическом смысле, то указание на неравновесность и метастабильность состояния при формулировке теоремы Нернста было бы излишним.

Если условиться энтропию всякой равновесной системы при абсолютном нуле температур считать равной нулю, то всякая неоднозначность в определении энтропии исчезнет. Энтропия, определенная таким образом, называется абсолютной энтропией. Теорема Нернста может быть, следовательно, сформулирована следующим образом: при приближении к абсолютному нулю абсолютная энтропия системы стремится также к

нулю, независимо от того, какие значения принимают при этом все параметры, характеризующие состояние системы. Следует, однако, подчеркнуть, что такой выбор постоянной в выражении для энтропии есть не более как произвольное соглашение. Энтропия по своей сущности всегда определена с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Фактическое содержание теоремы Нернста никак не связано с выбором этой постоянной, а целиком сводится к тем двум утверждениям, которые были сформулированы выше.

Заметим, что математически второе утверждение можно сформулировать следующим образом:

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S - S_0] = 0,$$

т.е. в области абсолютного нуля процессы происходят без изменения энтропии. Между тем, как известно, все процессы, идущие с теплопередачей, сопровождаются изменением энтропии.

Если же $S_0 = const$, это означает, что в рассматриваемых процессах отсутствует теплопередача. Следовательно, при $T = 0$ система не передает больше теплоты, т.е. она не остывает.

Сказанное позволяет сформулировать следующее положение:

Нельзя достигнуть абсолютного нуля отнятием от тела теплоты при помощи конечных действительных процессов.

Иначе говоря, нельзя создать машину, способную отнять всю теплоту от тела, то есть охладить его до абсолютного нуля. Таким образом, никакую систему невозможно охладить до абсолютного нуля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.М.Фихтенгольц, Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т.1, изд-во "Наука", М., 1970.
2. Г.М.Фихтенгольц, Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т.3, изд-во "Наука", М., 1970.
3. Н.М.Матвеев, Методы интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений, изд. 3-е, изд-во "Высшая школа" М., 1967.
4. Д.В.Сивухин, Общий курс физики: термодинамика и молекулярная физика. Т.2, изд-во "Наука", М., 1979.
5. И.К.Кикоин и А.К.Кикоин, Молекулярная физика, Гос. изд-во физ.-мат. лет., М., 1963.
6. И.В.Савельев, Курс общей физики: Механика, колебания и волны, молекулярная физика. Т.1, изд-во "Наука", М., 1970.
7. Р. Беккер, Теория теплоты, изд-во "Энергия", М., 1974.
8. Е.М.Гершензон, Н.Н.Малов, Курс общей физики. Молекулярная физика. М. Просвещение. 1982.
9. В.Ф.Леонова, Термодинамика, изд-во "Высшая школа", М., 1968.
10. М.А.Леонтович, Введение в термодинамику. Статистическая физика, изд-во "Наука", М., 1983.
11. Г.А.Лоренц, Лекции по термодинамике, ОГИЗ, М., 1941.
12. Ф.Морс, Теплофизика, изд-во "Наука", М., 1968.
13. В.Ф.Нодзрев, Курс термодинамики, изд-во "Высшая школа", М., 1961.
14. Д.Тер Хаар, Г.Вергеланд, Элементарная термодинамика, изд-во "Мир", М., 1968.
15. Р.Фейнман, Р.Лейтон, М.Сэндс, Фейнмановские лекции по физике. вып. 4. Кинетика. Теплота. Звук., изд-во "Мир", М., 1977.
16. Э.Ферми, Термодинамика, изд-во Харьковского университета, Харьков, 1969.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| Предисловие | 3 |
| ГЛАВА 1. Математические основы законов термодинамики | 5 |
| §1.1. Полный дифференциал | 5 |
| 1.1.1. Частные производные и частные дифференциалы | 5 |
| 1.1.2. Полное приращение функции | 7 |
| 1.1.3. Полный дифференциал | 7 |
| Пример | 10 |
| §1.2. Криволинейный интеграл | 14 |
| 1.2.1. Определение криволинейного интеграла первого рода .. | 14 |
| 1.2.2. Определеие криволинейных интегралов второго рода .. | 16 |
| 1.2.3. Связь между криволинейными интегралами обоих родов .. | 19 |
| 1.2.4. Примеры физических задач | 20 |
| §1.3. Условия независимости криволинейного интеграла от пути .. | 25 |
| 1.3.1. Постановка задачи | 25 |
| 1.3.2. Признак точного дифференциала | 27 |
| 1.3.3. Интегрирующий множитель | 28 |
| 1.3.4. Интегралы по замкнутому контуру | 30 |
| 1.3.5. Приложение к физическим задачам | 36 |
| ГЛАВА 2. Первый закон термодинамики | 41 |
| §2.1. Первый закон термодинамики | 41 |
| 2.1.1. Содержание первого закона | 41 |
| 2.1.2. Обобщение понятия работы | 43 |
| 2.1.3. Работа и внутренняя энергия | 47 |
| 2.1.4. Теплота и внутренняя энергия | 51 |
| §2.2. Теплоемкость | 55 |
| 2.2.1. Определение теплоемкости | 55 |
| 2.2.2. Примеры | 58 |

| | |
|--|-----|
| ГЛАВА 3. Второй закон термодинамики..... | 61 |
| §3.1. Формулировка второго начала термодинамики | 61 |
| §3.2. Обратимые и необратимые процессы..... | 64 |
| §3.3. Цикл Карно | 67 |
| §3.4. Энтропия | 71 |
| §3.5. Несколько простейших приложений | 74 |
| 3.5.1. Применение к случаю идеального газа | 75 |
| 3.5.2. Применение к случаю реального газа | 77 |
| 3.5.3. Применение к случаю фотонного газа | 78 |
| 3.5.4. Диелектрик во внешнем постоянном однородном электрическом поле | 83 |
| 3.5.5. Парамагнетик во внешнем постоянном однородном магнитном поле | 84 |
| §3.6. Закон возрастания энтропии | 86 |
| 3.6.1. Закон возрастания энтропии | 86 |
| 3.6.2. Увеличение энтропии при теплопередаче | 87 |
| 3.6.3. Увеличение энтропии при расширении идеального газа в пустоту | 88 |
| 3.6.4. Увеличение энтропии при взаимной диффузии газов | 89 |
| §3.7. Доказательство теоремы в общем случае | 91 |
| §3.8. Статистическая интерпретация энтропии | 95 |
| §3.9. Несколько слов о третьем начале термодинамики | 102 |
| Литература..... | 106 |

**Э.М. КАЗАРЯН, Л.С. ПЕТРОСЯН,
В.В. БАБУШКИН**

**ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ
в приложениях**

Редактор издательства – М.Э. Авакян
Компьютерная верстка – Р.А. Галстян

Адрес издательства Российско-Армянского
(Славянского) государственного университета:

0051 г.Ереван, ул. Овсепя Эмина, 123
тел./факс: (+374 10) 27-70-52 (внутр. 112)
e-mail: publish@rau.am

Заказ № 7

Подписано к печати 28.06.2007.

Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная №1.

Объем 6,8 п.л. Тираж 250 экз.

Отпечатано в типографии Издательского дома «Лусабац»

г. Ереван, ул. Пушкина, 46

тел.: (+37410) 53-96-47