

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

$$h = \eta \psi \left(t, \eta^{\frac{1}{\beta}} \right)$$

$$\psi \left(\lambda t, \lambda \eta^{\frac{1}{\beta}} \right) = \lambda^{\gamma} \psi \left(t, \eta^{\frac{1}{\beta}} \right)$$

А. В. Кузнецов

ТЕРМОДИНАМИКА

Учебник



Учебник
УрФУ

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА



А. В. Кузнецов

ТЕРМОДИНАМИКА

Учебник

Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве учебника для студентов вуза, обучающихся
по направлению подготовки 03.03.02 «Физика»,
по специальностям 03.05.01 «Астрономия»,
03.05.02 «Фундаментальная и прикладная физика»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2023

УДК 536(075.8)
ББК 22.317я73-1
К89

Серия «Учебник УрФУ» основана в 2017 году

Редакционная коллегия серии:
кандидат технических наук *Е. В. Вострецова*,
кандидат химических наук *Е. С. Буянова*,
И. Ю. Плотникова (ответственный секретарь серии)

Под общей редакцией *Е. А. Памятных*

Рецензенты:
кафедра электрооборудования и автоматизации технологических процессов
Уральского государственного аграрного университета
(заведующий кафедрой кандидат физико-математических наук, доцент *Т. Б. Попова*);
Э. З. Кучинский, доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией теоретической физики
Института электрофизики УрО РАН

Кузнецов, А. В.

К89 Термодинамика : учебник / А. В. Кузнецов ; под общей редакцией Е. А. Памятных ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2023. — 196 с. : ил. — Библиогр.: с. 195. — 40 экз. — ISBN 978-5-7996-3647-0. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3647-0

Издание представляет собой расширенное изложение лекций по термодинамике, читавшихся автором на протяжении ряда лет студентам четвертого курса физического факультета Уральского государственного университета (сегодня Уральского федерального университета). В первой части учебника рассказывается об основных положениях и методах термодинамики. В завершающих главах с помощью рассмотренных ранее принципов обсуждаются условия термодинамического равновесия и фазовые превращения. Термодинамика, как известно, обладает определенной всеохватностью, и знакомство с ней необходимо для последующей продуктивной работы любому выпускнику университета, независимо от его специализации. Автор надеется, что учебник позволит читателю проследить развитие идей термодинамики от формулировки законов сохранения энергии и роста энтропии, сопровождающего процессы в изолированных телах, до современной теории термодинамического подобия (скейлинга).

Учебник предназначен для студентов-физиков и инженеров-физиков.

УДК 536(075.8)
ББК 22.317я73-1

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
Введение. Предмет термодинамики.....	6
1. Основные положения термодинамики.....	8
1.1. Основные понятия термодинамики.....	8
1.2. Постулаты термодинамики.....	12
1.3. Критерий равновесности процесса.....	17
Вопросы и задания для самоконтроля.....	19
2. Первое начало термодинамики.....	21
2.1. Уравнение первого начала термодинамики.....	21
2.2. Работа. Теплота. Уравнения состояния.....	25
2.3. Теплоемкости и скрытые теплоты.....	36
2.4. Основные термодинамические процессы и их уравнения.....	39
2.5. Модули упругости и теплоемкости.....	46
2.6. Зависимость теплоты реакции от температуры.....	48
Вопросы и задания для самоконтроля.....	49
3. Второе начало термодинамики.....	51
3.1. Исходные формулировки второго начала.....	51
3.2. Независимость КПД тепловой машины от выбора рабочего тела.....	54
3.3. Равенство Клаузиуса. Энтропия.....	57
3.4. Основное уравнение равновесной термодинамики. Вычисление энтропии.....	61
3.5. Связь уравнений состояния.....	63
3.6. Второе начало термодинамики для неравновесных процессов.....	66
Вопросы и задания для самоконтроля.....	73
4. Метод термодинамических потенциалов.....	75
4.1. Термодинамические потенциалы.....	76
4.2. Химический потенциал.....	85
Вопросы и задания для самоконтроля.....	90

5. Условия термодинамического равновесия.....	91
5.1. Общие условия равновесия.....	91
5.2. Условия равновесия изолированной двухфазной однокомпонентной системы.....	96
5.3. Условия устойчивости термодинамического равновесия гомогенного тела.....	98
Вопросы и задания для самоконтроля.....	101
6. Фазовые переходы.....	102
6.1. Правило фаз Гиббса.....	103
6.2. Фазовые переходы первого рода.....	112
6.3. Принцип Ле Шателье — Брауна.....	118
6.4. Диаграмма агрегатных состояний химически чистого вещества.....	128
6.5. Теория Ван-дер-Ваальса.....	132
6.6. Построение изобары Максвелла. Задержка фазового превращения и метастабильные состояния.....	140
6.7. Переход между парамагнитным и ферромагнитным состояниями. Теория Вейсса.....	150
6.8. Уравнения Эренфеста для фазовых переходов второго рода.....	164
6.9. Теория Ландау фазовых переходов второго рода.....	167
6.10. Взаимосвязь критических показателей. Скейлинг.....	178
Вопросы и задания для самоконтроля.....	190
7. Третье начало термодинамики.....	192
Вопросы и задания для самоконтроля.....	194
Список рекомендуемой литературы.....	195

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый вниманию читателя учебник написан на основе курса лекций по термодинамике, читавшегося в течение многих лет на физическом факультете Уральского государственного университета (ныне это Департамент фундаментальной и прикладной физики УрФУ). В УрГУ традиционно имеющие один предмет курсы термодинамики и статистической физики преподавались отдельно. Обоснованием для такого разделения служит разный характер этих дисциплин — феноменологический термодинамики и модельный статистической физики. Термодинамика основывается на твердо установленных на опыте общих законах, так называемых началах, которым подчиняются любые процессы взаимодействия макроскопических тел, сопровождающиеся обменом энергией между участниками процесса. Эта всеохватность термодинамики делает ее важным разделом общего курса теоретической физики, так как знание термодинамики оказывается полезным при решении практически любой задачи макроскопической физики. Поэтому знакомство с термодинамикой поможет любому выпускнику университета в его будущей работе, вне зависимости от его специализации. Отметим отдельно, что для физика-теоретика важно знать об ограничениях, которые термодинамика накладывает на возможные следствия использования тех или иных микроскопических моделей макроскопических тел. Наконец, курс должен помочь студентам в изучении возможных специальных предметов: «Неравновесная термодинамика», «Фазовые переходы», «Флуктуации» и т. п.

Первые главы учебника посвящены основным понятиям и началам термодинамики. Затем рассматривается основной рабочий метод термодинамики — метод термодинамических потенциалов, с помощью которого в конце курса обсуждается всегда актуальная проблема фазовых переходов вещества. Автор надеется, что данный учебник позволит читателю познакомиться с развитием идей термодинамики от формулировки законов сохранения энергии и роста энтропии, сопровождающего процессы в изолированных телах, до современной теории термодинамического подобия (скейлинга).

Автор благодарен коллегам — Е. А. Памятных и особенно Ю. Д. Панову — за дискуссии, способствовавшие улучшению текста.

ВВЕДЕНИЕ. ПРЕДМЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ

Перейдем к обсуждению предмета термодинамики. Это, как уже говорилось, законы, согласно которым макроскопические тела обмениваются энергией. Слово «тело» здесь надо толковать расширительно, телом может быть и излучение, находящееся в определенном ограниченном объеме. Один из способов передачи энергии от одного тела к другому принято называть теплотой. Греческое слово θερμη и обозначает «тепло». Слово δυναμις значит «сила». Составленный из этих двух слов термин «термодинамика» был введен в употребление в 1851 г. Уильямом Томсоном (лордом Кельвином) и, очевидно, может быть истолкован как наука о силах, развиваемых теплом. Исторически термодинамика в большей степени возникла как теория тепловых машин, но уже в середине XIX в. предмет термодинамики стал гораздо обширнее теплотехники. Сегодня его можно определить следующим образом: физические свойства макроскопических тел, обусловленные микроскопическим строением материи. Впрочем, это скорее определение предмета статистической физики. Но часто говорят, что предмет у термодинамики и статистической физики один и тот же, однако эти два раздела теоретической физики различаются подходами к предмету, методами. Действительно, термодинамика является феноменологической теорией, тогда как статистическая физика — теория модельная, и модель заключается во взгляде на макроскопическое тело как собрание микрочастиц.

Термодинамика же «ничего не знает» про атомы и молекулы. Соответственно она использует в качестве основного математического аппарата теорию функций многих переменных и пфаффовых форм, тогда как статистическая физика — теорию вероятностей и приемы вычисления кратных сумм и интегралов. Эти различия и способствуют разделению курсов термодинамики и статистической физики, хотя данное разделение и не является необходимым.

В заключение предисловия отметим, что термодинамика представляет собой раздел физики, о настоящем содержании которого выпускник средней школы имеет, видимо, наиболее слабое представление. Действительно, он

знает законы Ньютона, а это и есть классическая механика во всей полноте, т. е. школьник знает о механике самое главное. То же самое можно сказать и о электродинамике, имея в виду, что школьник знаком с законами Кулона и Фарадея. А что такое для него термодинамика? Один закон (1-е начало), записанный в примитивной алгебраической форме, да простые газовые законы. И еще сведения о коэффициенте полезного действия идеальных тепловых машин. О энтропии, термодинамических потенциалах, их решающей роли в объяснении процессов в макроскопических телах, т. е. о главном в термодинамике, о ее роли в системе физических знаний, выпускник школы не знает.

Поэтому приведем несколько высказываний авторитетных физиков в качестве характеристики термодинамики:

«Дело в том, что статистическая физика и термодинамика всегда были наиболее трудными разделами для изучения студентами во всех странах. Основанная на фундаментальных законах природы, оснащенная изощренным математическим аппаратом, оперирующая абстрактными категориями и применениями к громадному числу разнообразных явлений природы эта наука требует особого мастерства от преподавателя, который как мастер, создающий изящную скульптуру из камня, должен отсечь все лишнее»¹;

«Прекрасно владея термодинамикой (редкое качество даже среди опытных физиков-теоретиков!), Илья Михайлович (Лифшиц. — А. К.) обладал тонким критицизмом, позволяющим контролировать жизнеспособность предлагаемых моделей и приближений до того, как они “обросли” практически недоступными для проверки вычислениями»²;

«Теория производит тем большее впечатление, чем проще ее предпосылки, чем разнообразнее предметы, которые она связывает, и чем шире область ее применения. Отсюда глубокое впечатление, которое произвела на меня классическая термодинамика. Это единственная теория общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута (к особому сведению принципиальных скептиков)»³;

«Многие законы механики и других разделов физики верны только в идеальных условиях, но в термодинамике все иначе: ее законам подчиняются любые природные явления! Поэтому, если кто-то из знатоков физики спросит вас, какой раздел этой науки вам более всего интересен, смело отвечайте: “Конечно, термодинамика!” И тогда вас сочтут настоящим физиком»⁴.

¹ Форт В. Предисловие // И. Ф. Щеголев. Элементы статистической механики, термодинамики и кинетики. Долгопрудный, 2008. С. 6.

² Каганов М. И., Лифшиц И. М. Квазичастицы. 2-е изд. М., 1989. С. 4.

³ Эйнштейн А. Творческая автобиография // Успехи физических наук. 1956. Т. 59. С. 71–105.

⁴ Харада Т. Термодинамика. М., 2015. С. 5.

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Основные понятия термодинамики

В каждом разделе физики изучаются характерные для него процессы, т. е. изменения во времени того, что принято называть состоянием изучаемого объекта. Поэтому одним из основных понятий термодинамики является понятие термодинамического состояния тела. Основные понятия обычно трудно определить. Математики часто и не пытаются это делать. И. Ф. Щеголев (правда, физик-экспериментатор) пишет: «Само понятие — “состояние” — является в физике первичным, и ему невозможно дать *словесного* определения»⁵. Наверное, это крайняя точка зрения. Попробуем дать соответствующее определение.

В классической механике мы можем задать состояние движения простейшего объекта — материальной точки — посредством, например, задания в какой-то момент времени ее координат x , y , z и компонент ее скорости (или импульса), отнесенных к выбранной декартовой системе отсчета. В термодинамике же и в опытах с макроскопическими телами измеряются значения физических величин, характеризующих тело и условия, в которых оно находится, а механическое движение тела обычно оставляется для рассмотрения механиками. Это могут быть теплопроводность, объем, электросопротивление, количество вещества, температура, коэффициент экстинкции и т. д. и т. п. Вместо слова «физическая величина» часто употребляется слово «параметр» (греческое *παράμετρον* составлено из *παρα* — возле и *μέτρον* — мера). Пусть x_1, x_2, \dots — параметры, характеризующие тело. Совокупность их значений в какой-то момент времени и задает состояние тела в этот момент, причем, имея в виду какие-то конкретные цели нашего исследования, мы среди множества всевозможных параметров выбираем некоторый интересный нам конкретный набор $\{x_1, x_2, \dots, x_p\}$ p параметров. Как и в механике, в нем вместе с величиной может оказаться в роли самостоятельного параметра скорость, с которой параметр меняется.

⁵ Щеголев И. Ф. Элементы статистической механики, термодинамики и кинетики. С. 6.

Сделанный выбор должен обладать полнотой, т. е. важно, чтобы значения остальных интересующих нас параметров могли быть выражены через x_1, x_2, \dots, x_p , или, другими словами, чтобы остальные параметры могли рассматриваться как функции состояния:

$$x_{p+i} = x_{p+i}(x_1, x_2, \dots, x_p), \quad i = 1, 2, \dots$$

Правильность выбора набора $\{x_1, x_2, \dots, x_p\}$, его полнота, проверяются опытом.

Отметим, что в термодинамике важную роль играют и величины, не являющиеся функциями состояния. Но о них удобно сказать позднее.

Итак, термодинамическое состояние макроскопического тела определяется значениями величин из полного набора термодинамических параметров.

Мы будем изучать термодинамические процессы, т. е. следить за изменениями состояния тела. Эти изменения могут быть вызваны как изменениями внешних условий, так и быть спонтанными. Договоримся параметры, характеризующие внешние условия, называть *внешними* и обозначать как a_1, a_2, \dots, a_n ; $n < p$.

Это какие-то n из p параметров, и их можно назвать форс-мажорными, имея в виду, что их значения для тела выступают в роли обстоятельств непреодолимой силы.

Остальные параметры из набора $\{x_1, x_2, \dots, x_p\}$ назовем *внутренними* и обозначим через

$$b_1, b_2, \dots, b_m, \quad n + m = p.$$

Мы подразумеваем выбором названия, что их значения, помимо внешних условий, определяются какими-то процессами внутри тела.

Деление параметров на внешние и внутренние должно в каждой конкретной ситуации отвечать именно этой ситуации, и один и тот же параметр может быть в одной ситуации внешним, а в другой — внутренним. Примером внешнего параметра может быть объем газа, заполняющего жесткую оболочку. Давление же газа на эту оболочку может быть бóльшим или мёньшим в зависимости от интенсивности внутреннего движения (движения молекул газа). И наоборот, в ситуации газа, находящегося в цилиндре с подвижным поршнем, на который оказывается некоторое фиксированное давление, именно оно является внешним параметром, а объем газа будет определяться интенсивностью движения составляющих газ молекул.

Среди всевозможных состояний макроскопических тел особую роль играют состояния термодинамического равновесия. Так называются стационарные состояния, в которых отсутствуют потоки внутри тела каких-либо физических величин (массы, заряда, тепла и т. п.). Дело в том, что в равновесии внутренние параметры утрачивают самостоятельность — их значения определяются, как говорит опыт, значениями внешних параметров:

$$b_i^{(0)} = f_i(a_1, a_2, \dots, a_n), \quad i = 1, 2, \dots, m.$$

Здесь $b_i^{(0)}$ есть то значение внутреннего параметра, которое он принимает в равновесном состоянии при условии, что внешние параметры имеют значения a_1, a_2, \dots, a_n . Отличие b_i от $b_i^{(0)}$ является признаком неравновесности состояния. Конечно, все скорости, может быть представленные среди внешних и внутренних параметров, в состоянии равновесия теряют самостоятельность, просто обращаясь в нуль.

Оговорка об отсутствии потоков важна. Стационарность состояния может быть обеспечена тем, что возможные изменения внутренних параметров могут быть остановлены внешним воздействием — взаимодействием тела с окружающей средой. Пусть, например, мы пропускаем по проводящему стержню электрический ток. Вследствие внутренних процессов в стержне выделяется джоулево тепло. Но он не будет нагреваться, если создан его контакт с более холодной внешней средой, куда отводится все возникающее в стержне тепло, и стационарное состояние будет иметь место. Но его естественно считать неравновесным, так как стоит только выключить ток, и состояние стержня начнет меняться, он будет остывать, становясь постепенно таким же холодным, как контактирующая с ним окружающая среда. Наша терминология здесь вполне аналогична той, которую мы используем в механике. Например, груз на подвесе в поле тяжести может нами удерживаться и не менять свои координаты и скорость, но как только мы его отпустим, то увидим, что он начнет двигаться, если только не находится в максимально низком положении, когда мы можем убрать руку, но с грузом ничего не произойдет — он находится в положении равновесия.

Если тело в какой-то момент полностью теряет контакт с окружающей средой (частный случай отношений тела с окружающей средой, характеризующий заведомой фиксацией таких его параметров, как энергия и масса), то либо его состояние не меняется (и, значит, было и остается равновесным), либо начинает меняться (и, значит, оказывается неравновесным). Таким образом, мы в опыте можем решить вопрос о равновесности или неравновесности стационарного состояния, может быть, ценой его разрушения.

Отметим еще раз специально, что если при фиксированном наборе внешних параметров значение хотя бы одного внутреннего параметра отличается от его значения в равновесии, то состояние тела является, конечно, неравновесным.

Опыт говорит о том, что неравновесность всегда связана с какой-либо пространственной неоднородностью тела или внешних условий. В примере со стержнем неоднороден потенциал внешнего электрического поля. Наоборот, равновесные состояния тел являются пространственно однородными, благодаря чему все параметры можно разделить на *интенсивные* и *экстенсивные* (от лат. *intensio* и *extensio* — напряжение и растяжение соответственно). Первые имеют одно и то же значение в любой макроскопической части равновесного тела (это, собственно, и есть однородность тела), а вторые зависят от массы рассматриваемой части тела. Если, например, мы мысленно разделим равновесное тело на две равные части, то давление в этих частях одинаково и равно давлению всего тела на ограничивающую его поверхность (давление — интенсивный параметр), тогда как объем половинок в два раза меньше целого объема, точно так же, как массы половинок в два раза меньше массы целого тела (объем — экстенсивный параметр). Фактически под зависимостью экстенсивного параметра от массы мы имеем в виду прямую пропорциональность, а интенсивный параметр от массы тела не зависит. Благодаря равновесности мы не только экстенсивным, но и интенсивным параметром можем охарактеризовать равновесное тело в целом, интегрально. В неравновесном же состоянии интенсивные параметры имеют разные значения в разных частях тела.

Свойство экстенсивности можно выразить соотношением

$$E = ne,$$

где E — экстенсивная величина, e — ее значение для любой из n одинаковых частей, на которые мы можем мысленно разбить находящееся в равновесном состоянии тело. Части должны быть макроскопическими и, вообще-то, не обязаны быть одинаковыми, т. е. более общим является соотношение

$$E = \sum_i e_i,$$

где i — индекс отдельной части. Может быть, в связи с этим вместо слова «тело» часто употребляют слово «система» (συστήμα — целое, составленное из частей). Выразим еще раз последнюю формулу словесно: экстенсивной называется величина, значение которой для системы равно сумме ее значений для всех частей системы. А интенсивной называется величина, значение

которой для всей системы равно ее значению для любой макроскопической части равновесной системы.

Отметим, что формула, выражающая собой экстенсивность величины E в общем случае произвольного разбиения тела на макроскопические части, является приближенной, так как в ней не учитывается энергия взаимодействия этих частей. Оправдание этого приближения состоит, в частности, именно в макроскопичности как тела, так и его частей.

1.2. Постулаты термодинамики

«Общее» начало

Для выделения тела из окружающей среды мы пользуемся представлением о границе (оболочке, стенке) между телом и средой. Это «физическая поверхность», если можно так сказать, т. е. она обладает, конечно, определенной геометрией, но мы, что важнее, в соответствии с опытом наделяем ее физическими свойствами, определяющими взаимодействие тела и среды, в которую тело помещено. Стенка может пропускать вещество, и в этом случае мы будем говорить, что тело открыто. Если стенка не пропускает вещество, то мы будем называть ее закрытой. Сразу договоримся сначала обсуждать только закрытые тела. Стенка может менять форму при меняющемся давлении (быть деформируемой), а может быть жесткой, и тогда тело не будет чувствовать меняющееся давление среды. Легко также заметить на опыте, что взаимное влияние среды и тела может резко меняться при «укреплении» границы, например, слоем ваты.

Договоримся еще, что в дальнейших рассуждениях в этом разделе мы будем считать отсутствующими далекодействующие силы, вроде гравитации и кулоновских, которым стенка — не помеха. Конечно, влияние полей надо уметь учитывать, но сейчас нам следует дать ряд определений стенок разного качества. Для установления на опыте этих качеств стенок поля необходимо устранить. Как правило, можно считать, что появляющиеся поля эти качества стенок не изменяют.

Итак, если состояние термодинамического равновесия тела может быть нарушено только механическим движением его стенки, то такая стенка называется адiabатической (от гр. δια — через, βάθος — глубина), т. е. она не пускает через себя в глубину, внутрь. Что не пропускает? Конечно, тепло. Но, подчеркнем, можно дать определение адиабатичности, избежав необходимости предварительно определить теплоту.

Теперь представим себе жесткую, адиабатическую и закрывающую оболочку. Находящееся в ней тело будем называть *изолированным*. Сейчас мы можем сформулировать «общее» начало: опыт говорит о том, что *изолированное тело с течением времени всегда приходит в состояние термодинамического равновесия и в дальнейшем никогда спонтанно из этого состояния не выходит*.

Нельзя абсолютизировать это утверждение. Продолжающееся и в состоянии равновесия хаотическое движение составляющих тело микрочастиц вызывает колебания значений термодинамических величин — *флуктуации* (от лат. *fluctuatio* — колебания)⁶. Обычно эти колебания настолько незначительны, что их трудно наблюдать, и поэтому можно считать «общее» начало верным, хотя существуют очень важные физические явления, для понимания которых учет флуктуаций необходим. Их существование служит опытным подтверждением верности идеи об атомно-молекулярном строении вещества.

И еще одно важное определение. Пусть два тела *A* и *B* находятся в общей изолирующей оболочке. И пусть жесткая и не пропускающая вещество стенка между ними такова, что, как говорит опыт, равновесие в системе этих двух тел возможно, только если их параметры определенным образом согласованы друг с другом, т. е. при равновесии выполняется хотя бы одно некоторое условие, которое мы выразим равенством

$$f(a_{1A}, a_{2A}, \dots, a_{1B}, a_{2B}, \dots) = 0. \quad (1.1)$$

Здесь *f* есть некоторая функция от параметров a_{1A}, a_{2A}, \dots тела *A* и параметров a_{1B}, a_{2B}, \dots тела *B*, существование и вид которой определяет, по нашему предположению, опыт. Очевидно, в обсуждаемой ситуации стенка позволяет телам *A* и *B* взаимодействовать каким-то способом, отличным от механического взаимодействия и переноса массы. Такую стенку мы будем называть *диатермической*, а способ взаимодействия тел — *теплотой, теплопередачей, теплообменом*. Конечно, диатермической может быть и деформируемая, и пропускающая вещество стенка. Для установления факта ее диатермичности надо создать условия для неизменности ее формы и исключить прохождение через нее вещества.

Про тела, разделенные диатермической стенкой, говорят, что они находятся в тепловом контакте. Представим себе тела *A* и *B* заключенными в общую

⁶ На гербе Парижа изображена ладья, под ней дан текст: «Fluctuat, nec mergitur» — «Зыблема, но не потопляема».

изолирующую оболочку, но находящимися в тепловом контакте друг с другом. Их взаимодействие посредством теплового контакта приведет, в соответствии с «общим» началом, первоначально неравновесную систему тел A и B к равновесию. Таким образом, тело может оказаться в состоянии термодинамического равновесия и не попадая в изоляцию, для этого ему достаточно быть частью большой равновесной системы, как тела A и B , взаимодействующие друг с другом и потому не являющиеся полностью изолированными.

«Нулевое» начало. Температура

Температура — важнейший термодинамический параметр. Иногда говорят, что «предметом термодинамики является исследование процессов, для описания которых требуется ввести понятие температуры»⁷.

Ввести это понятие позволяет опытный факт транзитивности состояний термодинамического равновесия. Он состоит в следующем. Пусть мы установили тепловой контакт между телами A и B . И они оказались сразу или спустя некоторое время находящимися в равновесии каждое само по себе и друг с другом в соответствии с «общим» началом. Мы говорили выше, что в этом случае параметры тел A и B будут удовлетворять некоторому уравнению (1.1).

Теперь устраним тепловой контакт. Опыт говорит о том, что тела останутся равновесными, т. е. что контакт необходим для установления равновесия, но для его поддержания контакт не нужен. Приведем теперь тело B в контакт с телом C и представим себе, что при этом сразу получилась равновесная система. Опыт говорит о том, что если теперь устранить контакт тела C с телом B и установить контакт тела C с телом A , то эти последние тела образуют сразу термодинамически равновесную систему. Это и есть транзитивность состояний равновесия. Она своим существованием позволяет нам узнать, будет ли система, составленная из тел A и C равновесной, не приводя их в непосредственный контакт, а используя посредника — тело B , которое логично назвать термоскопом.

С помощью аналогичных (1.1) уравнений мы можем факт транзитивности выразить следующим образом:

$$f_1(p_A, v_A; p_B, v_B) = 0, f_2(p_B, v_B; p_C, v_C) = 0 \rightarrow f_3(p_A, v_A; p_C, v_C) = 0.$$

Здесь, как обычно, стрелка \rightarrow использована как символ импликации. Мы обозначили буквами p и v какие-то параметры, определяющие состояния

⁷ Залевски К. Феноменологическая и статистическая термодинамика. М., 1986. С. 8.

равновесия тел A, B, C , т. е. мы не имеем в виду обязательно давление и объем; их какие-то специальные качества в нашем ближайшем рассуждении использованы не будут.

Выписанная нами цепочка равенств накладывает на вид функций f_1, f_2, f_3 некоторые ограничения. Действительно, равенства $f_1 = 0$ и $f_2 = 0$, безотносительно к транзитивности, позволяют нам рассматривать, например, p_B как функцию остальных величин:

$$p_B = \Phi_1(p_A, v_A, v_B), \quad p_B = \Phi_2(v_B, p_C, v_C).$$

Неважно, можем ли мы получить для функций Φ_1 и Φ_2 явные выражения, в любом случае из первых двух равенств $f_1 = 0$ и $f_2 = 0$ следует уравнение

$$\Phi_1(p_A, v_A, v_B) = \Phi_2(v_B, p_C, v_C). \quad (1.2)$$

Но транзитивность говорит о том, что из уравнений $f_1 = 0$ и $f_2 = 0$ следует равенство $f_3 = 0$, в котором параметр v_B отсутствует. Это значит, что уравнение (1.2) должно быть эквивалентно некоторому равенству

$$t_A(p_A, v_A) = t_C(p_C, v_C). \quad (1.3)$$

Таким образом, из-за транзитивности факт взаимосвязи параметров двух оказавшихся в равновесии благодаря тепловому контакту тел A и C может и должен быть выражен равенством (1.3). Другими словами, для каждого тела может быть определена функция состояния $t(p, v)$ таким образом, что значения этих функций для тел, образующих равновесную систему, совпадают. Величину t мы будем дальше называть температурой.

На всякий случай приведем пример возможных выражений для Φ_1 и Φ_2 , которые сводят равенство Φ_1 и Φ_2 к уравнению $t_A = t_C$:

$$\Phi_1 = \eta(v_B)t_A(p_A, v_A) + \zeta(v_B),$$

$$\Phi_2 = \eta(v_B)t_C(p_C, v_C) + \zeta(v_B).$$

Здесь η и ζ — какие-то функции v_B . Отсутствие v_B , как и p_B , в итоговом равенстве говорит о том, что конкретное состояние термоскопа, в которое он приходит при тепловых контактах, не имеет значения в его посреднической миссии.

Факт транзитивности говорит о существовании температуры, но оставляет конкретный выбор зависимости $t(p, v)$ за исследователем. Этот выбор делает термоскоп термометром. Определив в опыте p и v и подсчитав t , мы найдем температуру этого тела, а из факта равновесности сложной системы,

составленной из этого тела и любого другого, последует, что температура этого другого тоже равна t . Так температура становится важным и легко (в идейном смысле) измеримым параметром. Но прецизионное измерение температуры является непростой задачей.

Очевидно, по сути своей, по операции измерения, температура хорошо определена только в равновесии. Также очевидно, что она является интенсивным параметром. Действительно, две части равновесной системы, каковы бы ни были их массы, имеют одну и ту же температуру. Как интенсивный параметр, температура, говоря словами Г. Гегеля, имеет свою определенность в некотором другом. Действительно, измеряя температуру, мы на самом деле измеряем другие величины — аргументы функции $t(p, v)$. (А «экстенсивная величина — это некоторое многообразие в себе самой».) Важно помнить, что всякий термометр всегда показывает свою температуру. Забвение этого обстоятельства приводило к неудачным высказываниям даже Ф. Бэкона, Д. Локка, Э. Маха, А. Эйнштейна и Л. Инфельда.

Хорошо известно, как вводятся конкретные эмпирические температурные шкалы Цельсия, Реомюра, Фаренгейта и т. д. Они все могут быть использованы с равным успехом, именно это обстоятельство, вкуче еще с учетом произвольности выбора термометрического тела, трудно считать благоприятным для физиков, измеряющих температуру. Конечно, необходимы некоторые договоренности. В лаборатории физики-метрологи используют так называемые газовые термометры, по которым уже градуируют термопары, термометры сопротивления или еще какие-нибудь. Настоящий газовый термометр — сложный прибор, но в принципе он представляет собой сосуд, заполненный известным количеством n молей известного газа (часто это водород или гелий). Опыт говорит о том, что если разные сосуды с разными разреженными газами находятся достаточно долго в одних и тех же внешних условиях, то для них всех величина отношения pV/n оказывается одной и той же, несмотря на различия значений давления p , объема V и количества вещества n для разных сосудов (разумеется, равенство справедливо с некоторой конечной долей точности). Поэтому можно выбрать pV/n как меру температуры. Но если мы хотим традиционно измерять температуру T в градусах, нам придется ввести размерный множитель R — так называемую универсальную газовую постоянную, положив $\frac{pV}{n} = RT$. Выбор конкретного значения R становится выбором конкретной температурной шкалы.

Известно, что заключенная в некоторый объем масса воды, распределившаяся по газообразному, жидкому и твердому состояниям, может оставаться

в равновесии при единственном определенном давлении и единственной определенной температуре. Стоит чуть-чуть нагреть или охладить сосуд, как равновесие нарушится и начнется рост массы газообразного состояния или твердого состояния (льда) за счет массы других состояний. Эти внешние условия называют условиями тройной точки воды. Если объем газа в газовом термометре известен и фиксирован ($V = V_0$) и известно и фиксировано количество вещества газа ($n = n_0$), то при контакте газового термометра с водой, находящейся в состоянии тройной точки, температуру которой мы назовем равной $T_{\text{кр.т. H}_2\text{O}} = 273,16 \text{ К}$, нам достаточно измерить давление газа в термометре $p_{\text{тр.т}}$, чтобы найти, что в таком случае $R = 8,314 \text{ Дж/К моль}$. Так определенная температурная шкала называется шкалой Кельвина, величина градуса в которой совпадает с градусом шкалы Цельсия. Температура произвольного тела при его контакте с термометром определяется по измеренному давлению газа в термометре p по формуле

$$T = \frac{p}{p_{\text{тр.т}}} 273,16 \text{ К}.$$

Не следует думать, что такой выбор температурной шкалы лишен недостатков хотя бы потому, что для одного и того же газа соотношение $p \frac{V}{n} = RT$ при условиях, далеких от нормальных, выполняется не очень хорошо. Позднее мы увидим, что в принципе возможно ввести так называемую абсолютную температуру, не связанную с использованием конкретного термометрического тела.

1.3. Критерий равновесности процесса

Если хотя бы один параметр тела меняется со временем, то мы будем говорить, что в теле идет некий процесс. Например, увеличивается объем — налицо процесс расширения.

Представим себе, что тело, бывшее в состоянии равновесия, в результате резкого изменения внешних условий выталкивается из этого состояния, но очень быстро возникшие новые внешние условия далее удерживаются неизменными. Тогда, по «общему» началу, тело спустя какое-то время придет в новое состояние равновесия, отвечающее новым внешним условиям. Процесс перехода системы в это новое состояние равновесия называют релаксацией, а требуемое для него время — временем релаксации τ .

Количественно изменение внешних условий в обсуждаемой ситуации выражается в (мгновенном) изменении значения какого-то внешнего параметра a на величину Δa . Тогда отношение $\Delta a/\tau$ естественно назвать средней скоростью релаксации системы по параметру a . Эта скорость, очевидно, является свойством тела и определяется его внутренним устройством, и поэтому может служить критерием быстроты протекания в теле любых процессов.

Будем называть некоторый процесс *равновесным*, если во все время его протекания скорость da/dt изменения параметра a много меньше средней скорости релаксации тела по этому параметру a :

$$\frac{da}{dt} \ll \frac{\Delta a}{\tau}.$$

Если же для некоторого процесса характерно соотношение

$$\frac{da}{dt} \geq \frac{\Delta a}{\tau},$$

то мы будем называть такой процесс *неравновесным*.

Мы уже говорили ранее о неравновесных состояниях, и легко видеть, что выбор такой терминологии здесь естествен и согласуется со сказанным ранее. Ведь ясно, что в случае равновесного процесса нарушения равновесия, вызванные изменением внешних параметров, практически мгновенно исчезают благодаря большой скорости релаксации, и система в каждый новый момент времени практически без запаздывания оказывается в новом состоянии равновесия, отвечающем новым значениям внешних параметров. Поэтому равновесный процесс можно себе представить как прохождение системой последовательности равновесных состояний. В ходе же неравновесного процесса внутренние параметры могут быть весьма далеки от тех значений, которые им предписывают в равновесии мгновенные значения внешних параметров.

В качестве примера возьмем процесс сжатия газа поршнем, вдвигаемым в цилиндр. Ясно, что процесс приводит к нарушению равновесия хотя бы за счет возникновения разности плотности газа в области прямо под поршнем и в области у дна цилиндра, вследствие чего в газе возникает перепад давления и температуры. Но если скорость движения поршня будет небольшой в сравнении со скоростью звука в газе, то эти перепады окажутся незначительными в сравнении со значениями величин в равновесии, и тогда ими можно пренебречь и считать газ в любой момент процесса сжатия однородным.

Так как в критерии равновесности речь идет о скоростях, то релаксацию при равновесном процессе можно сравнить с бегуном настолько быстрым, что ему нетрудно находиться за спиной другого бегуна-лидера сколько угодно близко, не отставать, но всегда быть сзади, ведь он существует только в качестве реакции на появление «на дорожке» лидера. Если же бегун-лидер очень быстр, а возможности его преследователя ограничены, то между ними неизбежно возникает разрыв. Так и состояние тела при неравновесном процессе далеко от того, каким бы оно было при данных моментальных внешних условиях в равновесии.

Кроме варианта возникновения неравновесности в связи с быстрым изменением на Δa ($\Delta a \neq 0$) внешнего параметра, из-за чего старые значения внутренних параметров $b^{(0)}$ ($\Delta b = 0$) оказываются отличными от их отвечающих новым условиям равновесных значений, существует и, как мы говорили, вариант спонтанного нарушения равновесия — флуктуация. В этом случае сохраняются значения внешних параметров ($\Delta a = 0$), а неравновесность возникает за счет спонтанных отклонений Δb ($\Delta b \neq 0$) внутренних параметров от их равновесных значений $b^{(0)}$. Процесс рассасывания флуктуаций тоже представляет собой релаксацию.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие греческие слова являются составными частями употребляемого нами слова «макроскопический»? Что они значат по-русски?
2. Какие характерные физические величины мы используем, описывая состояние тела в механике? В электродинамике? Могут ли какие-то из этих параметров рассматриваться как термодинамические?
3. Зависят ли внешние параметры от внутренних?
4. Чем отличаются стационарное и равновесное состояния?
5. Почему присутствие в теле потоков физических величин (даже стационарных) говорит о неравновесности такого состояния тела?
6. Достаточно ли подразумеваемой макроскопичности частей, из которых складывается целое тело, для справедливости формулы, которой, по сути, определяется экстенсивность физической величины?
7. Перечислите общепринятые в термодинамике модельные качества (физические свойства) границ между телом и окружающей его средой.
8. Чем различаются термины «колебание» и «флуктуация»?
9. Какое взаимодействие двух тел называется тепловым контактом?
10. Какой физический факт принято называть транзитивностью состояний термодинамического равновесия?

11. Охарактеризуйте температуру как физическую величину (макро- или микро-параметр, экстенсивный или интенсивный и т. д.).

12. Является ли идеальный (разреженный реальный) газ идеальным термометрическим параметром?

13. Почему скорость релаксации тела может выступить критерием при делении процессов, в которых участвует тело, на равновесные и неравновесные?

14. Чему равно время релаксации всех внутренних параметров в случае равновесного изменения состояния тела?

2. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

2.1. Уравнение первого начала термодинамики

Сначала была механика. И в ней появилось понятие о работе δW , совершаемой силой \mathbf{F} при малом перемещении $d\mathbf{r}$ материальной точки, к которой эта сила приложена:

$$\delta W = (\mathbf{F}, d\mathbf{r}).$$

Малость перемещения обеспечивает постоянство силы во время перемещения.

Из законов Ньютона следует, что работа ΔW переменной силы при конечном перемещении точки может быть выражена через изменение величины, называемой кинетической энергией $K = \frac{mv^2}{2}$, где m — масса материальной точки, \mathbf{v} — ее скорость относительно некоторой инерциальной системы отчета. Именно

$$\Delta W = \Delta K, \quad \Delta K = \frac{mv_f^2}{2} - \frac{mv_i^2}{2},$$

где \mathbf{v}_i и \mathbf{v}_f — скорости точки в начале и конце перемещения соответственно.

Будем дальше той же буквой K обозначать кинетическую энергию системы N материальных точек:

$$K = \sum_{j=1}^N \frac{m_j v_j^2}{2},$$

индекс j нумерует точки. Изменение кинетической энергии системы точек при переходе ее из какой-то начальной конфигурации с радиус-векторами точек $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ в данную конечную равно сумме работ во время этого

перемещения всех приложенных к точкам системы внешних W_{ext} и внутренних W_{int} сил:

$$\Delta K = \Delta W_{\text{ext}} + \Delta W_{\text{int}}.$$

Это закон сохранения механической энергии для системы точек.

Согласно теореме Кенига кинетическая энергия системы точек может быть представлена кинетической энергией K_{CM} центра масс системы в предположении, что в нем сосредоточена масса всей системы M , сложенной с кинетической энергией системы точек $K_{r\text{CM}}$, определяемой относительно подвижной системы отсчета, перемещающейся вместе с центром масс поступательно:

$$K = K_{\text{CM}} + K_{r\text{CM}}.$$

Здесь

$$K_{\text{CM}} = \frac{M V_{\text{CM}}^2}{2}, \quad M = \sum_{j=1}^N m_j, \quad \mathbf{V}_{\text{CM}} = \frac{d\mathbf{R}_{\text{CM}}}{dt}, \quad \mathbf{R}_{\text{CM}} = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^N m_j \mathbf{r}_j,$$

$$K_{r\text{CM}} = \sum_{j=1}^N \frac{m_j v_{j\text{CM}}^2}{2}, \quad \mathbf{v}_{j\text{CM}} = \frac{d\mathbf{r}_{j\text{CM}}}{dt}, \quad \mathbf{r}_{j\text{CM}} = \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_{\text{CM}}.$$

Смысл введенных обозначений ясен из рис. 2.1.

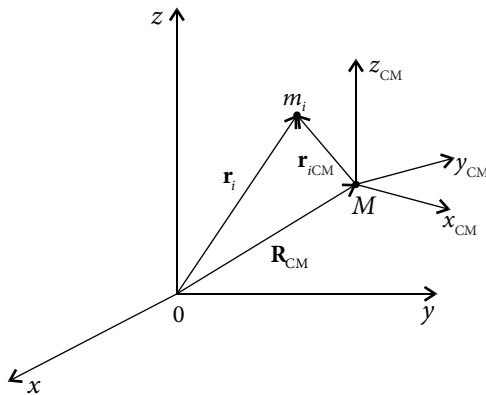


Рис. 2.1. Инерциальная система отсчета (x, y, z) и поступательно движущаяся относительно (x, y, z) система отсчета $(x_{\text{CM}}, y_{\text{CM}}, z_{\text{CM}})$ с началом в центре масс системы точек; \mathbf{R}_{CM} — радиус-вектор центра масс

Представим теперь изменение K как сумму изменений двух образующих K слагаемых и напишем закон сохранения механической энергии в виде

$$\Delta K_{\text{CM}} + \Delta K_{r\text{CM}} = \Delta W_{\text{ext}} + \Delta W_{\text{int}}.$$

В связи с тем, что элементарное перемещение $d\mathbf{r}_j$ любой точки j мы можем рассматривать как сумму $d\mathbf{R}_{\text{CM}}$ и $d\mathbf{r}_{j\text{CM}}$, выделим в ΔW_{ext} два слагаемых. Слагаемое, связанное с $d\mathbf{R}_{\text{CM}}$ будем дальше обозначать $\Delta W_{\text{ext macro}}$, так как оно будет, очевидно, работой, совершаемой результирующей внешних сил при перемещении $d\mathbf{R}_{\text{CM}}$ системы точек как единого целого. Мы будем дальше считать систему точек

механической моделью макроскопического тела; точки — молекулами, составляющими тело.

Второе слагаемое в ΔW_{ext} есть сумма элементарных работ результирующих внешних сил, приложенных к каждой молекуле, при никак друг с другом не связанных перемещениях $d\mathbf{r}_{j\text{CM}}$ этих молекул относительно центра масс тела. Естественно эту работу обозначить $\Delta W_{\text{ext micro}}$, подчеркнув обозначением, что данная работа связана с произвольными перемещениями молекул внутри тела. С этими обозначениями закон сохранения механической энергии принимает вид:

$$\Delta K_{\text{CM}} + \Delta K_{r\text{CM}} = \Delta W_{\text{ext macro}} + \Delta W_{\text{ext micro}} + \Delta W_{\text{int}}.$$

Если силы взаимодействия между молекулами можно выразить через потенциальную энергию их взаимодействия U , то работу ΔW_{int} внутренних сил можно представить через изменение U при произошедшей смене конфигурации:

$$\Delta W_{\text{int}} = -\Delta U.$$

Отметим, что зависящая только от расстояния между молекулами потенциальная энергия имеет одно и то же значение и в системе отчета (x, y, z) , и в системе $(x_{\text{CM}}, y_{\text{CM}}, z_{\text{CM}})$.

Часто в работе $\Delta W_{\text{ext macro}}$ можно выделить работу $(-\Delta P)$ потенциальных внешних сил (P — потенциальная энергия взаимодействия тела с внешним миром), т. е. оказывается, что

$$\Delta W_{\text{ext macro}} = \Delta W_{\text{ext macro nonpot}} - \Delta P.$$

Первое слагаемое справа — то, что остается в $\Delta W_{\text{ext macro}}$ после выделения из этой работы вклада $(-\Delta P)$. Сумму $K_{r\text{CM}}$, U и P назовем внутренней энергией тела E :

$$E = K_{r\text{CM}} + U + P.$$

Тогда наше основное уравнение мы можем записать так:

$$\Delta E = \Delta W_{\text{ext macro nonpot}} + \Delta W_{\text{ext micro}} - \Delta K_{\text{CM}}. \quad (2.1)$$

Дальше мы, как правило, будем использовать систему отсчета, относительно которой центр масс покоится. Тогда наше уравнение примет следующий вид:

$$\Delta E = \Delta W_{\text{ext macro nonpot}} + \Delta W_{\text{ext micro}}.$$

Пусть учитываемые внешние силы являются короткодействующими, т. е. существенно влияют только на те участвующие в тепловом движении молекулы, которые оказываются вблизи поверхности тела. В этом случае можно

считать, что внешний мир воздействует на тело через его поверхность, меняя его энергию через совершение внешними силами работы над молекулами при их перемещении вблизи поверхности тела.

В гл. 1 мы обсуждали разного рода возможные влияния среды на тело через границу-стенку, связанные либо с деформацией стенки, либо с воздействием другого рода, когда геометрия стенки фиксирована. О молекулах при этом мы не говорили. Здесь мы исходили из механической модели тела и нашли, что изменение энергии тела может быть представлено суммой двух слагаемых, причем одно представляет макроскопическое движение, а второе — микроскопическое, случайное. Естественно первое слагаемое сопоставить с деформационным воздействием и назвать его макроскопической работой ΔW_{ext} , а второе — с недеформационным воздействием, или теплотой Q . Итак, пусть

$$\Delta W_{\text{ext macro nonpot}} = \Delta W_{\text{ext}},$$

$$\Delta W_{\text{ext micro}} = \Delta Q,$$

и тогда

$$\Delta E = \Delta W_{\text{ext}} + \Delta Q. \quad (2.2)$$

Мы можем прочесть это уравнение так: *изменение внутренней энергии тела определяется суммой работы, совершаемой над ним внешними силами, и теплоты, полученной телом от внешней среды*. Именно так (или эквивалентным образом) формулируется первое начало в учебниках, начиная со школьных. Значит ли это, что мы вывели первое начало из механики? Нет, от того, что мы назвали $\Delta W_{\text{ext micro}}$ теплотой, уравнение наше не перестало быть чисто механическим законом сохранения механической энергии системы точек. Если эти точки образуют макроскопическое тело, у нас нет реальной возможности найти для членов уравнения явные, пригодные для анализа выражения, хотя бы в силу огромного числа точек. Но дело даже не в этом. В собственно термодинамике, как мы уже говорили, состояние тела определяется некоторым очень ограниченным числом макропараметров x_1, x_2, \dots, x_p , величина которых находится в результате измерительных процедур вроде определения, например, температуры. Можно быть уверенным, что какая-то связь между движением молекул и температурой тела существует, но для измерения температуры ее совершенно не нужно знать. Значит ли это, что наши рассуждения были бесполезны? Видимо, нет. Мы просто придадим слагаемым (2.2), сохраняя за ними физическую механическую суть, «термодинамический

вид», т. е. будем считать их определяемыми термодинамическими параметрами (температурой, например), а не характеристиками отдельных молекул. Этим мы сделаем науку физику «непрерывной», хотя логической непрерывности в наших рассуждениях, конечно, не будет.

В заключение п. 2.1 договоримся о форме записи уравнения (2.2), которое связывает конечные величины ΔE , ΔW_{ext} и ΔQ для случая инфинитезимального (т. е. определяемого сколь угодно малыми изменениями параметров) процесса:

$$\delta E = \delta W_{\text{ext}} + \delta Q. \quad (2.3)$$

2.2. Работа. Теплота. Уравнения состояния

Теперь мы придадим закону сохранения энергии «термодинамический вид». Начнем с частного вида работы, совершаемой телом — работы расширения. Мы знаем, что параметры идеального газа, если он находится в состоянии термодинамического равновесия, связаны уравнением

$$p = nR \frac{T}{V}, \quad (2.4)$$

практически являющимся определением температуры T . Если мы будем иметь дело с реальным газом или жидкостью, то можем небезосновательно полагать, что и для них давление в равновесии будет определяться объемом и температурой, но с какой-то зависимостью, отличной от (2.4):

$$p = p(V, T).$$

Представим себе теперь газ (или жидкость) заполняющим цилиндр с поршнем, на который внешняя среда оказывает давление $p^{(e)}$. Поршень будет покоиться, если газ оказывает на него давление p , равное $p^{(e)}$. Представим себе (рис. 2.2), что газ, медленно (равновесно) расширяясь, передвинул поршень на малое расстояние $|d\mathbf{l}|$.

Для того чтобы это произошло, давление p должно стать больше $p^{(e)}$. Но движение окажется медленным,

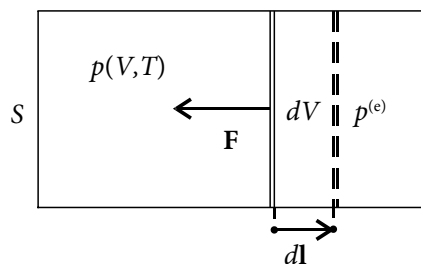


Рис. 2.2. К выводу выражения для работы расширения:
 S — площадь поперечного сечения цилиндра;
 $d\mathbf{l}$ — перемещение поршня; $|F| = p^{(e)}S$

только если различие p и $p^{(e)}$ будет очень малым (мы считаем поршень способным перемещаться в цилиндре без трения). Этим различием дальше пренебрежем и станем считать $p(V, T) = p^{(e)}$. Очевидно, работа внешней силы \mathbf{F} при этом перемещении поршня равна

$$\delta W_{\text{ext}} = (\mathbf{F}, d\mathbf{l}) = -p^{(e)} S dl = -p^{(e)} dV,$$

где dV — изменение объема газа. Работа δW , которую совершает сила, с которой газ действует на поршень (т. е. работа газа), будет равна для медленного (равновесного) малого перемещения

$$\delta W = -\delta W_{\text{ext}} = p dV,$$

так как обе работы совершаются при одном и том же перемещении — перемещении поршня — противоположно направленными силами, которые мы считаем равными по величине. Мы в дальнейшем будем через δW (или W) и в общем случае обозначать работу, совершаемую телом над внешней средой. В ходе расширения давление $p(V, T)$ будет меняться, и поэтому в ходе конечного равновесного процесса расширения внешнее давление $p^{(e)}$ должно меняться вместе с $p(V, T)$.

Это же выражение для δW мы можем получить и для твердого тела, находящегося в условиях равномерного всестороннего сжатия — достаточно мысленно заполнить цилиндр несжимаемой невязкой жидкостью и поместить тело в жидкость.

Таким образом, для конечного процесса расширения работа может быть представлена криволинейным интегралом

$$W = \int_{\Gamma} p(V, T) dV.$$

Здесь Γ — кривая на плоскости (V, p) (точнее — над плоскостью (V, T) в пространстве (V, T, p)), определяющая конкретный процесс расширения. Графически работа W , очевидно, выражается площадью под кривой зависимости $p(V, T)$. Конкретная кривая Γ определяется и тем, как именно меняется в ходе процесса температура тела. Поэтому при одних и тех же начальном 1-м и конечном 2-м состояниях тела кривые Γ могут быть разными, и им будут отвечать разные работы, т. е. (рис. 2.3)

$$\int_{1\Gamma 2} \delta W \neq \int_{1\Gamma' 2} \delta W.$$

Это означает, что не существует функции $W(V, T)$, через единственную разность значений которой $W(2) - W(1)$ в общих конце и начале контуров Γ

и Γ' может быть выражена разная сопряженная с этими разными контурами (процессами) работа.

Дифференциальное выражение вида

$$\delta\Pi = \sum_{i=1}^n X_i(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) dx_i$$

математики называют формой Пфаффа. Элементарная работа

$$\delta W = p(V, T) dV + O \cdot dT$$

дает нам частный пример формы Пфаффа, где в роли x_1 и x_2 из общего определения $\delta\Pi$ выступают объем и температура соответственно, а $X_1 = p(V, T)$, $X_2(V, T) \equiv 0$. Если интеграл $\int_{1\Gamma 2} \delta\Pi$

по какой-то кривой Γ в пространстве (x_1, x_2, \dots, x_n) зависит не только от начала и конца контура Γ , но и от его формы, то форму Пфаффа $\delta\Pi$ называют неполным дифференциалом. Таким образом, работа $p(V, T)dV$ является неполным дифференциалом.

Пфаффова форма может быть и полным дифференциалом. В этом случае интеграл $\int_{1\Gamma 2} \delta\Pi$ зависит только от положения начала и конца контура интегрирования и не зависит от его формы, и поэтому в данном случае может быть определена функция $P(x_1, x_2, \dots, x_n)$ такая, что интеграл равен разности значений P в конце и начале пути:

$$\int_{1\Gamma 2} \delta\Pi = P(x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_n^{(2)}) - P(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_n^{(1)}).$$

Если $\delta\Pi$ является некоторой элементарной работой, то последнее уравнение означает потенциальность совершающих работу сил, т. е. возможность представить эту работу через изменение функции P , называемой потенциальной энергией. Таким образом, работа расширения, если она зависит от ее температурного режима, заведомо не связана с некоторой потенциальной энергией; иными словами, это работа непотенциальных сил в пространстве равновесных термодинамических состояний.

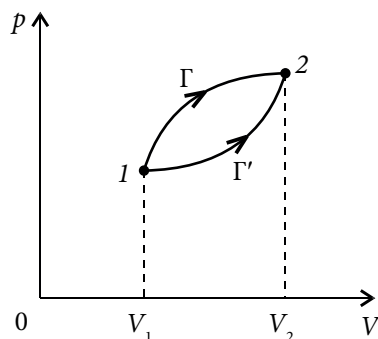


Рис. 2.3. Зависимость давления от объема при некоторых конкретных изменениях температуры в ходе процесса (чтобы давление росло при увеличивающемся объеме, газ, конечно, надо нагревать)

Обычно пфаффовы формы $\delta\Pi$, о которых стало известно, что они являются полными дифференциалами, предпочитают в дальнейшем записывать в виде $d\Pi$, указывая формой записи на их свойство полноты. Для того чтобы установить полноту-неполноту формы

$$\delta\Pi = X(x, y)dx + Y(x, y)dy,$$

нет необходимости вычислять интеграл. Как хорошо известно из математического анализа, необходимым и достаточным условием полноты $\delta\Pi$ является равенство частных производных:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}.$$

При этом предполагается, что функции X и Y определены на плоскости (x, y) в некоторой односвязной области D , в которой $X, Y, \frac{\partial X}{\partial y}$ и $\frac{\partial Y}{\partial x}$ непрерывны.

В уравнении (2.3) первого начала для инфинитезимального процесса, кроме элементарной работы δW , есть еще элементарное изменение внутренней энергии δE и элементарная теплота δQ . Если δW — пфаффова форма, то и δE , и δQ , связанные с δW линейно, не могут не быть тоже пфаффовыми формами. И вопрос о том, являются ли они полными или неполными дифференциалами, важен для дальнейшего. Дать ответ на этот вопрос мы можем с помощью известного факта бесчисленных неудачных попыток создать вечный двигатель первого рода. По определению — это машина, т. е. механическое циклически действующее устройство, способное, будучи однажды приведенным в движение, совершать в ходе повторяющихся циклов неограниченно долго механическую работу. Для чисто механического ($\delta Q = 0$) циклического процесса мы с помощью первого начала можем написать уравнение

$$\oint \delta E = -\oint \delta W,$$

где интегрирование производится по выбранному для производства работы циклу в пространстве состояний рабочего тела — части машины, которое совершает работу в контакте с объектом работы. Так как *perpetuum mobile I (PMI) не существует*, то

$$\oint \delta W = 0.$$

Но тогда и

$$\oint \delta E = 0,$$

а это означает, что δE является полным дифференциалом dE и внутренняя энергия E есть однозначная функция состояния рабочего тела. Все проекты РМІ с самыми разными рабочими телами были неудачны, поэтому можно быть уверенным в том, что *внутренняя энергия любого макроскопического тела является однозначной функцией его состояния*. Это утверждение можно считать одной из нескольких эквивалентных формулировок первого начала термодинамики.

Если элементарное изменение внутренней энергии является всегда полным дифференциалом, а элементарная работа, как мы видели, может быть дифференциалом неполным, то мы должны прийти к выводу, что элементарная теплота δQ в общем случае является дифференциалом неполным. Для этого достаточно проинтегрировать уравнение первого начала

$$\delta Q = dE + \delta W$$

по циклу и учесть, что интеграл $\oint \delta W$ может быть отличен от нуля, тогда как $\oint dE$ всегда равен нулю.

Простейшие наблюдения говорят нам о прямой связи между полученной телом небольшой теплотой и изменением его температуры. Поэтому для δQ можно использовать формулу

$$\delta Q = CdT,$$

фактически определяющую теплоемкость C как количество теплоты, которое надо сообщить телу, чтобы увеличить его температуру на 1° . Так как неполный дифференциал δQ зависит от процесса, то в общем случае его величина не определяется через dT однозначно. Поэтому и теплоемкость не является, вообще говоря, функцией состояния. Она может стать таковой только после задания происходящего с телом процесса, когда другие параметры будут рассматриваться как определенные функции температуры.

С определением теплоемкости связано понятие о *термостате*. Так называется тело с очень большой, в идеале бесконечно большой теплоемкостью, вследствие чего при теплообмене любого тела с термостатом температура последнего остается неизменной, а температура тела в конце процесса теплообмена оказывается равной температуре термостата. Таким образом, температура тела в случае его помещения в термостат может рассматриваться как внешний параметр.

Если состояние тела вполне определяется заданием его объема и температуры, то внутренняя его энергия должна рассматриваться как функция этих параметров:

$$E = E(V, T).$$

Данное уравнение принято называть калорическим уравнением состояния тела, а уравнение $p = p(V, T)$ называется термическим. Мы знаем, как оно выглядит для идеального газа. Если мы еще вспомним основное уравнение молекулярно-кинетической теории для идеального одноатомного газа

$$P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{\epsilon},$$

где N/V — концентрация атомов, то, сравнивая два выражения для давления, видим, что средняя кинетическая энергия $\bar{\epsilon}$, приходящаяся на один атом, равна

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT, \quad k = \frac{R}{N_A}.$$

Поэтому кинетическая (она же внутренняя в случае, если атомы не взаимодействуют и не находятся во внешнем потенциальном поле) энергия газа, состоящего из N атомов, есть

$$E = \frac{3}{2} NkT,$$

или

$$E = \frac{3}{2} nRT, \tag{2.5}$$

где n — количество молей вещества газа. Уравнения (2.4) и (2.5) представляют собой простейший пример полного набора уравнений состояния, вполне достаточного для описания поведения тела — идеального газа — в условиях механических и тепловых воздействий (при использовании начал термодинамики, конечно). Уравнение первого начала для идеального газа мы теперь можем написать следующим образом:

$$CdT = \frac{3}{2} nRdT + nR \frac{T}{V} dV.$$

Чтобы получить его, мы нашли выражение для работы расширения и использовали уравнения состояния. В наших простейших вычислениях использовались сведения из механики и механическая модель идеального газа. Задача определения выражения для элементарной работы в общем случае, когда со-

стояние равновесия тела задается набором параметров $(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$, тоже лежит вне термодинамики, и ее решение всегда представлено выражением

$$\delta W = \sum_{i=1}^n A_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T) da_i,$$

в котором величины A_i называют термодинамическими силами, сопряженными с параметрами a_i . Мы можем, таким образом, назвать давление термодинамической силой, сопряженной такому внешнему параметру, как объем. Определяющие силы соотношения

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$$

называют термическими уравнениями состояния. Уравнение для внутренней энергии $E = E(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$ называется калорическим, и уравнение первого начала термодинамики в общем случае записывается в виде

$$CdT = dE(a_1, a_2, \dots, a_n, T) + \sum_{i=1}^n A_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T) da_i. \quad (2.6)$$

Уравнения состояния можно найти путем опыта или теоретически, методами статистической физики, приняв некоторую микроскопическую модель интересующего нас макроскопического тела. Рассмотрим далее несколько хорошо известных примеров.

Уравнение И. Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad (2.7)$$

позволяет учесть взаимодействие молекул газа с помощью присутствующих в нем параметров a и b , подбирая их так, чтобы уравнение оптимально описывало конкретный реальный газ.

Среди многих уравнений, предложенных в качестве термических уравнений состояния жидкости, наиболее известным, видимо, является уравнение И. Ван Лаара

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V(V + A)}, \quad (2.8)$$

где A является также подбираемой на опыте постоянной.

Для кристаллического твердого тела можно использовать уравнение Ми — Грюнайна

$$pV = A(V_0/V)^{2/3} \exp\left[b\left(1 - (V/V_0)^{1/3}\right)\right] - K(V_0/V)^m + 2(\beta V/k_T C_v)E, \quad (2.9)$$

где V_0 есть объем тела при нормальных условиях, m равно 4 или 9 для молекулярных или ионных кристаллов соответственно, объемный коэффициент температурного расширения $\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, изотермический коэффициент сжимаемости $k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, C_v — теплоемкость кристалла при постоянном

объеме, E — его внутренняя энергия, A , b и K — параметры, значения которых для многих конкретных веществ можно найти в справочнике «Физические величины»⁸, из которого и взято уравнение.

Рассмотрим два простейших примера получения уравнения первого начала с использованием данных опыта. Начнем с упругого стержня, состояние которого задается его температурой и удлинением $x = l - l_0$, где l и l_0 — длина стержня, когда он растянут внешними силами величиной F_{ext} и в отсутствие нагрузки соответственно (рис. 2.4). Если справедлив закон Гука, то сила упругости, с которой стержень действует на тела, вызывающие его удлинение, равна

$$F = -kx, \quad (2.10)$$

где k — жесткость стержня. Тогда работа, которую совершает стержень при очень малом изменении его удлинения на dx , равна, очевидно,

$$\delta W = -kx dx.$$

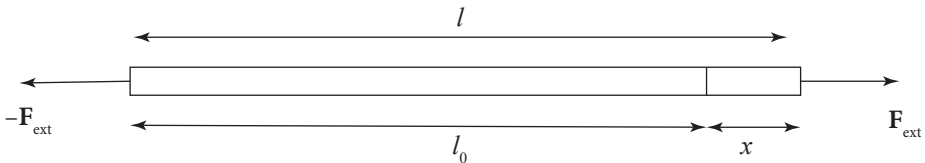


Рис. 2.4. Упругий стержень, растянутый силами величиной F_{ext}

Таким образом, внешнему параметру x в качестве термодинамической силы отвечает сила упругости. Если жесткость k является фиксированным

⁸ Физические величины / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др. ; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М., 1991.

параметром, который характеризует материал, из которого сделан стержень, то элементарная работа стержня при растяжении δW может быть представлена как $-dP$, где потенциальная энергия P равна

$$P = \frac{kx^2}{2},$$

т. е. в этих приближениях (закон Гука и неизменность жесткости) элементарная (очень малая) работа является полным дифференциалом. Величина $\frac{kx^2}{2}$ характеризует изменившуюся в результате растяжения энергию взаимодействия частей стержня друг с другом и должна входить в выражение для внутренней энергии стержня E отдельным слагаемым, но в общем случае, когда жесткость зависит от температуры, она уже не является потенциальной энергией в том смысле, что ее дифференциал не равен элементарной работе (содержит еще вклад $\frac{x^2}{2} \frac{dk}{dT}$). Уравнение первого начала для процесса растяжения стержня может быть, таким образом, записано в виде

$$CdT = dE(x, T) - k(x, T) \cdot x \cdot dx, \quad (2.11)$$

и уравнение

$$F(x, T) = -k(x, T) \cdot x \quad (2.12)$$

дает пример термического уравнения состояния.

Опыт может дать нам и калорическое уравнение состояния. Так, закон Стефана утверждает, что объемная плотность энергии однородного равновесного излучения (электромагнитного поля), заключенного в объем V , стенки которого имеют температуру T , равна

$$e = \sigma T^4,$$

где σ — постоянная Стефана. Таким образом, внутренняя энергия E равновесного излучения определяется калорическим уравнением состояния

$$E = \sigma VT^4. \quad (2.13)$$

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа связывает давление p , которое газ оказывает на стенки объема, с концентрацией газа n и средними скоростью v и импульсом P молекул газа:

$$p = \frac{1}{3}nvP$$

(формула примет более привычный вид $p = \frac{2n\varepsilon}{3}$, если мы положим, что $P = mv$,

$\varepsilon = mv^2/2$; m — масса молекулы). Рассматривая излучение как идеальный газ фотонов, мы должны под скоростью фотонов понимать скорость света c . Произведение c и импульса фотона P представляет собой, как известно, энергию фотона: $\varepsilon = cP$. Таким образом, для давления излучения получается выражение

$$p = \frac{n\varepsilon}{3},$$

где ε — средняя кинетическая энергия фотонов. Так как $n\varepsilon$ есть кинетическая энергия идеального газа фотонов в единице объема, т. е. плотность его внутренней энергии E , то мы можем для давления излучения написать формулу

$$p = \frac{1}{3} \frac{E}{V},$$

или мы нашли термическое уравнение состояния равновесного излучения

$$p = \frac{1}{3} \sigma T^4. \quad (2.14)$$

Отсутствие в нем объема связано с тем, что число фотонов, в отличие от числа атомов в обычном газе, не фиксировано. Оно растет пропорционально кубу температуры излучения. Уравнение первого начала для равновесного излучения может быть теперь записано как

$$CdT = 4\sigma VT^3 dT + \frac{4}{3} \sigma T^4 dV. \quad (2.15)$$

В заключение подраздела приведем уравнения первого начала для процессов поляризации и намагничивания. Ограничимся обсуждением равновесных процессов (потoki отсутствуют). Так как в равновесной ситуации электрическое поле в проводнике равно нулю и не может поэтому сказаться на термодинамическом состоянии тела, мы дальше будем иметь в виду тело — диэлектрик. Состояние диэлектрика характеризуется, как известно, его вектором поляризации \mathbf{P} — электрическим моментом моля вещества. Чтобы изменить состояние диэлектрика, внешние силы должны совершить работу по изменению величины внешних по отношению к нему электрических зарядов, вследствие чего должны измениться электрическая индукция диэлектрика

и его поляризация. Оказывается, что часть этой работы, связанная с малым изменением поляризации, может быть представлена в виде

$$\delta W_{\text{ext elec}} = n(\mathbf{E}, d\mathbf{P}), \quad (2.16)$$

где \mathbf{E} является напряженностью электрического поля в диэлектрике, а $d\mathbf{P}$ — изменением поляризации. Поле и диэлектрик считаются однородными, n — количество вещества. Вывод выражения (2.16) можно найти, например, в § 10 «Электродинамики сплошных сред»⁹. В итоге уравнение первого начала для процесса поляризации диэлектрика принимает вид

$$CdT = dE - n(\mathbf{E}, d\mathbf{P}). \quad (2.17)$$

Перейдем к намагничиванию. Состояние магнетика определяется его намагниченностью — магнитным моментом \mathbf{M} одного моля. На величину намагниченности влияет создаваемое внешними по отношению к магнетикку токами магнитное поле. Чтобы изменить состояние магнетика, надо изменить это поле, что достигается изменением токов. Меняющееся магнитное поле порождает вихревое электрическое поле, препятствующее изменению токов. Работа внешней электродвижущей силы по преодолению этого сопротивления и определяет работу внешней среды по изменению состояния магнетика. Оказывается, что часть этой работы, связанная с малым изменением намагниченности $d\mathbf{M}$, может быть выражена формулой

$$\delta W_{\text{ext magn}} = n\mu_0(\mathbf{H}, d\mathbf{M}), \quad (2.18)$$

где \mathbf{H} является напряженностью магнитного поля в магнетике, а μ_0 — магнитная постоянная, равная $4\pi 10^{-7}$ Гн/м. Поле и магнетик считаются однородными. Вывод формулы (2.18) можно найти в § 31 «Электродинамики сплошных сред»¹⁰. Таким образом, мы можем написать уравнение первого начала для процесса намагничивания как

$$CdT = dE - n\mu_0(\mathbf{H}, d\mathbf{M}). \quad (2.19)$$

⁹ См.: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. С. 69.

¹⁰ См.: Там же. С. 166.

2.3. Теплоемкости и скрытые теплоты

Как мы говорили в предыдущем подразделе, теплоемкость определяется процессом, который она характеризует. Рассмотрим сначала два простых примера вычисления теплоемкости.

Пусть уравнения состояния некоторого тела представляют собой зависимость $A = A(a, T)$ для термического и $E = E(a, T)$ для калорического уравнения, a — внешний параметр, T — температура. Уравнение первого начала

$$\delta Q = dE + \delta W$$

в таком случае, очевидно, можно представить в виде

$$CdT = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_a dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a} \right)_T + A \right] da.$$

Ясно, что если в ходе процесса остается постоянным внешний параметр a , то теплоемкость C_a такого процесса есть частная производная внутренней энергии по температуре:

$$C_a = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_a.$$

Эта формула полезна, в частности, тем, что в принципе простое экспериментальное определение теплоемкости дает информацию о заведомо существующей, но часто неизвестной функции $E = E(a, T)$.

Пусть процесс характеризуется постоянством термодинамической силы $A(a, T)$. Это условие делает внешний параметр a функцией температуры, и его изменение в данных условиях $(da)_A$ определяется изменением температуры:

$$(da)_A = \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_A dT.$$

Отсюда следует сразу выражение для теплоемкости C_A процесса с постоянной термодинамической силой A :

$$C_A = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_a + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a} \right)_T + A \right] \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_A.$$

Очевидно, эту формулу можно переписать как формулу для разности теплоемкостей:

$$C_A - C_a = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a} \right)_T + A \right] \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_A. \quad (2.20)$$

Значит, для вычисления этой разности нам надо знать оба уравнения состояния. Для идеального газа мы термическое уравнение знаем:

$$p = nR \frac{T}{V}.$$

Для того чтобы получить калорическое уравнение, можно использовать результаты опытов Гей-Люссака по адиабатическому расширению разреженного газа в пустоту. Оказалось, температура газа при этом не меняется. Так как в этом процессе и работа, совершаемая газом, и полученная им теплота равны нулю, то не изменяется и его внутренняя энергия:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = 0.$$

Так как $dT = 0$ и $dV \neq 0$, приходим к выводу:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0,$$

т. е. внутренняя энергия такого газа не зависит от его объема: $E = E(T)$.

Значит, дифференциал внутренней энергии есть просто

$$dE = C_v dT.$$

Из опыта следует, что теплоемкость газа C_v есть величина постоянная, и поэтому калорическое уравнение состояния для идеального газа может быть взято в виде

$$E = C_v T + E_0.$$

Теперь мы можем найти разность

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

для идеального газа. Очевидно,

$$C_p - C_v = nR. \quad (2.21)$$

Мы получили уравнение Майера.

Общее выражение для теплоемкости следует из уравнения первого начала, записанного в форме (2.6):

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{a_1, a_2, \dots, a_n} + \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a_i} \right)_{a_1, a_2, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_n} + A_i \right] \frac{da_i}{dT}.$$

Теплоемкость конкретного процесса определяется конкретными производными $\frac{\partial a_i}{\partial T}$, характерными для этого процесса.

Назовем скрытой теплотой изменения внешнего параметра a_i количество теплоты, которое необходимо сообщить телу для того, чтобы изменить значение a_i на единицу его измерения при постоянной температуре и остальных внешних параметрах:

$$l_{a_i} = \left(\frac{\partial Q}{\partial a_i} \right)_{T, a_1, a_2, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_n}.$$

Из уравнения (2.6) следует, что

$$l_{a_i} = \left(\frac{\partial E}{\partial a_i} \right)_{a_1, a_2, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_n} + A_i.$$

Для идеального газа, очевидно, скрытая теплота изменения объема есть давление:

$$l_V = p.$$

Используя теплоемкость C_{a_1, a_2, \dots, a_n} и скрытые теплоты, мы можем записать уравнение первого начала термодинамики в виде

$$\delta Q = C_{a_1, a_2, \dots, a_n} \cdot dT + \sum_{i=1}^n l_{a_i} da_i.$$

В этой форме Пфаффа функции — коэффициенты перед дифференциалами независимых переменных, определяющих состояние тела, представляют собой теплоемкость C_{a_1, a_2, \dots, a_n} и скрытые теплоты.

2.4. Основные термодинамические процессы и их уравнения

Для конкретного процесса характерна определенная функциональная зависимость параметров друг от друга, называемая уравнением этого процесса. Равновесные процессы идут со скоростями настолько малыми, что мы эти скорости просто считаем равными нулю. Поэтому известные уравнения состояния тела можно назвать и уравнениями некоторых равновесных процессов. Часто рассматривают так называемые изопроецессы, когда в уравнении состояния полагают один из параметров фиксированным и рассматривают возникающую при этом связь между остальными параметрами. Например, уравнение изотермического процесса для идеального газа связывает его объем и давление: $pV = \text{const}$. Но для получения уравнений многих процессов одних уравнений состояния недостаточно, и в этом случае необходимо использовать уравнение первого начала. Такими сравнительно сложно находимыми являются уравнения адиабатического

$$\delta Q = 0$$

и политропического

$$C = \text{const}$$

процессов. Они дают дифференциальную связь между параметрами, и поэтому для нахождения уравнения, связывающего сами параметры без дифференциалов, необходима процедура интегрирования.

Так как по определению теплоемкости

$$\delta Q = CdT,$$

адиабатический процесс можно считать политропическим с нулевой теплоемкостью: $C = 0$. Поэтому мы начнем с получения уравнения политропы для простой системы, состояние которой определяется парой параметров (a, T) .

В дифференциальном виде это уравнение есть

$$CdT = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_a dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a} \right)_T + A \right] da,$$

где C — постоянный параметр. Мы знаем, что

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a} \right)_T = C_a$$

и что

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_T + A = (C_A - C_a)\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A.$$

Поэтому мы можем переписать уравнение как

$$(C - C_a)dT = (C_A - C_a)\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A da.$$

Если нам почему-либо хочется от переменных (a, T) перейти к набору (T, A) , то мы записываем для дифференциала a выражение

$$da = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A dT + \left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_T dA$$

и подставляем его в наше уравнение политропы:

$$(C - C_A)dT = (C_A - C_a)\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_T dA.$$

Теперь используем математический факт

$$\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a = -1$$

и теорему о производной обратной функции, и получим уравнение

$$(C - C_A)dT = (C_a - C_A)\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a dA.$$

Заметим, что фактически это по-прежнему уравнение первого начала, ведь мы пока предполагаемое постоянство теплоемкости не использовали. Применим его к идеальному газу, считая параметр a объемом газа:

$$(C - C_p)dT = (C_v - C_p)\frac{T}{P}dp.$$

Поделим обе части уравнения на $(C_v - C_p)T$:

$$\frac{C - C_p}{C_v - C_p} \frac{dT}{T} - \frac{dp}{P} = 0.$$

Если сейчас мы, наконец, объявим теплоемкость C постоянной величиной, то уравнение легко интегрируется:

$$\frac{T^{\frac{C-C_p}{C_V-C_p}}}{p} = \text{const.}$$

Введем показатель политропы

$$n = \frac{C-C_p}{C-C_V}.$$

Так как

$$\frac{C-C_p}{C_V-C_p} = \frac{n}{n-1},$$

то уравнение политропического процесса для идеального газа может быть записано как

$$T^n p^{1-n} = \text{const.}$$

Соответственно уравнение адиабатического процесса есть

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const},$$

где показатель адиабаты

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}.$$

Исключая с помощью термического уравнения состояния температуру из уравнения адиабаты, легко записать его в виде

$$pV^\gamma = \text{const.}$$

Наконец, при использовании пары переменных T и V получаем его как

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$

Сейчас в качестве примера использования уравнения первого начала рассмотрим вопрос о зависимости температуры равновесной земной атмосферы от высоты z над поверхностью Земли. Запишем уравнение (2.1) в виде

$$\Delta K_{\text{CM}} + \Delta E = -W + Q \quad (2.22)$$

и применим его к процессу, в ходе которого моль воздуха поднялся с высоты z на высоту $z + dz$.

Давление, температура, молярный объем v заведомо зависят от высоты и, если воздух рассматривать как идеальный газ, связаны термическим уравнением состояния:

$$v = \frac{RT}{p}.$$

Калорическое уравнение состояния, определяющее внутреннюю энергию моля e , есть

$$e = c_v T + e_0,$$

где c_v — молярная теплоемкость при постоянном объеме, e_0 — постоянная.

В равновесной атмосфере кинетическая энергия моля как до, так и после перемещения равна нулю. Поднявшись на новую высоту с меньшим давлением среды, моль воздуха, расширяясь, совершит работу $p dv$. В силу плохой теплопроводности воздуха можно считать, что эта работа совершается адиабатически. Тогда уравнение процесса будет сведено к формуле

$$c_v dT = -RdT + v dp.$$

Механическое равновесие обеспечивается тем, что перепад давления между высотами $z + dz$ и z компенсирует вес воздуха:

$$dp = -\rho g dz,$$

где ρ — плотность воздуха на высоте z . Поэтому уравнение первого начала может быть переписано:

$$c_p dT = -Mg dz,$$

или как уравнение для высотного градиента температуры атмосферы:

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{Mg}{c_p}.$$

Здесь M — масса моля, c_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении. Воздух преимущественно состоит из двухатомных молекул, поэтому, оценивая dT/dz , положим $c_p = \frac{7}{2}R$. Возьмем $g = 10 \text{ м/с}^2$, а $M = 0,029 \text{ кг/моль}$.

Тогда $dT/dz = -9,97 \text{ К/км}$. Этот результат дает несколько бóльшую скорость падения температуры атмосферы с высотой, чем наблюдаемая на опыте, но его вполне можно принять как удовлетворительный.

Так как производная температуры по высоте оказалась не зависящей от высоты, зависимость температуры от высоты оказывается линейной:

$$T = T_0 - \frac{Mg}{c_p} z.$$

Здесь T_0 — температура на поверхности Земли. Очевидно, до высот, удовлетворяющих неравенству

$$z \ll \frac{T_0 c_p}{gM},$$

атмосферу можно считать изотермической. Если положить $T_0 = 300$ К, то $\frac{T_0 c_p}{gM} \approx 27$ км. Таким образом, на высотах 2–3 км и ниже для воздуха атмосферы

можно использовать уравнение состояния

$$p = \rho RT_0 / M.$$

Отсюда после дифференцирования

$$\frac{dp}{dz} = (RT_0 / M) \frac{d\rho}{dz},$$

и для равновесной атмосферы, где

$$\frac{dp}{dz} = -g\rho,$$

получаем уравнение

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{Mg}{RT_0} p.$$

Решением этого уравнения является так называемая барометрическая формула

$$p = p_0 e^{-\frac{Mg}{RT_0} z},$$

в которой через p_0 обозначено давление на поверхности Земли.

Реальная сложная немонотонная зависимость температуры атмосферы от высоты показана на рис. 2.5.

Рассмотрим еще одну небольшую задачу, решение которой мы вскоре используем. Пусть n молей идеального газа совершают циклический процесс, состоящий из двух изотерм с температурами T_1 и T_2 , $T_1 > T_2$ и двух

адиабат. Пусть теплота, полученная газом при температуре T_1 , равна Q_1 , и, соответственно, при температуре T_2 равна Q_2 . Покажем, что для этого цикла, называемого циклом Карно, выполняется уравнение

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (2.23)$$

На рис. 2.6 этот цикл в осях (V, p) представлен графически. Участки цикла, как мы уже знаем, описываются уравнениями

$$pV = \text{const} \text{ (изотермы)}$$

и

$$pV^\gamma = \text{const} \text{ (адиабаты)},$$

а для элементарной теплоты справедливо выражение

$$\delta Q = C_V dT + nR \frac{T}{V} dV.$$

Отсюда следует, что

$$Q_1 = \int_1^2 \delta Q = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1},$$

где V_1 и V_2 — объемы газа в состояниях 1 и 2.

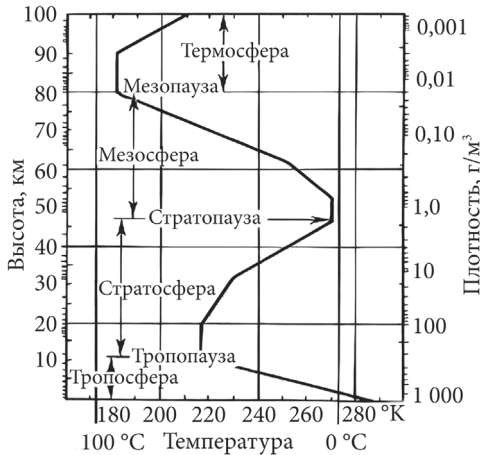


Рис. 2.5. Зависимость температуры атмосферы от высоты¹¹

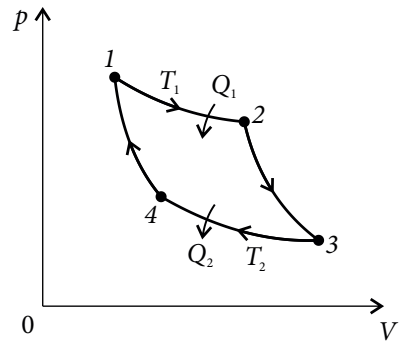


Рис. 2.6. Цикл Карно. Участки 1–2 и 3–4 являются изотермами с температурой T_1 и T_2 соответственно; участки 2–3 и 4–1 являются адиабатами

¹¹ См.: Никифоров А. И. Термодинамика и теплопередача : учеб. пособие. СПб., 2012. Гл. 6.3 // Studfile.net : Файловый архив студентов. URL: <https://studfile.net/preview/8840830/page:6/> (дата обращения: 15.08.2022).

Аналогично

$$Q_2 = \int_3^4 \delta Q = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4};$$

V_3 и V_4 — объемы газа в состояниях 3 и 4. Мы видим, что при температуре T_1 газ тепло получает, при температуре T_2 отдает; $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$.

Таким образом,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = nR \ln \frac{V_2 V_4}{V_1 V_3}.$$

Состояния 2 и 3 принадлежат адиабате 2–3, состояния 1 и 4 — адиабате 1–4, поэтому мы можем написать равенства

$$T^{(2)} V_2^{\gamma-1} = T^{(3)} V_3^{\gamma-1},$$

$$T^{(1)} V_1^{\gamma-1} = T^{(4)} V_4^{\gamma-1};$$

здесь $T^{(i)}$ есть температура газа в состоянии i .

Следовательно,

$$\left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} = \frac{T^{(3)}}{T^{(2)}},$$

$$\left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \frac{T^{(1)}}{T^{(4)}}$$

и

$$\left(\frac{V_2 V_4}{V_1 V_3} \right)^{\gamma-1} = \frac{T^{(3)} T^{(1)}}{T^{(2)} T^{(4)}}.$$

Но так как $T^{(1)} = T_1$, $T^{(2)} = T_1$, $T^{(3)} = T_2$ и $T^{(4)} = T_2$, приходим к выводу, что аргументом логарифма в выражении для суммы так называемых приведенных теплот $\frac{Q_1}{T_1}$ и $\frac{Q_2}{T_2}$ (теплоты поделены на температуру, которую тело имело, получая (отдавая) это тепло) является единица. Таким образом, мы доказали, что для цикла Карно сумма приведенных теплот равна нулю.

Из уравнения первого начала следует, что для любого цикла итоговая теплота, полученная телом, равна совершенной телом в ходе цикла работе.

В цикле Карно $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$. Поэтому для совершенной газом работы W мы имеем выражение

$$W = Q_1 - |Q_2|.$$

Назовем для любого цикла отношение совершаемой работы к полученной теплоте Q_1 коэффициентом полезного действия цикла η :

$$\eta = \frac{W}{Q_1}.$$

Для цикла Карно мы нашли, что

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

Поэтому для цикла Карно, совершаемого идеальным газом,

$$W = Q_1 + Q_2 = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right),$$

и коэффициент полезного действия

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Он определяется отношением температур термостатов, в контакте с которыми газ получает и отдает тепло.

2.5. Модули упругости и теплоемкости

Рассмотрим здесь весьма общее соотношение между характеристиками термодинамических систем, для установления которого достаточно 1-го начала термодинамики. Речь идет о связи модулей упругости с теплоемкостями. Модуль упругости определяется как отношение приращения давления к вызвавшему его относительному изменению объема:

$$K = -\frac{dp}{\frac{dV}{V}} = -V \frac{dp}{dV}.$$

Знак «минус» включен в определение K с целью сделать K положительным. Величина отношения $\frac{dp}{dV}$ зависит от протекающего в системе процесса.

В частности, можно говорить о изотермическом

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

и адиабатическом

$$K_{\text{ад}} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\text{ад}}$$

модулях. Очевидно,

$$\frac{K_{\text{ад}}}{K_T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\text{ад}}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}.$$

В предыдущем подразделе мы видели, что уравнение первого начала для простой системы можно записать в виде следующей формулы:

$$(C - C_a) dT = (C_A - C_a) \left(\frac{\partial T}{\partial a} \right)_A da.$$

Будем дальше считать a объемом и A , соответственно, давлением, и представим в этом уравнении дифференциал температуры как

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp.$$

Кроме того, положим $C = 0$ и превратим тем самым уравнение в уравнение адиабаты:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0.$$

Отсюда мы находим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\text{ад}} = -\gamma \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V}.$$

Воспользуемся теоремой о производной обратной функции:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ад}} = -\gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Домножим обе части этого уравнения на $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ для того, чтобы правая его часть после этого превратилась в γ . Итак,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ад}} = \gamma,$$

или

$$\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ад}}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \gamma.$$

Левая часть этого соотношения, как мы знаем, является отношением модулей упругости, а справа стоит отношение теплоемкостей:

$$\frac{K_{\text{ад}}}{K_T} = \frac{C_p}{C_V}.$$

Это соотношение замечательно своей термодинамической общностью, оно связывает механические и тепловые характеристики любых простых систем, сколь угодно разнообразных на микроскопическом уровне.

Из уравнения Майера следует, что для идеального газа $C_p > C_V$. Оказывается, что (почти) всегда $C_p > C_V$ и, следовательно, адиабатический модуль упругости (почти) всегда больше изотермического модуля.

2.6. Зависимость теплоты реакции от температуры

В качестве последнего примера приложения первого (и только первого) начала покажем, как с его помощью можно решить простейшую задачу термохимии. Пусть некоторая система A в ходе эндотермической реакции может превратиться в систему B , поглотив некоторое количество теплоты Q .

Реакция может быть проведена при разных температурах. Пусть необходимое для ее проведения тепло зависит от температуры реакции. Первое начало позволяет ответить на вопрос о том, как и в зависимости от чего меняется теплота реакции при изменении температуры, если сделать одно упрощающее предположение, а именно пренебречь возможным изменением объема вещества в результате реакции и, тем самым, не учитывать при записи уравнения первого начала работу. Тогда в очевидных обозначениях для реакции при температуре T оно имеет вид

$$E_B(T) - E_A(T) = Q(T).$$

Теперь представим себе, что мы сначала нагрели систему A до температуры $T + dT$, провели реакцию, на что потребовалась теплота $Q(T + dT)$ и затем уже систему B остудили до температуры T . Если C_A и C_B есть теплоемкость системы A и B , то для второго процесса уравнение первого начала запишется так:

$$E_B(T) - E_A(T) = C_A dT + Q(T + dT) - C_B dT.$$

Из написанных уравнений следует, что

$$Q(T + dT) - Q(T) = (C_B - C_A) dT$$

или что скорость роста теплоты реакции вследствие роста температуры реакции определяется разностью теплоемкостей вещества в форме B и форме A :

$$\frac{dQ}{dT} = C_B - C_A.$$

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Каким должно быть взаимодействие между микрочастицами, из которых построено макроскопическое тело, чтобы применение формулы, определяющей экстенсивность физической величины, было достаточно оправданным?

2. В лексике, используемой в термодинамике и сегодня, присутствуют термины, напоминающие об устаревших и неверных представлениях о теплоте как о некотором флюиде (теплороде, флогистоне и т. п.), общее количество которого сохраняется при тепловых контактах (поток тепла, количество теплоты, теплоемкость). Но в определенных ситуациях модель теплорода вполне работоспособна. Когда же ей можно пользоваться? Какая величина может выступить в роли теплорода?

3. Согласно теории теплорода параллельно идущие нагрев и расширение тела определяются фактом проникновения в тело при нагревании теплорода — тело «разбухает» при появлении в нем теплорода. Может ли теория теплорода справиться

с тем фактом, что, например, вода при нагреве от 0 до 4 °С (при постоянном давлении) сжимается?

4. Как следует изменить опыты графа Румфорда по доведению до кипения воды, используемой для охлаждения сверл при сверлении пушечных стволов, чтобы опыты стали указывать на слабость теории теплорода? Ведь ясно, что стружка отделяется от заготовки, теплород высвобождается и, попадая в воду, нагревает ее. Все прекрасно объясняется!

5. Сформулируйте теорему К. А. Шварца о необходимых и достаточных условиях полноты дифференциального выражения.

6. Назовите физические величины, задание которых как функций состояния тела необходимо для конкретизации выражения для элементарной теплоты, получаемой этим телом в ходе равновесного процесса.

7. Может ли теплоемкость быть отрицательной?

8. Может ли теплоемкость быть сколь угодно большой?

9. Могут ли совпасть теплоемкости изобарического и изохорического процессов?

3. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

3.1. Исходные формулировки второго начала

Второе начало состоит из двух утверждений, во многом независимых. Это аксиомы, в которых выражен опыт. Первое утверждение трактует взаимные превращения теплоты и работы. Что такое возможно, известно давно. Еще пещерный человек умел превратить работу силы трения в тепло, достаточное для воспламенения какого-либо сухого мха, и так добыть огонь. Получить же работу за счет тепла первым сумел математик Герон, живший в Александрии в I в. н. э. Он изобрел так называемый эолипил, т. е. «ветряной шар», в который поступал по трубкам, служащим одновременно осью вращения шара, пар из котла, где

нагревалась вода (рис. 3.1). Пар выходил из шара из двух других изогнутых трубок, установленных перпендикулярно оси вращения, и заставлял шар вращаться.

Много позже Герона, в начале XIV в., монах Бертольд Шварц изобрел порох, и появилось огнестрельное оружие. В конце XVII в. англичанин Томас Сэвери построил первую паровую машину, которая работала, откачивая воду из шахты. В течение XVIII в. паровые машины были весьма усовершенствованы, прежде всего

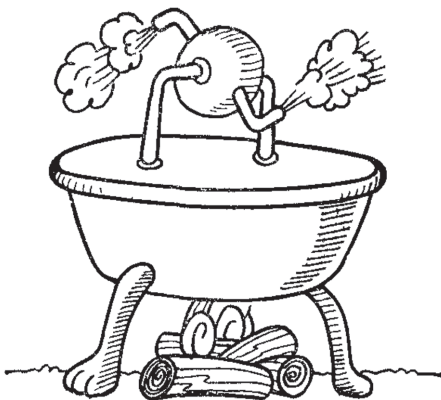


Рис. 3.1. Эолипил Герона¹²

¹² Рисунок из кн.: Фен Дж. Машины, энергия, энтропия. М., 1986. С. 25.

в 1774–1784 гг. Джеймсом Уаттом (1736–1819). Ближе к концу XIX в. появились двигатели внутреннего сгорания и автомобили, а в XX в. человек с помощью ракет начал освоение космоса. И это все тепловые машины.

Итак, теплота может быть превращена в работу (запишем это высказывание символически как $Q \rightarrow W$), и работа переходит в тепло ($W \rightarrow Q$). Так как и Q , и W есть характеристики процессов, то для обсуждения, например, превращения теплоты в работу мы должны представить себе три тела. Первое при тепловом контакте нагревает второе, второе полученную в процессе теплообмена энергию тратит на совершение работы над третьим телом (рис. 3.2). Второе тело естественно назвать рабочим.

Анализ работы тепловых машин, принятый в 1824 г. французским инженером Сади Карно (1796–1832), привел к установлению физического закона — второго начала термодинамики: *невозможен процесс, имеющий единственным своим результатом полное превращение в работу отнятого у некоторого тела тепла.*

Будем далее считать, что рабочее тело получает тепло Q_1 от термостата с температурой T_1 и совершает работу W в ходе некоторого циклического процесса. Идеальная машина может повторить этот цикл сколько угодно раз. Так как состояния термостата и рабочего тела в конце цикла совпадают с начальными, то второе начало требует справедливости неравенства

$$Q_1 > W.$$

Работа любого тела в циклическом процессе по первому началу равна поступившему в тело в ходе цикла теплу Q :

$$W = Q.$$

Следовательно, второе начало говорит о том, что в ходе цикла непревращенная в работу W теплота Q_2 (часть Q_1) должна быть отдана какому-то четвертому телу, которое обязательно надо показать на физической схеме циклически работающей тепловой машины. Пусть это четвертое тело будет холодным термостатом с температурой T_2 . Будем дальше называть его холодильником, а термостат с температурой T_1 — нагревателем. И покажем физическую схему работы тепловой машины на рис. 3.3.

Хотя главный интерес для нас заключается в обсуждении работы тепловой машины, надо отметить, что полное превращение тепла в работу возможно, когда рабочее тело в процессе совершения работы (обычно расширения)

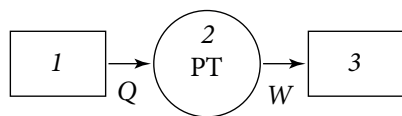


Рис. 3.2. Схема превращения тепла в работу ($Q \rightarrow W$)

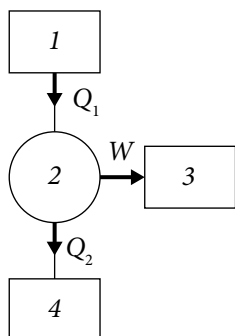


Рис. 3.3. Физическая схема работы тепловой машины:

- 1 — нагреватель; 2 — рабочее тело;
3 — тело, в контакте с которым совершается работа;
4 — холодильник; $W = Q_1 - Q_2$, $Q_2 > 0$

полностью превращает полученное от нагревателя тепло в работу, но при этом рабочее тело уходит из исходного состояния, и вот это изменившееся состояние рабочего тела обеспечивает справедливость приведенной выше формулировки второго начала, предложенной Уильямом Томсоном (лордом Кельвином), и в таком некротовом процессе.

Рудольф Клаузиус предложил термин «компенсация» (превращение тепла в работу) для логической суммы высказываний о стоке тепла Q_2 в холодильник в случае цикла рабочего тела и об изменении состояния

рабочего тела для нециклического процесса. Используя этот термин, мы можем формулировку Томсона превратить в следующее утверждение: **невозможно превращение теплоты в работу без компенсации.**

Назовем вечным двигателем второго рода машину, способную превращать теплоту в работу без компенсации. Тогда второе начало можно прочитать так: **невозможен вечный двигатель второго рода.**

Почему такую гипотетическую машину можно назвать вечным двигателем? Потому что, как указано в книге Дж. Фена, «охлаждение одной кубической мили воды на 1°C могло бы дать всю энергию, потребляемую Соединенными Штатами за 24 часа. В океанах содержатся миллионы кубических миль воды. Более того, Солнце греет эту воду с такой скоростью, что каждые 10 квадратных миль поверхности океана получают за единицу времени столько энергии, сколько расходуют США. Беда в том, что если мы извлекаем теплоту из океана, чтобы привести в действие тепловую машину, то часть этой теплоты необходимо сбросить куда-то при более низкой температуре. Вопрос в том, где найти такой холодильник»¹³.

Перейдем к обсуждению обратного превращения — превращения работы в теплоту. Как известно из опыта, прежде всего из многочисленных и разнообразных опытов Дж. Джоуля, работа превращается в тепло полностью, $W \equiv Q$. Схема одного из опытов приведена на рис. 3.4.

¹³ Фен Дж. Машины, энергия, энтропия. С. 137.

Подвешенный на нити опускающийся груз через эту нить приводит во вращение мешалку, помещенную в жидкость. Жидкость вследствие работы перемешивания нагревается, и полученное ею тепло можно определить, зная ее теплоемкость и измерив изменение ее температуры. А совершенная при перемешивании работа определяется по перемещению груза под влиянием силы тяжести. Опыты Джоуля отличались исключительной точностью измерения всех величин.

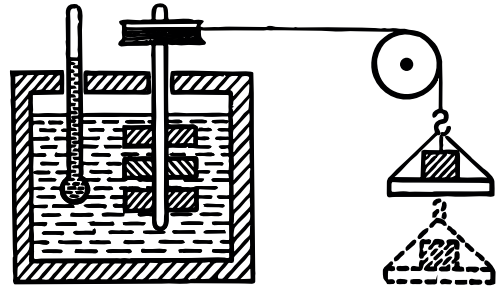


Рис. 3.4. Схема опыта Джоуля¹⁴

Таким образом, второе начало устанавливает, так сказать, асимметрию процессов превращения теплоты в работу и работы в теплоту. Эту асимметрию можно выразить символами:

$$Q_1 \supseteq W = Q_1 - Q_2, \quad Q_2 > 0,$$

$$W \not\Rightarrow Q.$$

Она обусловлена, конечно, качественной разницей двух способов передачи энергии — макроскопического (работа) и микроскопического (теплота).

Теперь нам надо превратить эти общие утверждения в более удобные для применения формулировки.

3.2. Независимость КПД тепловой машины от выбора рабочего тела

Представим себе две одинаково (за единственным исключением) устроенные тепловые машины. Исключение состоит в том, что рабочие тела машин различаются. Естественно думать, что по этой причине и КПД машин могут быть различными. Обозначим эти КПД как η и η' .

Пусть $\eta > \eta'$. Тогда работа, совершаемая машинами в ходе цикла, равна $W = \eta Q_1$ и $W' = \eta' Q'_1$. При $Q_1 = Q'_1$ в таком случае $W > W'$. Это, в свою очередь, означает, что $Q_2 < Q'_2$.

¹⁴ См.: Фен Дж. Машины, энергия, энтропия. С. 135.

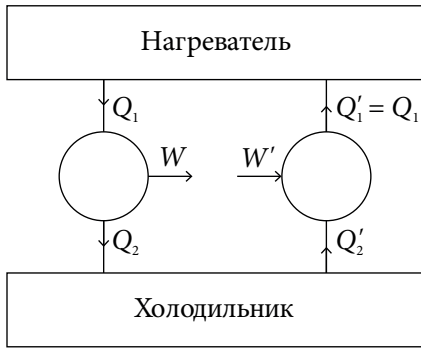


Рис. 3.5. К доказательству независимости КПД тепловой машины от выбора ее рабочего тела. Тепловая машина с КПД η совершает работу $W = Q_1 - Q_2$, которая используется для приведения в действие холодильной машины. При работе холодильной машины в качестве тепловой ее КПД равен η'

Тепловая машина, рабочее тело которой совершает циклический процесс в направлении, обратном тому, при котором машина превращает теплоту в работу, становится холодильной машиной. При этом теплота Q'_2 отнимается у холодильника и благодаря работе W' над «рабочим телом» теплота Q'_1 поступает в нагреватель. Все эти величины по модулю те же самые, что при работе машины в качестве тепловой.

Пусть между одними и теми же нагревателем и холодильником машина с КПД η работает как тепловая, а с КПД η' — как холодильная, причем работа тепловой машины направляется на приведение в действие машины холодильной (рис. 3.5).

Очевидно, единственным результатом цикла, совершаемого сопряженными машинами, будет потеря холодильником тепла $Q'_2 - Q_2$, превращенного в работу $W - W'$ полностью, так как из

$$Q_1 = Q_2 + W$$

и

$$Q'_1 = Q'_2 + W',$$

и из $Q_1 = Q'_1$ следует, что

$$Q'_2 - Q_2 \equiv W - W',$$

и оба эти количества положительны.

Процесс, единственным результатом которого является полное превращение в работу отнятого у некоторого тела (холодильника) тепла, в соответствии со вторым началом невозможен. Значит, предположение $\eta > \eta'$ надо отвергнуть.

Если же мы предположим, что $\eta' > \eta$, то нам следует в нашем рассуждении при сопряжении машин машину с КПД η' рассматривать как тепловую, а с КПД η — как холодильную, вследствие чего оказывается, что

$$Q_2 - Q'_2 \equiv W' - W > 0,$$

что невозможно согласно формулировке второго начала по Томсону.

Единственная остающаяся возможность $\eta = \eta'$ не приведет к противоречию со вторым началом, так как в этом случае итоговая теплота и работа равны нулю, и никакого превращения теплоты в работу в результате цикла не происходит.

Мы ранее нашли, что КПД цикла Карно равен

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

предполагая, что рабочим телом цикла является идеальный газ. Сейчас мы уже можем утверждать, что КПД цикла Карно дается этим выражением независимо к используемому рабочему телу. Это позволяет нам, в принципе, избавиться температуру от зависимости от выбора термометрического тела. Так как по определению КПД

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

то

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right)_c.$$

Мы можем определить температуру T любого термометрического тела, используя его как нагреватель в цикле Карно с холодильником — водой в тройной точке T_0 :

$$T = T_0 \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right)_c.$$

Измерять надо будет Q_1 и Q_2 . Если опыт укажет, что термометрическое тело холоднее воды в состоянии тройной точки, то воду следует использовать как нагреватель, а тело — как холодильник.

Заметим, что в рассуждении с сопряженными машинами не было сделано никакого предположения о их рабочих циклах, а для проведения цикла Карно нет необходимости знать температуры термостатов.

3.3. Равенство Клаузиуса. Энтропия

Пусть некоторое тело совершает равновесный циклический процесс, в остальных отношениях произвольный. Для большей конкретности изобразим цикл на рис. 3.6 замкнутой гладкой линией на плоскости, хотя мы имеем в виду, вообще говоря, кривую в многомерном пространстве состояний. Проведем на этом рисунке семейство адиабатических кривых, ведь с любым телом можно устроить адиабатический (да и изотермический) процесс. В многомерном случае адиабаты будут принадлежать адиабатическим поверхностям.

Среди адиабат найдутся крайние, только касающиеся кривой, изображающей цикл, в точках 1 и 2. Другие интересующие нас адиабаты будут для кривой цикла секущими.

Рассмотрим две точки цикла, a и b , принадлежащие в то же время двум соседним адиабатическим кривым. Проведем из точки a изотермическую кривую до пересечения с адиабатой, которой принадлежит точка b , и из точки b проведем изотерму до пересечения с адиабатой, на которой лежит точка a .

Эти изотермы определяются температурами T_a и T_b . В результате на рис. 3.6 появляется показанный штриховкой цикл Карно, изотермы которого близки к двум участкам цикла, который мы рассматриваем и которые сопоставлены друг с другом двумя близкими адиабатами. Представим себе наше тело совершившим этот цикл Карно, получив на изотерме T_a теплоту δQ_a и на изотерме T_b теплоту δQ_b . Пусть T_a больше T_b и, соответственно, $\delta Q_a > 0$, $\delta Q_b < 0$. Тогда, как нам известно,

$$\frac{\delta Q_a}{T_a} = \frac{|\delta Q_b|}{T_b},$$

или

$$\frac{\delta Q_a}{T_a} + \frac{\delta Q_b}{T_b} = 0.$$

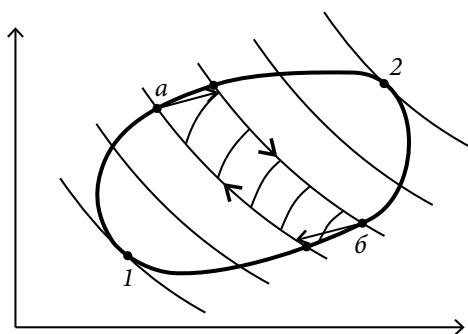


Рис. 3.6. Произвольный цикл и семейство адиабат. Оси «системы координат» не поименованы умышленно; точки a и b являются точками пересечения кривой цикла с двумя соседними адиабатами

Таким образом, сумма приведенных теплот для цикла Карно, изотермы которых близки к участкам произвольного цикла, лежащим между соседними адиабатами, равна нулю. Будем теперь неограниченно увеличивать число адиабат таким образом, чтобы изотермические участки возникающих потенциальных циклов

Карно стягивались к точке кривой произвольного цикла. Представляется ясным, что сумма приведенных теплот для произвольного цикла, $\oint \frac{\delta Q}{T}$, является пределом суммы приведенных теплот для циклов Карно, изотермы которых заключены между соседними адиабатами, пересекающими кривую цикла. Но для каждого такого цикла Карно сумма приведенных теплот равна нулю, поэтому интеграл

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

для любого равновесного цикла любого макроскопического тела. Это равенство называется равенством Клаузиуса. Оно говорит нам о том, что приведенная теплота является полным дифференциалом некоторой функции состояния тела:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS.$$

Величину S принято называть энтропией. Данное уравнение выражает собой второе начало термодинамики равновесных процессов в математически конкретной, удобной для дальнейшего исследования форме.

Математики знают, что пфаффовые формы, являющиеся полными дифференциалами, делятся на так называемые голономные и неголономные формы. Для голономных существуют интегрирующие множители, т. е. такие функции $\mu(x_1, x_2, \dots, x_p, \dots, x_n)$, что произведение μ и формы

$$\delta\Pi = \sum_{i=1}^n X_i(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_i$$

оказывается полным дифференциалом некоторой функции $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_n)$:

$$\mu\delta\Pi \equiv d\Phi.$$

Форма $\delta\Pi$ неголономна в том случае, когда для нее можно найти единственный тривиальный множитель $\mu = 0$, дающий в качестве Φ постоянную. В связи с этими определениями второе начало равновесной термодинамики можно прочесть как утверждение о том, что равновесный элемент тепла всегда является голономной пфаффовой формой с обратной абсолютной температурой $\frac{1}{T}$ в качестве интегрирующего множителя.

Это высказывание называется формулировкой второго начала по К. Каратеодори, который был немецким математиком, заинтересовавшимся аксио-

матическим построением термодинамики. Он пришел к своей формулировке, которая содержательно, конечно, ничем не отличается от выводов Клаузиуса, своим путем, без использования цикла Карно, отталкиваясь от принципа адиабатической недостижимости — положения, вытекающего из формулировки второго начала по Кельвину.

Представим себе, что некоторое тело из своего состояния 1 термодинамического равновесия, получив в результате контакта с термостатом тепло $\delta Q > 0$, перешло в равновесное состояние 2 . При сколь угодно малом δQ состояния 1 и 2 будут сколько угодно близки. Уравнение первого начала применительно к этому процессу запишем как

$$\delta Q = dE + \delta W_{12},$$

где dE — разность значений внутренней энергии тела в состояниях 2 и 1 , а δW_{12} — совершенная в ходе процесса работа. Допустим, что существует возможность вернуть тело из состояния 2 в состояние 1 в адиабатическом процессе, уравнение которого есть

$$0 = -dE + \delta W_{21},$$

т. е. допустим, что состояние 1 достижимо из состояния 2 вдоль адиабаты. Но если мы сложим уравнения, то найдем, что

$$\delta Q = \delta W_{12} + \delta W_{21} > 0,$$

т. е. взятое у термостата тепло было полностью превращено телом в работу в результате совершенного телом цикла. Контакта с другими термостатами не было. Такой процесс невозможен. Очевидно, к противоречию с исходной формулировкой второго начала нас привело предположение о адиабатической достижимости состояния 1 из состояния 2 .

Мы приходим к принципу адиабатической недостижимости: в пространстве равновесных состояний в сколь угодно малой окрестности любого состояния тела существуют отличные от него другие состояния равновесия, не достижимые из первого в адиабатическом процессе.

В 1909 г. К. Каратеодори в журнале *Mathematische Annalen* опубликовал работу «Об основах термодинамики»¹⁵. В этой статье формулируется и доказывается следующая теорема:

¹⁵ Статья опубликована на русском языке в кн.: Развитие современной физики : сб. ст. / отв. ред. Б.Г. Кузнецов. М., 1964. С. 188–222.

«...Пусть задано уравнение Пфаффа

$$dx_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = 0 \quad (17)$$

(уравнение адиабаты $\delta Q = 0$), где X_k конечные, непрерывно дифференцируемые функции от x_p , и пусть известно, что в любой окрестности любой точки P пространства x_n есть точки, недостижимые вдоль кривых, удовлетворяющих этому уравнению.

Тогда для левой части уравнения (17) обязательно существует множитель, обращающий его в полный дифференциал»¹⁶.

Если «пространство x_n » является пространством состояний термодинамического равновесия, то среди переменных x_0, x_1, \dots, x_n есть какая-то эмпирическая температура t . И возможно, опираясь на полноту возникающего после домножения дифференциала, показать, что интегрирующий множитель может быть выбран функцией только от этой температуры. Такой множитель может рассматриваться как некая другая — абсолютная — температура (точнее, как $\frac{1}{T}$).

Очевидно, адиабатическая недостижимость означает возможность «расслаивания» пространства состояний поверхностями с фиксированными значениями энтропии, непересекающимися и несоприкасающимися.

Термин «энтропия» предложил Р. Клаузиус. В его работе «Механическая теория тепла» сказано: «...Мы можем выразить результат простого кругового процесса, сказав, что совершились два превращения: одно из теплоты в работу (или наоборот) и другое превращение из теплоты более высокой температуры в теплоту более низкой температуры (или наоборот); тогда второе начало должно выражать отношение между этими двумя превращениями».

И далее: «Стоящее под знаком интеграла выражение $\frac{dQ}{\tau}$... является

дифференциалом некоторой связанной с состоянием тела величины, и притом такой величины, которая полностью определена, если известно состояние тела в рассматриваемый момент, хотя бы ничего не было известно о пути, по которому тело в рассматриваемое состояние пришло. Ибо только в этом случае интеграл может быть равен нулю всегда, независимо от того, через какие изменения прошло тело, возвращаясь к начальному состоянию. Мне пришлось уже в другом месте... после введения некоторого расширения принципа эквивалентности превращений, предложить назвать эту величину энтропией, от греческого слова τροπή — превращение»¹⁷.

¹⁶ Развитие современной физики. С. 203.

¹⁷ Цит. по: Второе начало термодинамики. М.; Л., 1934. С. 144, 156.

3.4. Основное уравнение равновесной термодинамики. Вычисление энтропии

Если в уравнение первого начала мы вместо dQ поставим TdS , то объединим первое начало со вторым и получим основное уравнение равновесной термодинамики:

$$TdS = dE + \sum_i A_i da_i. \quad (3.1)$$

Используя это уравнение, мы можем найти изменение энтропии любого тела с известными уравнениями состояния

$$E = E(T, a_1, a_2, \dots, a_n)$$

и

$$A_i = A_i(T, a_1, a_2, \dots, a_n)$$

в ходе равновесного процесса, интегрируя дифференциал энтропии по кривой, представляющей этот процесс в пространстве термодинамических состояний тела:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dE + \sum_i A_i da_i}{T}. \quad (3.2)$$

Здесь S_1 — энтропия начального, а S_2 — конечного состояния.

Мы знаем уравнения состояния идеального газа:

$$E = C_v T + E_0,$$

$$p = nR \frac{T}{V}.$$

Поэтому для идеального газа

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{C_v dT + nR \frac{T}{V} dV}{T}.$$

Выберем кривую интегрирования как контур, показанный на рис. 3.7.

Тогда

$$S_2 - S_1 = \int_1^3 C_{V_1} \frac{dT}{T} + \int_3^2 \frac{nR}{V} dV.$$

Считая, как обычно, что теплоемкость не зависит от конкретного значения объема, получаем, что

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \\ &= C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \end{aligned}$$

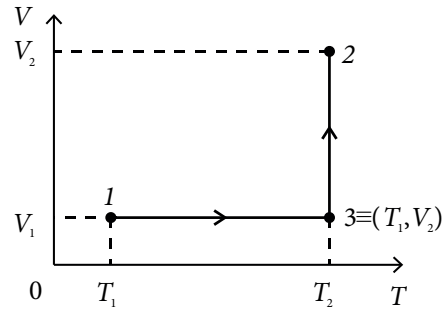


Рис. 3.7. Путь интегрирования для $\int_1^2 dS$

Если некоторым образом выбрать «базовое» состояние (T_0, V_0) , в котором энтропия газа равна S_0 , то энтропия произвольного состояния идеального газа может быть представлена выражением

$$S(T, V) = S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

или

$$S = S_0 + nR \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{C_V}{nR}} \frac{V}{V_0} \right]. \quad (3.3)$$

Запишем его еще для одного моля одноатомного газа:

$$s - s_0 = R \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{v}{v_0} \right]. \quad (3.4)$$

Здесь слева от знака равенства стоят молярные значения энтропии, а справа — объема.

Размерность энтропии, очевидно, есть $\frac{\text{Дж}}{\text{К}}$, или размерность теплоемкости.

Энтропия является экстенсивной величиной, так как ее дифференциал присутствует в основном уравнении равновесной термодинамики, в котором остальные слагаемые экстенсивны, с температурой — интенсивной величиной — в качестве множителя.

Отметим, что с понижением как температуры, так и объема, энтропия идеального газа уменьшается.

3.5. Связь уравнений состояния

Основное уравнение равновесной термодинамики, которое можно записать как

$$dS = \frac{1}{T} \left\{ dE + \sum_i A_i da_i \right\},$$

связывает между собой уравнения состояния.

Действительно, подставив в него подробные выражения для дифференциалов энтропии

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial S}{\partial a_i} \right)_{T, a_1, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_n} da_n$$

и энергии

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial E}{\partial a_i} \right)_{T, a_1, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_n} da_n,$$

мы обнаруживаем, приравнявая коэффициенты перед дифференциалами независимых переменных dT, da_1, \dots, da_n в левой и правой частях уравнения, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n}, \quad (3.5)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a_i} \right)_{T, a_1, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_n} = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial a_i} \right)_{T, a_1, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_n} + A_i \right\}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (3.6)$$

Таким образом, мы нашли выражения для частных производных энтропии через уравнения состояния.

Равенство вторых смешанных производных является необходимым условием полноты дифференциала. Поэтому мы продифференцируем справа и слева уравнение (3.5) по a_p , а (3.6) — по T . Так как левые части получаемых

при этом уравнений заведомого равны, должны быть равны и правые части. Приравнивая их и производя очевидные сокращения, обнаруживаем, что

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a_i}\right)_{T, a_1, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_n} = T \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_1, \dots, a_n} - A_i. \quad (3.7)$$

Значит, если нам известно термическое уравнение состояния $A_i = A_i(T, a_1, \dots, a_n)$, нам известны и частные производные внутренней энергии по внешним параметрам. И если мы каким-то способом узнаем для данного тела его теплоемкость $C_{a_1, \dots, a_n}(T, a_1, \dots, a_n)$, то мы найдем дифференциал внутренней энергии

$$dE = C_{a_1, \dots, a_n} dT + \sum_{i=1}^n \left[T \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_1, \dots, a_n} - A_i \right] da_i, \quad (3.8)$$

после чего определение калорического уравнения состояния становится делом техники. Легко в такой ситуации найти и энтропию, так как для ее дифференциала мы получаем выражение

$$dS = C_{a_1, \dots, a_n} \frac{dT}{T} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_1, \dots, a_n} da_i. \quad (3.9)$$

В качестве примера рассмотрим так называемый газ Ван-дер-Ваальса с термическим уравнением состояния

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2}{V^2} a,$$

где параметры a и b являются некоторыми постоянными. В этом простом случае одного внешнего параметра V для $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ мы получаем

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{n^2}{V^2} a.$$

Значит,

$$dE = C_v dT + \frac{n^2}{V^2} a dV.$$

Вообще говоря, C_V является функцией температуры и объема. Но легко увидеть, что от объема теплоемкость не зависит. Действительно, по определению

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V.$$

Значит,

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{n^2}{V^2} a \right) = 0.$$

Очевидно, по мере увеличения объема газ Ван-дер-Ваальса становится все более похожим на идеальный газ, теплоемкость которого является постоянной величиной. Так как мы убедились, что C_V от объема не зависит, то и для конечного объема мы можем считать теплоемкость газа Ван-дер-Ваальса не зависящей ни от объема, ни от температуры. Поэтому

$$dE = nc_V dT + \frac{n^2}{V^2} a dV,$$

где c_V — теплоемкость одного моля газа Ван-дер-Ваальса при постоянном объеме.

Теперь легко находим калорическое уравнение состояния:

$$E = nc_V T - n^2 \frac{a}{V} + E_0 = n \left(c_V T - \frac{a}{\left(\frac{V}{n} \right)} + e_0 \right).$$

Для внутренней энергии одного моля $e = \frac{E}{n}$ мы нашли выражение

$$e = c_V T - \frac{a}{v} + e_0,$$

где v — молярный объем. И для энтропии находим, что ее дифференциал есть

$$dS = C_V \cdot \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V - nb} dV,$$

откуда для самой молярной энтропии газа Ван-дер-Ваальса получаем выражение

$$s = s_0 + c_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v - b}{v_0 - b}.$$

3.6. Второе начало термодинамики для неравновесных процессов

Представим себе термодинамическую систему, состоящую из нескольких не взаимодействующих и находящихся в индивидуальных равновесиях тел. Энтропия системы представляет собой сумму энтропий этих тел. Пусть теперь «включилось», нарушая равновесие каждого из тел, взаимодействие между ними. Но взаимодействия с окружающей средой нет, система тел изолирована. Тогда по «общему» началу она через какое-то время срелаксирует, возникнет общее состояние равновесия и будет определена энтропия этого конечного равновесного состояния. Оказывается, что данное конечное значение энтропии системы в обсуждаемой ситуации всегда больше начального. К этому надо относиться как к твердо установленному экспериментальному факту, закону природы: *энтропия изолированной системы в спонтанном процессе установления равновесия всегда увеличивается,*

$$d_{i(\text{internal})}S > 0. \quad (3.10)$$

Релаксация в силу определения неравновесности процесса всегда представляет собой процесс неравновесный. Поэтому можно сказать, что выписанное нами неравенство выражает собой второе начало термодинамики для неравновесных процессов. Индекс i в этом неравенстве используется для того, чтобы подчеркнуть принципиальное отличие $d_i S$ от тех элементарных изменений энтропии, которые мы рассматривали ранее и представляли как отношение $\frac{\delta Q}{T}$, где δQ есть теплота, полученная (в алгебраическом смысле) телом от среды в ходе равновесного процесса или, по крайней мере, в ходе процесса с определенной температурой тела T , отличной, может быть, от температуры среды. Это приращение энтропии сейчас естественно пометить индексом e , первой буквой слова *external*, чтобы подчеркнуть, что оно возникает вследствие внешнего воздействия:

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T}.$$

Так как любой реальный, идущий с конечной (не бесконечно малой) скоростью процесс в какой-то мере неравновесен и представляет собой релаксирование под меняющиеся внешние условия, то всегда изменение энтропии является суммой

$$dS = d_e S + d_i S = \frac{\delta Q}{T} + d_i S.$$

Только идеализируя процесс, объявляя его равновесным, мы можем найти разность энтропий S_2 конечного и S_1 начального равновесных состояний как интеграл от $\frac{\delta Q}{T}$. Это не значит, что формула

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

с равновесным элементом теплоты δQ является приближенной. Это значит, что в общем случае процесса, неравновесность которого не лишает определенности температуру тела T (неравновесность проявляется в чем-то другом), в силу заведомой положительности $d_i S$, оказывается справедливым неравенство

$$dS > \frac{\delta_n Q}{T}. \quad (3.11)$$

Появившийся сейчас значок «н» должен подчеркнуть, что $\delta_n Q$ есть тепло, полученное телом при заведомо неравновесном переходе между состояниями с разностью энтропий dS и определенной стартовой температурой T . «Недостача» в приросте полной энтропии dS восполняется в этом случае ее генерацией внутри тела (системы), т. е. добавлением к $\frac{\delta_n Q}{T}$ заведомо положительной $d_i S$.

Интегрируя последнее неравенство по какому-либо циклу, мы получим, что

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

Это так называемое неравенство Клаузиуса. Мы можем объединить его с равенством Клаузиуса и написать

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (3.12)$$

Для равновесного цикла следует использовать равенство. Неравенство подразумевает неравновесность элемента теплоты в интеграле.

Положительная определенность температуры позволяет переписать неравенство (3.11) в виде

$$TdS > \delta_n Q. \quad (3.13)$$

Но TdS есть теплота δQ , полученная телом в ходе любого равновесного процесса, связывающего состояния с энтропиями, различающимися на dS . Поэтому мы можем написать, что

$$\delta Q > \delta_n Q.$$

Чуть позже мы с пользой применим это неравенство при обсуждении условий равновесия тела, находящегося в определенных разных контактах с окружающей средой. Из него также с учетом одинаковости изменения внутренней энергии в сравниваемых процессах следует неравенство для элементарных работ:

$$\delta W > \delta W_n,$$

т. е. мы видим, что работа, совершаемая телом в ходе равновесного перехода из некоторого произвольного состояния в некоторое соседнее, обязательно больше, чем совершаемая при неравновесном переходе между этими же состояниями.

Факт возрастания энтропии изолированной системы очень важен. Через однонаправленное изменение энтропии в физику вошло реальное, т. е. идущее из прошлого в будущее, время (как известно, законы механики и электродинамики инвариантны относительно операции обращения времени).

Именно состояния изолированной системы с большей энтропией во времени являются более поздними, чем состояния с меньшей энтропией.

Закон возрастания энтропии несет бóльшую физическую информацию, чем закон сохранения энергии. Например, с точки зрения закона сохранения энергии возможен как переход тепла от горячего к холодному телу, так и обратный переход — лишь бы полученное количество тепла было равно отданному. Закон возрастания энтропии «отбирает» лишь одно направление процесса. Пусть мы имеем два находящихся в собственных состояниях равновесия тела, с разными температурами T_1 и T_2 . Установим между ними тепловой контакт. Пусть тепло $\delta Q > 0$ перешло от тела с температурой T_1 ко второму телу, т. е. начался заведомо неравновесный процесс теплопередачи. Изменение энтропии изолированной системы двух тел при этом равно

$$d_i S = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2},$$

и по второму началу

$$\delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0,$$

откуда ясно, что $T_1 > T_2$, т. е. тепло спонтанно может идти только от горячего тела к более холодному. Р. Клаузиус предлагал это утверждение в качестве еще одной формулировки второго начала, т. е. аксиомы термодинамики, по своей естественности и наглядности не уступающей каким-нибудь аксиомам геометрии, вроде «через любые две различные точки можно провести прямую». В справедливости так поданного второго начала вряд ли будет сомневаться хоть кто-нибудь с минимальным житейским опытом.

Наверное, первое начало в любой возможной формулировке менее очевидно, чем предложение Р. Клаузиуса, которое мы вывели из роста энтропии изолированной системы. Но его можно получить и из формулировки Кельвина в ходе рассуждения «от противного». Действительно, представим себе, что какое-то тепло $Q > 0$ в результате теплового контакта, нарушая второе начало, спонтанно перешло от холодного тела к горячему. После этого можно заставить рабочее тело тепловой машины совершить цикл, отнять это тепло у горячего тела и часть этого тепла, равную ηQ (η — КПД цикла тепловой машины), превратить в работу, а оставшееся тепло $Q - \eta Q$ вернуть холодному телу. Для тепловой машины это возможное и обычное занятие. Но в результате данного гипотетического процесса, начавшегося со спонтанного перехода тепла Q от холодного к горячему, отнятая только у одного холодного тела итоговая теплота $\eta Q > 0$ полностью превратится в работу, что запрещено постулатом Кельвина. Получающееся противоречие означает, что мы вывели формулировку Клаузиуса из формулировки Кельвина.

Вернемся к формуле для генерируемой в неравновесном теплообмене энтропии $d_i S$. Мы видим, что величина $d_i S$ определяется потоком тепла δQ от горячего к холодному, и она тем больше, чем больше неравновесность процесса, если последнюю измерять разницей температур T_1 и T_2 (хотя обычно именно о приросте энтропии принято говорить как о мере неравновесности). Ясно, что именно различие температур заставляет тепло «течь», и поэтому множитель $(T_1 - T_2)/T_1 T_2$ принято называть термодинамической силой, вызывающей возникновение в системе потока — потока тепла. Вводя обозначения $\delta Q \equiv dX$ и $F \equiv (T_1 - T_2)/T_1 T_2$, мы можем записать для $d_i S$ формулу

$$d_i S = F dX. \quad (3.14)$$

Обобщая ее на случай существования в системе нескольких потоков, получим выражение

$$d_i S = \sum_k F_k dX_k. \quad (3.15)$$

Если прирост энтропии $d_i S$ случился за малое время dt , то, поделив обе части последней формулы на dt , мы найдем, что скорость производства энтропии $d_i S/dt$ определяется скоростями потоков dx_k/dt :

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k F_k \frac{dX_k}{dt}. \quad (3.16)$$

Примером стационарного потока, делающего своим присутствием стационарное состояние тела неравновесным, является постоянный электрический ток. Пусть ток течет через проводник благодаря неоднородности скалярного потенциала φ существующего в проводнике постоянного электрического поля. Если при разности $\varphi_1 - \varphi_2$ потенциалов поля у концов проводника по нему идет ток силой I , то в единицу времени в проводнике, как известно (закон Джоуля — Ленца), выделяется тепло $\dot{Q} = I(\varphi_1 - \varphi_2)$. Предполагаемая стационарность состояния проводника означает, что это тепло отводится в окружающую среду и температура проводника T остается неизменной. Таким образом, внутренние процессы в проводнике, процессы рассеяния свободных носителей заряда, приводят к тому, что внутри проводника, сохраняющего температуру T , со скоростью \dot{Q} генерируется теплота. Значит, скорость генерации приведенного тепла — энтропии — равна

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{\dot{Q}}{T} = \frac{I(\varphi_1 - \varphi_2)}{T}.$$

Или, так как сила тока $I = dq/dt$, где dq — заряд, прошедший за время dt через любое поперечное сечение проводника,

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{T} \frac{dq}{dt}.$$

Мы нашли, что силой, которая управляет генерацией энтропии при движении по проводнику заряда dq со скоростью $I = \frac{dq}{dt}$, является отношение разности потенциалов к температуре:

$$F = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{T}.$$

Обычно слово «поток» употребляют для скоростей переноса тепла, заряда, массы и т. д., и используют для потоков обозначение

$$I_k = \frac{dX_k}{dt}.$$

С его употреблением для скорости генерации энтропии мы получаем формулу

$$\frac{d_t S}{dt} = \sum_k F_k I_k,$$

позволяющую нам, в принципе, проследить изменение во времени (рост) энтропии, вызванное наличием потоков.

Вернемся сейчас к формулировке второго начала Клаузиусом, разрешающей только переход тепла от горячего к холодному. Мы знаем, однако, что холодильная машина отнимает тепло у холодного тела и передает его горячему. Между этими утверждениями нет противоречия, так как в формулировке второго начала присутствует слово «спонтанно», а холодильная машина работает только при условии совершения работы над «рабочим телом наоборот». Таким образом, теплопередача возможна в двух направлениях, но самопроизвольно этот процесс идет только в одну сторону. Поэтому он является примером необратимого процесса, т. е. такого, по определению, который самопроизвольно может протекать только в одном направлении. Другими очевидными примерами такого рода процессов могут быть, скажем, диффузия или расширение газа в пустоту. Они, как и теплообмен при конечной разности температур, являются, конечно, процессами неравновесными. Вообще, все необратимые процессы неравновесны. И наоборот, практически всегда неравновесные процессы являются необратимыми. Оговорка «практически» связана с тем, что мы можем, идеализируя физические процессы, анализировать их с помощью только механики и электродинамики, которые «не знают» про температуру и энтропию. В таком приближении заведомо неравновесные процессы оказываются обратимыми, т. е. их развитие в некотором прямом и ему обратном направлениях равно происходит согласно с законами механики и электродинамики. Но в термодинамике существование энтропии и закон ее возрастания в ходе неравновесного процесса в изолированной системе делают невозможным возвращение тела и среды в начальное состояние, так как при этом энтропия должна будет уменьшаться. В термодинамике, таким образом, только идеализируя реальный процесс, объявляя его равновесным и адиабатическим, мы запрещаем энтропии расти и можем в этом случае считать процесс обратимым.

Объективно существующее принципиальное противоречие между обратимостью законов механики и необратимостью термодинамики привело в свое время к тому, что многие математики и физики не приняли пионерские работы Л. Больцмана, в которых он соединил, казалось бы, несоединимое.

Больцман вслед за Р. Клаузиусом развивал «Механическую теорию тепла» (так называлась одна из работ Клаузиуса). В этой теории макроскопическое тело моделируется совокупностью взаимодействующих материальных точек — молекул, движение которых подчиняется законам механики. Критика работ Больцмана была бы справедлива, если бы он в своих выводах опирался только на механику. Больцман, если так можно сказать, добавил к механике теорию вероятностей. Решить задачу о движении огромного числа молекул невозможно, но модель дает нам возможность представить себе всю совокупность различных состояний механического движения, последовательная смена которых во времени и есть некоторое конкретное движение всех молекул. Различным состояниям движения микромоделей отвечают разные значения физических величин, характеризующих всю совокупность молекул в целом. Примером может служить суммарная энергия движения и взаимодействия всех молекул E . Ясно, что фиксированному значению E отвечает огромное число различных состояний движения микромоделей. И вообще, разным наборам нескольких подобных E уже, по сути дела, макроскопических величин, макропараметров, термодинамическому состоянию тела в конце концов, отвечает разное число механических состояний движения микромоделей. Объявляя все механические состояния движения микромоделей равно допустимыми, мы можем считать разные термодинамически определяемые состояния тела реализуемыми с разной вероятностью P , пропорциональной числу микросостояний, совместимых с данным макросостоянием. В таком случае энтропия как функция термодинамического состояния оказывается некоторой универсальной функцией P :

$$S = f(P).$$

Функция $f(P)$ должна быть подчинена требованию аддитивности энтропии:

$$S = S_1 + S_2.$$

Энтропия целого тела есть сумма энтропий его двух макроскопических частей. Две макроскопические части целого при отсутствии дальнего действия взаимодействуют только через их общую границу и могут считаться меняющими свои микросостояния независимо. В таком случае вероятность P состояния целого тела через вероятности в этом состоянии P_1 и P_2 частей целого можно выразить с помощью простейшего варианта теоремы умножения из теории вероятностей просто как произведение P_1 и P_2 :

$$P = P_1 P_2.$$

Следовательно, функция f должна удовлетворять уравнению

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

Ясно, что такой функцией является логарифм:

$$S = k \ln P.$$

Здесь k есть постоянная нужной размерности, постоянная Больцмана. Таким образом, Больцман сказал, что рост энтропии изолированного тела определяется сменой исходного состояния тела все более и более вероятными состояниями. Но в какой-то момент эволюции может случиться и так, что энтропия более позднего состояния окажется меньше энтропии состояния более раннего. В неумолимом росте энтропии могут случаться сбои, вызванные хаосом теплового движения.

В заключение подраздела приведем цитату из работы австрийского астрофизика Р. Эмдена, опубликованной в английском журнале *Nature* в 1938 г. В ней говорится о роли двух важнейших физических величин, утверждения о существовании которых можно считать формулировками начал термодинамики: «Будучи студентом, я с пользой прочел небольшую книгу Ф. Вальда “Царица мира и ее тень”. Имелась в виду энергия и энтропия. Достигнув более глубокого понимания, я пришел к выводу, что их надо поменять местами. В гигантской фабрике естественных процессов принцип энтропии занимает место директора, который предписывает вид и течение всех сделок, в то время как закон сохранения энергии играет лишь роль бухгалтера, который приводит в равновесие дебет и кредит»¹⁸.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Почему физики решили тепловую машину, использующую целиком для получения работы теплоту, поступившую в ее рабочее тело в ходе цикла, назвать вечным двигателем?
2. Заставит ли физиков гипотетическое создание вечного двигателя второго рода усомниться в справедливости первого начала термодинамики?
3. В учебниках термодинамики часто пишут об эквивалентности теплоты и работы. Например, гл. 7 в книге Дж. Фена «Машины, энергия, энтропия» (М.: Мир, 1986) озаглавлена «Эквивалентность теплоты и работы и их связь с энергией». В то же время коэффициент полезного действия любой тепловой машины, превращающей теплоту в работу, существенно меньше единицы. Как объяснить этот «парадокс»?

¹⁸ *Nature*. 1938. Vol. 141. P. 908.

4. Вы, конечно, сталкивались в быту с устройством, легко переключающим направление процессов, о которых идет речь во втором начале термодинамики. Назовите его.

5. Сформулируйте второе начало для равновесных процессов по К. Каратеодори.

6. Покажите, что из однозначности энтропии как функции состояния тела следует вывод о невозможности совершения телом положительной работы в ходе изотермического цикла (т. е. вывод о невозможности вечного двигателя второго рода).

7. Покажите, что неравновесный (но с определенной фиксированной температурой тела) цикл может быть реализован только за счет совершения работы над телом.

8. Как вы думаете, связаны ли логически положения второго начала, говорящие о равновесных и неравновесных процессах?

9. Изменение какой характеристики тела в ходе процесса естественно объявить мерой необратимости этого процесса?

10. Является ли всякий равновесный процесс обратимым?

11. Является ли всякий обратимый процесс равновесным?

12. Является ли всякий неравновесный процесс необратимым?

13. Является ли всякий необратимый процесс неравновесным?

14. Означает ли вытекающая из второго начала взаимозависимость термического и калорического уравнений состояния, что для термодинамически полного описания тела достаточно знать какое-либо одно из этих уравнений?

4. МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Основное уравнение равновесной термодинамики (3.1), с помощью которого можно анализировать любые термодинамические процессы, так как в нем представлены математически и первое, и второе начала, является дифференциальным уравнением Пфаффа. Математически выразить начала можно и интегральными уравнениями. Одно из них мы уже выписывали — это равенство Клаузиуса

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

справедливое для любого равновесного циклического процесса. Уравнение первого начала

$$\delta Q = dE + \delta W$$

после интегрирования его по любому циклу превращается в равенство

$$\oint \delta Q = \oint \delta W.$$

Конкретизируя δQ и δW с помощью уравнений состояния изучаемого тела и вычисляя интегралы, можно получить некоторые связи между характеристиками тела и цикла. Этот способ получения результата называют методом циклов. Мы уже применяли его на самом деле, получая в п. 2.4 уравнение Клаузиуса (2.23) для идеального газа, используя цикл Карно. С помощью цикла Майера (расширение в пустоту, изобарическое сжатие до первоначального объема, изохорическое замыкание цикла) можно получить уравнение Майера (2.21). Трудность применения метода циклов состоит в отсутствии рецепта угадывания «правильного» цикла, использование которого приведет к интересному результату. Поэтому главным «рабочим» методом, используемым в термодинамике, является метод термодинамических потенциалов, к обсуждению которого мы сейчас и перейдем. Он позволяет,

например, определить условия, при реализации которых термодинамическая система, определенным образом взаимодействующая со средой, будет находиться в равновесии.

4.1. Термодинамические потенциалы

Термодинамические потенциалы вводятся с помощью основного уравнения равновесной термодинамики (3.1), которое мы для простой системы запишем как

$$dE = TdS - pdV. \quad (4.1)$$

То, что элементарную работу мы для конкретности взяли в виде, который привычен для работы дилатации (расширения), не будет ограничивать общности получаемых результатов до тех пор, пока мы не используем конкретные свойства давления и объема.

Если мы будем рассматривать внутреннюю энергию E как функцию двух независимых переменных, энтропии S и объема V , то с необходимостью из уравнения (4.1) следует, что коэффициенты перед приращениями независимых переменных являются частными производными E по этим переменным, т. е.

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

Вторая из этих формул дает нам термодинамическую силу (давление) как производную внутренней энергии по сопряженной с давлением термодинамической координате (объему, со знаком минус). В механике потенциальные силы точно так же получаются дифференцированием потенциальной энергии. Поэтому естественно говорить о внутренней энергии как о потенциале, термодинамическом потенциале.

Как известно из теоремы К. Шварца, непрерывности частных производных в области определения функции достаточно для равенства вторых смешанных производных функции, взятых в различном порядке:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}.$$

Значит,

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

Это равенство называют уравнением Максвелла.

Повторное дифференцирование формул для температуры и давления позволяет выразить через вторые частные производные внутренней энергии еще две важные физические величины: теплоемкость и модуль упругости. Так как

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V$$

и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \equiv T \left(\frac{\partial T}{T \partial S}\right)_V = T \left(\frac{\partial T}{\delta Q}\right)_V = \frac{T}{C_V},$$

то

$$C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V}.$$

Аналогично, по определению, адиабатический модуль упругости есть

$$K_s = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S.$$

С другой стороны,

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S.$$

Поэтому

$$K_s = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S.$$

Таким образом, если нам известна зависимость внутренней энергии некоторого тела от его энтропии и объема, то получение выражений для ряда физических величин, характеризующих это тело, есть лишь вопрос дифференцирования.

Энтропию и объем называют характеристическими или естественными переменными для внутренней энергии. Уравнение (4.1) само по себе, своим устройством, наталкивает на мысль полагать внутреннюю энергию E зави-

сящей от S и V . Но энтропия не может быть измерена каким-то прибором, который можно использовать в работе с любым объектом, как, например, термометр для температуры. Придать уравнению (4.1) такую форму, чтобы в нем в качестве переменных, определяющих меняющееся состояние тела, выступали температура и объем, совсем нетрудно. Для этого надо из обеих частей уравнения вычесть дифференциал произведения величины, которую мы хотим исключить из числа независимых переменных (S), на переменную, которую мы хотим дальше рассматривать как новую независимую переменную (T):

$$dE - d(TS) = TdS - pdV - d(TS).$$

Это действие называется преобразованием Лежандра, и оно дает уравнение

$$dF = -SdT - pdV \quad (4.2)$$

для дифференциала функции состояния

$$F = E - TS,$$

которая является, подобно E , термодинамическим потенциалом и называется свободной энергией, или энергией Гельмгольца. Очевидно, для изотермического процесса

$$(dF)_T = -(pdV)_T,$$

т. е. можно сказать, что в ходе изотермического процесса тело совершает работу за счет убыли свободной энергии. А вот для адиабатического процесса (вернемся к уравнению (4.1))

$$(dE)_S = -(pdV)_S,$$

и там работа телом совершается за счет запаса внутренней энергии. Формула (4.2) дает нам возможность без комментариев, подобно формуле (4.1), написать, что

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

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

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V, \quad K_T = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T.$$

Температура и давление являются не менее привлекательной парой параметров, чем температура и объем. Чтобы переписать все то же основное уравнение равновесной термодинамики в таком виде, когда в нем присутствуют дифференциалы температуры и давления, нам надо к обеим частям уравнения (4.2) добавить дифференциал произведения объема и давления. Мы получим

$$dG = -SdT + Vdp, \quad (4.3)$$

где введена новая функция состояния

$$G = F + pV = E - TS + pV,$$

которую называют энергией Гиббса, или потенциалом Гиббса. Из уравнения (4.3) следуют равенства

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

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

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p, \quad \beta_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T.$$

Величина

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

называется изотермической сжимаемостью.

Наконец, прибавив к обеим частям уравнения (4.3) дифференциал произведения температуры и энтропии, мы придадим основному уравнению равновесной термодинамики вид

$$dH = TdS + Vdp, \quad (4.4)$$

где присутствует величина

$$H = G + TS,$$

называемая энтальпией, или теплосодержанием.

Очевидно, ее можно понимать и как

$$H = E + pV.$$

Ясно, что изменение энтальпии в ходе изобарического процесса определяется полученным телом теплом:

$$(dH)_p = (TdS)_p = (\delta Q)_p.$$

Выпишем формулы, являющиеся очевидным следствием уравнения (4.4):

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p,$$

$$C_p = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_p}, \quad \beta_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right)_s,$$

где величина

$$\beta_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s$$

называется адиабатической сжимаемостью.

Кроме одинаковой размерности, очевидным общим свойством всех потенциалов является их экстенсивность — входящие в их определения слагаемые TS и pV представляют собой произведение интенсивной величины на экстенсивную.

Потенциалы связаны друг с другом. Например, из определения свободной энергии следует, что

$$E = F + TS$$

и, так как $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, мы можем найти внутреннюю энергию тела, зная его свободную энергию, по формуле

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

Это уравнение (и подобные ему) называют уравнением Гиббса — Гельмгольца. Если мы сейчас поделим обе части последнего равенства на T^2 , то справа мы получим производную отношения $\frac{F}{T}$ (со знаком минус) по температуре. Поэтому

$$\frac{E}{T^2} = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{F}{T}\right]\right)_V.$$

Интегрируя данное соотношение по температуре, находим, что

$$\frac{F}{T} = -\int \frac{E}{T^2} dT,$$

или

$$F(T, V) = -T \int \frac{E(T, V)}{T^2} dT.$$

Эта формула позволяет найти свободную энергию по известной внутренней (с точностью до постоянной интегрирования по температуре, которая должна рассматриваться как функция объема).

Мы знаем, что в общем случае основное уравнение равновесной термодинамики можно записать в виде

$$dE = TdS - pdV - \sum_{i=1}^n A_i da_i.$$

Работа дилатации здесь вынесена из суммы, представляющей, таким образом, другие возможные работы, связанные с изменением внешних параметров a_1, a_2, \dots, a_n . Полагая внутреннюю энергию функцией энтропии, объема и a_1, a_2, \dots, a_n , находим, что

$$A_i = \left(\frac{\partial E}{\partial a_i}\right)_{S, V, a_1, a_2, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_n}$$

и что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial a_i}\right)_{S, V, a_1, a_2, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_n} = -\left(\frac{\partial A_i}{\partial S}\right)_{V, a_1, a_2, \dots, a_i, \dots, a_n}$$

и т. д., и т. п.

С помощью преобразования Лежандра мы и в этом случае можем ввести свободную энергию как функцию состояния

$$F = E - TS,$$

для дифференциала которой мы должны написать уравнение

$$dF = -SdT - pdV - \sum_i A_i da_i,$$

считая, что свободная энергия является функцией температуры, объема и параметров a_1, a_2, \dots, a_n . Не будем дальше тратить время и место на бумаге, повторяя, по сути, сделанное в начале подраздела, вводя уже знакомыми формулами потенциал Гиббса и энтальпию. Просто сейчас все потенциалы, кроме привычной пары аргументов, зависят от параметров a_1, a_2, \dots, a_n . Но отметим возможность, прибавив, например, к обеим сторонам формулы для dF дифференциал суммы $\sum_i A_i a_i$, получить новую характеристическую функцию, или потенциал,

$$F + \sum_i A_i a_i$$

с дифференциалом

$$d\left(F + \sum_i A_i a_i\right) = -SdT - pdV + \sum_i a_i dA_i$$

и, как следствие, возможность написать формулу

$$a_i = \left[\frac{\partial}{\partial A_i} \left(F + \sum_i A_i a_i \right) \right]_{T, V, A_1, A_2, \dots, A_{i-1}, A_{i+1}, \dots, A_n}$$

для любого $i = 1, 2, \dots, n$. Может быть, эта формула будет нам интересной; может быть, нам будет интересна формула, которая получается после дифференцирования ее сторон по A_i ; может быть, нам будут полезны уравнения Максвелла. Все эти возможности — результат использования простой математики. С математической точки зрения метод термодинамических потенциалов есть не более чем теория функций нескольких переменных в том объеме, что обычно предлагается первокурсникам в лекциях по математическому анализу.

В заключение подраздела представим внутреннюю энергию идеального газа

$$E = C_V T + E_0$$

потенциалом, т. е. выразим ее через энтропию и объем с помощью формулы (3.3), которую сейчас нам удобно переписать как

$$T = T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{nR}{C_V}} \exp \left(\frac{S - S_0}{C_V} \right),$$

откуда

$$E(S, V) = C_V T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{nR}{C_V}} \exp \left(\frac{S - S_0}{C_V} \right) + E_0.$$

Очевидно,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{nR}{C_V}} \exp \left(\frac{S - S_0}{C_V} \right) = T$$

и

$$-\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = C_V \frac{nR}{C_V} T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{nR}{C_V} - 1} \frac{V_0}{V^2} \exp \left(\frac{S - S_0}{C_V} \right) = nR \frac{T}{V} = p,$$

как и должно быть, с учетом термического уравнения состояния.

Если мы, считая C_V постоянной, найдем производную от $C_V T + E_0$ по V , то получим вместо формулы для давления нуль. Это естественно, производные $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ и $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$ — разные производные, и чтобы не забывать об этом, мы и пишем эти производные в скобках и рядом со скобками указываем другие удерживаемые постоянными при дифференцировании аргументы. Они, эти производные, связаны соотношением

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

которое получается при дифференцировании по объему внутренней энергии, зависящей от объема и температуры, причем последняя рассматривается как функция объема и энтропии: $E = E(V, T(V, S))$. Как мы только что говорили,

первое слагаемое в формуле для $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$ равно нулю, первый множитель

во втором слагаемом равен, очевидно, C_V , а второй легко найти, используя найденную нами чуть ранее явную зависимость температуры идеального газа от его объема и энтропии. В итоге, конечно, получается, что

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -TnR/V = -p.$$

Напишем еще несколько формул, некоторыми из них мы воспользуемся позднее. Если состояние n молей вещества однородного изотропного магнетика задается указанием его температуры и молярной намагниченности \mathbf{M} , то для совершаемой над ним в ходе равновесного процесса элементарной работы намагничивания мы (см. уравнение (2.18)) используем выражение

$$\delta W_{\text{ext magn}} = n\mu_0(\mathbf{H}, d\mathbf{M}),$$

где \mathbf{H} — напряженность магнитного поля в магнетике. В этом случае дифференциалы термодинамических потенциалов (ср. с уравнениями (4.1), (4.2), (4.3), (4.4)) записываются как

$$dE = TdS + n\mu_0(\mathbf{H}, d\mathbf{M}),$$

$$dF = -SdT + n\mu_0(\mathbf{H}, d\mathbf{M}),$$

$$dG = -SdT - n\mu_0(\mathbf{M}, d\mathbf{H}),$$

$$dH = TdS - n\mu_0(\mathbf{M}, d\mathbf{H})$$

и

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{n\mu_0} \left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{H}}\right)_T = -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial g}{\partial \mathbf{H}}\right)_T = -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial h}{\partial \mathbf{H}}\right)_S.$$

Здесь g и h являются молярными потенциалом Гиббса и энтальпией магнетика соответственно. К сожалению, в формуле для дифференциала энтальпии и она сама, и напряженность магнитного поля обозначены одной буквой, но это нестрашно, так как напряженность — вектор и напечатана жирным шрифтом, что отличает ее от набранной обычным шрифтом энтальпии.

4.2. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

В п. 1.2 мы условились сначала рассматривать закрытые системы, т. е. такие, масса или количество вещества которых считаются постоянными. Но бывает так, что происходящий с телом процесс очевидным образом связан с изменением массы тела. Например, мы видим, что находящейся в открытом сосуде жидкости со временем становится все меньше, она испаряется. При этом, конечно, должна меняться ее энергия. Д. Гиббс обобщил основные уравнения равновесной термодинамики на случай этого и подобного ему процессов в открытой системе с меняющимся количеством вещества следующим образом:

$$dE = TdS - pdV + \sum_{k=1}^n \mu_k dn_k. \quad (4.5)$$

Индекс суммирования k нумерует различные компоненты системы, т. е. различные химические вещества, как элементы, так и соединения, которые не вступают друг с другом в химическую реакцию, в связи с чем они могут быть выделены из системы и существовать вне ее. Примером многокомпонентной системы служит воздух, в котором присутствуют кислород, водород, углекислый газ, пары воды и т. д. Конечно, n_k — количество вещества k -й компоненты, а величины μ_k называются химическими потенциалами компонента. Они, как и температура с давлением, рассматриваются в уравнении (4.5) как функции энтропии, объема и состава системы, т. е. величин n_1, n_2, \dots, n_k . Очевидно, можно сказать, что химический потенциал μ_k является изменением внутренней энергии системы, вызванным увеличением количества вещества k -й компоненты на один моль при условии, что энтропия, объем и количество вещества других компонентов останутся неизменными. Мы можем вычислить химический потенциал, если будем знать зависимость

$$E = E(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_n),$$

как производную

$$\mu_k = \left(\frac{\partial E}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_1, \dots, n_{k-1}, n_{k+1}, \dots, n_n}. \quad (4.6)$$

Основное уравнение (4.5) мы можем преобразовать по Лежандру, как в предыдущем подразделе, и получить выражения для дифференциалов свободной энергии, потенциала Гиббса и энтальпии:

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{k=1}^n \mu_k dn_k, \quad (4.7)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{k=1}^n \mu_k dn_k, \quad (4.8)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{k=1}^n \mu_k dn_k. \quad (4.9)$$

Из этих выражений следует, что

$$\mu_k = \left(\frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T,V, n_1, \dots, n_{k-1}, n_{k+1}, \dots, n_n} = \quad (4.10)$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T,p, n_1, \dots, n_{k-1}, n_{k+1}, \dots, n_n} = \quad (4.11)$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{S,p, n_1, \dots, n_{k-1}, n_{k+1}, \dots, n_n}. \quad (4.12)$$

Если тело химически однородное, то в сумме по числу компонентов остается одно слагаемое, и из формул

$$dE = TdS - pdV + \mu dn,$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn,$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn,$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn$$

следуют выражения для химического потенциала:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,p}.$$

Конечно, из выражения для, например, dE следует и то, что

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,n}, \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,n}.$$

Мы знаем, что все потенциалы экстенсивны. Экстенсивность, например внутренней энергии, может быть выражена формулой

$$E(S, V, n) = nE\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}; n = 1 \text{ моль}\right),$$

говорящей о том, что энергия целого, энергия n молей, есть сумма n одинаковых энергий одного моля. Формулу можно написать и так:

$$E\left(\frac{1}{n}S, \frac{1}{n}V; 1 \text{ моль}\right) = \frac{1}{n}E(S, V, n).$$

Функция f от аргументов x, y, z называется однородной порядка p , если она подчиняется уравнению

$$f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda^p f(x, y, z).$$

Отсюда следует, что об экстенсивности внутренней энергии можно говорить как о ее однородности первого порядка по всем ее аргументам. Чтобы подчеркнуть, что $E\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}; n = 1 \text{ моль}\right)$ является внутренней энергией одного моля, будем дальше вместо $E\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}; n = 1 \text{ моль}\right)$ писать $e\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}\right)$.

Тогда

$$E(S, V, n) = n \cdot e\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}\right).$$

Аналогично действуя, получаем еще три соотношения:

$$F(T, V, n) = nf\left(T, \frac{V}{n}\right),$$

$$G(T, p, n) = ng(T, p),$$

$$H(S, p, n) = nh\left(\frac{S}{n}, p\right),$$

в которых f, g и h , соответственно, являются молярными свободной энергией, потенциалом Гиббса и энтальпией. Потенциал Гиббса оказывается выделенным среди других потенциалов тем, что только у него оба аргумента являются интенсивными величинами и вся зависимость от количества вещества сводится к множителю n перед потенциалом одного моля. Дифференцируя формулу

$G = ng$ по n , мы слева получаем химический потенциал, а справа — потенциал Гиббса моля:

$$\mu = g(T, p).$$

Значит, мы можем представить потенциал Гиббса как произведение количества вещества на его химический потенциал:

$$G = n\mu.$$

Так как по определению

$$G = E - TS + pV,$$

мы получаем возможность написать формулы для внутренней энергии и энтропии, верные для любой однокомпонентной системы:

$$E = TS - pV + n\mu,$$

$$S = \frac{E + pV - n\mu}{T}. \quad (4.13)$$

В некоторых ситуациях могут быть полезны термодинамические потенциалы, для которых в число характеристических переменных входит химический потенциал. Таковым является «большой потенциал Ω », определяемый как разность свободной энергии и потенциала Гиббса:

$$\Omega = F - G,$$

или

$$\Omega = F - n\mu.$$

Дифференцируя последнее соотношение, получаем для дифференциала большого потенциала выражение

$$d\Omega = dF - nd\mu - \mu dn$$

и, с учетом (4.7),

$$d\Omega = -SdT - pdV - nd\mu,$$

откуда следует, что при известной зависимости большого потенциала от температуры, объема и химического потенциала, можно найти энтропию, давление и количество вещества как производные

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu}, \quad p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu}, \quad n = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}.$$

Найдем, в качестве примера, химический потенциал идеального газа. Проще всего это сделать, найдя потенциал Гиббса одного моля.

По определению для любого тела

$$g = e - Ts + pV,$$

здесь s и v — молярные энтропия и объем. Мы знаем (см. уравнение (3.3) и (3.4)), что для идеального газа

$$s = s_0 + R \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{c_v}{R}} \frac{v}{v_0} \right],$$

а вместо произведения pV мы можем, используя термическое уравнение состояния идеального газа, записать в выражении для g произведение RT .

Калорическое уравнение определяет e как

$$e = c_v T + e_0.$$

Здесь, как и в выражении для молярной энтропии, c_v является молярной теплоемкостью при постоянном объеме. Итого

$$g = e_0 + RT \left\{ \frac{c_p - s_0}{R} + \ln \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{c_v}{R}} \frac{v_0}{v} \right] \right\},$$

где $c_p = c_v + R$ является теплоемкостью моля газа при постоянном давлении. Чтобы собрать несколько постоянных в одну, запишем $\frac{(c_p - s_0)}{R}$ как

$$\ln \exp \frac{(c_p - s_0)}{R},$$

после чего мы сможем для химического потенциала получить выражение

$$\mu = e_0 + RT \ln \frac{\zeta}{T^{\frac{c_v}{R}} v},$$

где

$$\zeta = \exp \frac{(c_p - s_0)}{R} T_0^{\frac{c_v}{R}} v_0$$

есть постоянная. Опустив постоянную e_0 и записав в формуле для μ молярный объем как $\frac{V}{n}$, придадим μ следующий вид:

$$\mu = RT \ln \left(\zeta T^{-\frac{c_v}{R}} \frac{n}{V} \right).$$

Химический потенциал часто находят в расчете на одну молекулу. Если в таком случае его обозначить как μ' , то для него мы должны написать следующее:

$$\mu' = kT \ln \left(\zeta' T^{-\frac{c'_v}{k}} \frac{N}{V} \right),$$

где N — число составляющих газ молекул;

$\zeta' = \frac{\zeta}{N_A}$, $c'_v = \frac{c_v}{N_A}$. Для одноатомного газа $\frac{c'_v}{k} = \frac{3}{2}$ и

$$\mu' = RT \ln \left(\frac{\zeta' N}{T^{\frac{3}{2}} V} \right).$$

Мы видим, что химический потенциал идеального газа при фиксированной концентрации молекул с ростом температуры падает быстрее, чем по линейному закону.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Напишите основное уравнение равновесной термодинамики, используя в качестве параметров, задающих состояние тела, его температуру и объем.
2. Напишите основное уравнение равновесной термодинамики, используя в качестве задающих состояние тела параметров его температуру и давление.
3. Как можно аргументировать выбор общего термина «потенциал (термодинамический)» для свободной энергии, энтальпии и других подобных функций состояния?
4. Какие уравнения в термодинамике называют уравнениями Максвелла?
5. Как можно пояснить физический смысл свободной энергии?
6. Что можно сказать о физическом смысле энтальпии?
7. Сформулируйте теорему Эйлера об однородных функциях.
8. Как связаны химический потенциал и молярный потенциал Гиббса?
9. Зачем нам так много термодинамических потенциалов?

5. УСЛОВИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Пусть некоторое тело (система тел) обрело контакт с окружающей его равновесной средой, из-за чего начался процесс релаксации, в ходе которого тело обязательно придет в собственное состояние термодинамического равновесия и в равновесие со средой. Мы знаем, что в случае изоляции (это специальный случай контакта тела с внешней средой, когда контакта совсем нет) релаксация сопровождается ростом энтропии. Зададимся вопросом: нельзя ли при другой конкретной организации контакта тела со средой указать другую физическую величину, ведущую себя столь же определенно, как энтропия в случае изоляции, и использовать это для того, чтобы найти условия, при реализации которых равновесие будет иметь место. Начала и термодинамические потенциалы позволяют ответить на эти вопросы положительно.

5.1. Общие условия равновесия

Обсудим здесь условия равновесия, характерные для определенного типа контакта тела и среды и общие в том смысле, что они одни и те же, вне зависимости от того, что конкретно представляет собой тело. Начнем с анализа ситуации, которую мы уже обсуждали.

а) Изоляция

Как мы только что говорили, мы знаем, что процесс релаксации в условиях изоляции тела ведет к росту энтропии тела. Поэтому очевидно, что достижение равновесия — прекращение релаксации — может быть обеспечено достижением состояния с максимальным значением энтропии, ведь близлежащим состояниям отвечает меньшая энтропия и переход в них приведет к запрещенному уменьшению энтропии, а состояний с большей энтропией рядом просто

не может быть в силу определения понятия «максимум». И тело останется в этом состоянии с максимальной энтропией, релаксация прекратится.

Таким образом, максимальность энтропии в некотором состоянии является достаточным условием равновесности этого состояния изолированной системы.

Является ли максимальность энтропии необходимым условием равновесия? Если тело изолировано, его энтропия может меняться только в результате каких-то внутренних процессов. Если тело находится в равновесном состоянии с каким-то значением энтропии S_0 , то нет, следовательно, и процесса, который может быть причиной изменения энтропии, ее увеличения в сторону какого-то большего значения S , $S > S_0$. Таким образом, можно заключить, что равновесие без максимальности энтропии возможно. Но всегда существующие флуктуации являются тем внутренним процессом, что может выводить тело из равновесия, и если энтропия тела S_0 не максимальна, то всегда случится флуктуация, которая переведет тело в близкое состояние с энтропией большей S_0 . Но и из этого состояния тело будет выведено неизбежными флуктуациями, ведущими в среднем к росту энтропии. Когда же тело окажется в результате этого процесса в состоянии с максимальной энтропией S_{\max} , то любые последующие флуктуации будут уже всегда уменьшать энтропию, а их рассасывание будет процессом релаксации, возвращающим энтропию изолированного тела к ее максимальному значению S_{\max} . Мы приходим к выводу, что устойчивое состояние равновесия изолированного тела возможно только при максимальном значении его энтропии. Или: существование флуктуаций является причиной того, что максимальность энтропии тела является не только достаточным, но и необходимым условием его устойчивого термодинамического равновесия в условиях изоляции.

В изоляции заведомо фиксированы внутренняя энергия и масса тела. Состояние тела меняется в ходе релаксации за счет внутренних процессов, в связи с изменением внутренних параметров. Поэтому конкретные условия равновесия тела в изоляции есть условия на значения внутренних параметров b_1, b_2, \dots, b_m , которые доставляют энтропии максимум. Внешние параметры при этом подразумеваются фиксированными. Максимальность функции $S(b_1, b_2, \dots, b_m)$ обеспечивается выполнением необходимого условия равенства нулю ее первого дифференциала

$$\delta S = \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial S}{\partial b_k} \right)_{b_1, b_2, \dots, b_{k-1}, b_{k+1}, \dots, b_m} \delta b_k = 0 \quad (5.1)$$

и достаточного условия отрицательности ее второго дифференциала

$$\delta^2 S = \frac{1}{2} \sum_{i,k}^m \frac{\partial^2 S}{\partial b_i \partial b_k} \delta b_i \delta b_k < 0. \quad (5.2)$$

Здесь $\delta b_1, \delta b_2, \dots, \delta b_m$ являются произвольными отклонениями внутренних параметров от их равновесных значений. Заметим, что эти отклонения могут быть связаны друг с другом либо условиями контакта со средой, либо уравнениями состояния. И еще отметим, что никакие общие соображения не запрещают энтропии иметь несколько локальных максимумов.

б) Постоянство температуры, отсутствие работы

Пусть теперь тело приведено в контакт с внешней средой, и его состояние начинает по этой причине меняться. Пусть процесс релаксации идет при постоянной температуре и таким образом, что тело не совершает работу. Так будет, если тело с определенной температурой T попадает в термостат с той же температурой T и если, например, возможная его работа есть только работа расширения, то тело можно представить себе зажатым в тиски, обеспечивающие постоянство объема. Таким образом, температура и объем (или еще какие-то параметры) рассматриваются как фиксированные внешние параметры. Конечно, релаксация будет происходить только в системе достаточно сложной в том смысле, что задания температуры и объема недостаточно для определения всех возможных параметров системы, за какими-то из них (химический состав фаз, намагниченность и т. п.) должна оставаться свобода выбора своих значений. Для получения конкретных условий равновесия воспользуемся полученным ранее общим неравенством (3.13)

$$TdS > \delta_n Q.$$

В данном неравенстве, по-своему выражающем второе начало, сравниваются элементарные теплоты двух разных процессов, переводящих тело из одного равновесного состояния в другое, с разностью энтропии этих состояний, равной dS . Слева стоит теплота равновесного инфинитезимального процесса, в ходе которого температура тела равна стартовому значению T (возможными изменениями температуры пренебрежем именно из-за инфинитезимальности процесса). Справа стоит теплота, полученная телом в процессе с теми же начальным и конечным состояниями, но этот процесс является неравновесным, что может выражаться в том, что внутренние параметры тела не имеют тех определенных значений, которые им должны быть навязаны температурой и внешними параметрами при равновесном переходе. Конкретика процессов

не сказывается на справедливости неравенства, лишь бы они были равновесным и неравновесным.

Элементарная теплота складывается из дифференциала внутренней энергии и элементарной работы для совершенно любого процесса — это первое начало. Если тело не совершает работу, то $\delta Q_{\text{н}} = dE$, и наше неравенство сводится к $TdS > dE$, где dE является разностью значений внутренней энергии в состояниях с разностью значений энтропии dS . Предполагаемое в данном подразделе постоянство температуры позволяет нам переписать неравенство как

$$0 > dE - d(TS),$$

или

$$dF < 0.$$

Здесь dF есть разность значений свободной энергии тела в двух сменявших друг друга в процессе релаксации его состояниях. Значит, мы обнаружили физическую величину, которая в обсуждаемых условиях процесса ведет себя определенным образом — процесс идет с уменьшением свободной энергии тела $F = E - TS$. Видимо, нет необходимости повторять (с очевидными минимальными изменениями) рассуждения, которые мы провели ранее в отношении энтропии, чтобы прийти к выводу: в состоянии устойчивого равновесия свободная энергия тела будет минимальна. Этот факт можно выразить равенством $\delta F = 0$ и неравенством $\delta^2 F > 0$, где δF и $\delta^2 F$ представляют собой первый и второй дифференциалы свободной энергии тела в состоянии равновесия, определяемые произвольными отклонениями внутренних параметров от их равновесных значений.

в) Постоянство температуры и давления

Здесь мы предположим, что среда представляет собой термостат и оказывает на тело определенное фиксированное давление, равное давлению, развиваемому телом на среду. В этом случае тело может совершать работу расширения с определенным постоянным давлением. Конечно, релаксация будет происходить только в системе достаточно сложной в том смысле, что задания температуры и давления недостаточно для определения всех возможных параметров системы, за какими-то из них должна оставаться свобода выбора своих значений. Самый простой пример такого рода — химически однородная система, состоящая из качественно физически разных частей, между которыми может перераспределяться масса, в связи с чем может ме-

няться полный объем системы при постоянстве и одинаковости температуры и давления всех ее частей (фаз).

При сделанных предположениях мы можем элементарную работу расширения записать в виде $d(pV)$, а общее неравенство

$$TdS > \delta_{\text{н}} Q = dE + \delta_{\text{н}} W$$

как

$$0 > dE - d(TS) + d(pV),$$

или

$$dG < 0.$$

Мы видим, что в обсуждаемой ситуации определенным образом — уменьшаясь — ведет себя потенциал Гиббса, и поэтому в качестве математических условий равновесия мы можем выписать равенство $\delta G = 0$ и неравенство $\delta^2 G > 0$.

Наверное, будет нелишним напомнить, что в пунктах а), б) и в) рассматриваемая система считалась закрытой и все полученные в них неравенства, вроде $dF < 0$, являются следствием исходного неравенства $TdS > \delta_{\text{н}} Q$, где $\delta_{\text{н}} Q$ — элементарная теплота неравновесного процесса перехода системы между состояниями с разницей значений энтропии, равной dS . Для $\delta_{\text{н}} Q$ мы затем использовали те же выражения, что в равновесной термодинамике, считая внешние параметры определенными для всего тела и постоянными во времени. Неравновесность процесса определялась тем, что внутренние параметры не считались определяемыми внешними через уравнения состояния. При этом формулы, вроде $G = E - TS + pV$, считались по-прежнему справедливыми.

г) Открытая система

Условия термодинамического равновесия для однокомпонентной системы с переменной массой мы сформулируем с помощью большого потенциала Ω , который у нас был определен как

$$\Omega = F - \mu n.$$

Основное неравенство $TdS > \delta_{\text{н}} Q$ для системы с меняющимся количеством вещества с учетом того, что в этом случае

$$\delta_{\text{н}} Q = dE + \delta_{\text{н}} W - \mu dn,$$

запишем в виде

$$TdS > dE + \delta_{\text{н}} W - \mu dn.$$

Если система находится в термостате и не совершает работу, а процесс релаксации протекает при постоянном значении химического потенциала μ , то последнее неравенство приобретает вид

$$0 > d(E - TS - \mu),$$

или

$$d\Omega < 0.$$

Таким образом, в предполагаемых условиях устойчивое равновесие обеспечивается минимальностью большого потенциала, или исполнением условий

$$\delta\Omega = 0, \quad \delta^2\Omega > 0.$$

В следующих двух подразделах (п. 5.2, 5.3) мы обсудим применение общих условий равновесия в двух простых конкретных ситуациях.

5.2. Условия равновесия изолированной двухфазной однокомпонентной системы

Тело называют гомогенным, если его физические свойства при изменении места наблюдения этих свойств меняются непрерывным образом. Если в теле можно указать поверхности, разделяющие его на части, в которых одни и те же свойства характеризуются разными числами, имеющими конечную разность, так что на этих поверхностях свойства испытывают скачок, то тело называют гетерогенным. Обычно гомогенность сводится к полной однородности и в гетерогенном теле (слово «система» здесь уже будет уместнее) поверхности разделяют сами по себе однородные части тела. Такие гомогенные части гетерогенной системы принято называть фазами. Греческое $\phi\alpha\sigma\eta$ можно перевести на русский как «стадия», «этап», «состояние».

Рассмотрим случай химически чистого вещества, распределившегося по двум фазам. Это может быть, например, вода в жидком состоянии и водяной пар над ней. Граница, на которой скачком меняются физические свойства, наблюдается непосредственно — это поверхность воды. Она свободно пропускает вещество, жидкость может испаряться, пар — конденсироваться. Систему в целом представим себе находящейся в сосуде, полностью изолирующем ее от внешнего мира. Величины, относящиеся к разным фазам, будем

помечать значками 1 и 2. Изоляция делает неизменными полную энергию, объем и количество вещества системы:

$$E_1 + E_2 = \text{const},$$

$$V_1 + V_2 = \text{const},$$

$$n_1 + n_2 = \text{const}.$$

Но энергия, объем и количество вещества в фазах могут меняться (так, чтобы выполнялись эти уравнения). Данные параметры, будучи заданными, определяют внутреннее устройство системы. Именно их изменение в ходе релаксации должно, если фазы изначально не находятся в равновесии друг с другом, сделать энтропию системы максимальной. Энтропия системы S складывается из энтропии фаз S_1 и S_2 , а для энтропии любого равновесного тела мы можем написать формулу (4.13).

Поэтому

$$S = S_1 + S_2 = \frac{E_1 + p_1 V_1 - n_1 \mu_1}{T_1} + \frac{E_2 + p_2 V_2 - n_2 \mu_2}{T_2},$$

где $p_{1(2)}$, $T_{1(2)}$ и $\mu_{1(2)}$ являются давлением, температурой и химическим потенциалом первой (второй) самих по себе равновесных фаз. Максимальность энтропии (и равновесие системы в целом) не может иметь места, если не будет удовлетворено условие (5.1):

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = 0,$$

где δS_1 и δS_2 представляют собой изменения энтропии фаз, вызванные тем, что внутренние параметры $E_{1(2)}$, $V_{1(2)}$ и $n_{1(2)}$ на $\delta E_{1(2)}$, $\delta V_{1(2)}$ и $\delta n_{1(2)}$ отклонились от значений, обеспечивающих равновесие системы. Выпишем условие $\delta S = 0$ подробно, учитывая тот факт, что $\delta E_2 = -\delta E_1$, $\delta V_2 = -\delta V_1$, $\delta n_2 = -\delta n_1$:

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta E_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V_1 + \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \delta n_1 = 0.$$

В последнем уравнении δE_1 , δV_1 и δn_1 уже не подчинены какому-либо условию, и мы можем выбрать $\delta V_1 = 0$, $\delta n_1 = 0$ и $\delta E_1 \neq 0$. Из

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta E_1 = 0$$

в таком случае следует, как его называют, условие термического равновесия фаз:

$$T_1 = T_2.$$

Аналогично находим условие механического равновесия

$$p_1 = p_2$$

и химического равновесия

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p); \quad T = T_1 = T_2, \quad p = p_1 = p_2.$$

5.3. Условия устойчивости термодинамического равновесия гомогенного тела

Представим себе однородное тело, некоторое время находящееся в среде, которую можно рассматривать как термостат с температурой $T^{(e)}$, оказывающий к тому же на тело фиксированное давление $p^{(e)}$. Пусть в результате контакта со средой температура и давление вдоль тела стали постоянны и равны $T^{(e)}$ и $p^{(e)}$, но равновесие пока не достигнуто, так как внутренние параметры меняются во времени. В этой ситуации по пути к равновесию будет уменьшаться потенциал Гиббса

$$G = E - T^{(e)}S + p^{(e)}V \quad (5.3)$$

(см. 5.1, пункт в), и это уменьшение будет реализовываться за счет изменения энтропии и объема тела. Внутреннюю энергию E будем считать далее функцией ее естественных переменных S и V . В состоянии равновесия потенциал Гиббса будет минимален при некоторых значениях S_0 энтропии и V_0 объема, которые определяются заданными температурой $T^{(e)}$ и давлением $p^{(e)}$ через уравнения состояния. В состоянии с энтропией, отличной от S_0 , и (или) объемом, отличным от V_0 , потенциал Гиббса должен быть больше, чем в минимуме. Необходимое условие минимальности $\delta G|_0 = 0$ будет выполнено для любых δS и δV , если будут удовлетворены уравнения

$$\left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_V \Big|_0 = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_S \Big|_0 = 0. \quad (5.4)$$

Символ 0 у вертикальной черты заменяет символы S_0 и V_0 .

Вычисление этих производных предполагает вычисление производных от внутренней энергии. Мы, строго говоря, зависимости $E(S, V)$ не знаем, так как при данных температуре $T^{(e)}$ и давлении $p^{(e)}$, и значениях S и V , отличных от S_0 и V_0 , $E(S, V)$ является энергией неравновесного состояния. Но для вычисления производных нам надо знать функцию лишь в небольшой окрестности точки, в которой производная вычисляется. Кроме того, мы знаем, что в равновесии температура вычисляется как $(\partial E/\partial S)_V$ и давление как $-(\partial E/\partial V)_S$, причем в обсуждаемой ситуации в равновесии обязательно температура тела должна быть равна $T^{(e)}$ и давление должно быть равно $p^{(e)}$. Так как уравнения (5.4) для G из (5.3) сводятся как раз к

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \Big|_0 - T^{(e)} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_S \Big|_0 + p^{(e)} = 0,$$

то мы можем считать, что не будет большой ошибкой при вычислении производных пользоваться равновесной зависимостью $E(S, V)$. Приняв это положение, перейдем к достаточному условию минимальности потенциала Гиббса: $\delta^2 G|_0 > 0$.

Развернем его:

$$\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \Big|_0 (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \Big|_0 \delta V \delta S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S \Big|_0 (\delta V)^2 \right] > 0.$$

Мы получили неравенство, требующее положительной определенности квадратичной формы величин $\delta S = S - S_0$ и $\delta V = V - V_0$. Конкретная форма определяется набором коэффициентов, на которые умножаются произведения величин или их квадраты. В нашем случае эти коэффициенты можно представить как

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V},$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V,$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{K_S}{V}$$

и составить из них матрицу

$$\left\| \begin{array}{cc} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V & - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \end{array} \right\|,$$

задание которой эквивалентно заданию квадратичной формы. Для квадратной матрицы вводятся так называемые главные миноры — это определители матриц, составленных из элементов первой строки и первого столбца (один элемент из верхнего левого угла матрицы), элементов первых двух строк и столбцов, первых трех строк и столбцов и т. д., до определителя самой матрицы. С помощью главных миноров формулируется критерий положительной определенности квадратичной формы, называемый критерием Сильвестра. Приведем его: для того, чтобы квадратичная форма была положительно определена, необходимо и достаточно, чтобы все ее главные миноры были положительны. Очевидно, применяя этот критерий в нашей конкретной ситуации, мы в качестве условий устойчивости равновесия получаем неравенства

$$C_V > 0, K_S > 0$$

и

$$\left| \begin{array}{cc} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V & - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \end{array} \right| > 0.$$

Определитель в последнем неравенстве представляет собой якобиан $\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)}$ (со знаком «минус»). Как известно, его можно представить как произведение двух якобианов:

$$\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, p)}{\partial(S, p)} \frac{\partial(S, p)}{\partial(S, V)}.$$

Раскрывая (вычисляя) эти якобианы, мы обнаруживаем, что они представляют собой производные $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s$. Таким образом, условие $\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} < 0$ может быть записано как

$$\frac{T}{C_p} \frac{K_s}{V} > 0,$$

откуда, в конце концов, получаем

$$C_p > 0.$$

Таким образом, в рассмотренном нами случае устойчивость равновесия обеспечивается положительностью теплоемкостей и адиабатического модуля упругости.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Является ли максимальность энтропии изолированного тела необходимым условием его пребывания в равновесном состоянии?
2. Как формулируются общие условия равновесия для тела, температура и объем которого фиксированы?
3. Как формулируются общие условия равновесия для тела, находящегося в термостате и под фиксированным внешним давлением?
4. Какой потенциал и как именно используется при формулировке общих условий равновесия открытой системы?
5. Что представляет собой условие механического равновесия фаз? Возникновению какого потока в системе оно препятствует, будучи выполненным?
6. Что представляет собой условие термического равновесия фаз? Возникновению какого потока в системе оно препятствует, будучи выполненным?
7. Что представляет собой условие химического равновесия фаз? Возникновению какого потока в системе оно препятствует, будучи выполненным?
8. Обеспечивает ли совместное исполнение условий механического, термического и химического равновесий устойчивость равновесия гетерогенной системы?
9. Сформулируйте условия устойчивости равновесия гомогенного тела.
10. Пусть фиксированное количество химически чистого вещества распределось в фиксированном общем объеме по двум фазам, имеющим одинаковую температуру. В какие конкретные условия равновесия этих фаз превратится общее требование минимальности свободной энергии системы в этих условиях?

6. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Фазовыми называют переходы вещества из одной фазы в другую, например, из твердого состояния в жидкое, из одной кристаллической модификации в другую, из парамагнитного состояния в ферромагнитное, из обычного состояния в сверхпроводящее. Они происходят при незначительных изменениях внешних условий, в которых находится вещество — изменениях температуры, давления, внешних полей. Поэтому изучение фазовых переходов является исследованием возможностей качественного изменения состояния вещества посредством внешних воздействий, может быть, весьма незначительных. Отсюда следует, что знания о фазовых переходах практически важны, поэтому они изучаются давно и их продолжают активно изучать и сегодня.

Фазовые переходы могут быть названы ареной борьбы между упорядочивающим влиянием взаимодействия составляющих макроскопическое тело микрочастиц и хаотизирующим влиянием теплового движения. Можно сказать, что изучение фазовых переходов является исследованием роли взаимодействия структурных единиц вещества в определении его макроскопических характеристик. Ясно, что исследования такого рода способствуют созданию новых материалов, новых технологий.

В конце главы 5 мы обсуждали условия устойчивости равновесия однофазной однокомпонентной системы. Можно сказать, что, заставляя вещество совершить фазовый переход, мы меняем внешние условия так, что они, будучи прежде такими, что при них была устойчива одна фаза, превращаются в такие, при которых устойчива другая фаза (а первая фаза в этих новых условиях оказывается неустойчивой). Но при каких-то выделенных условиях обе фазы могут быть устойчивы, могут находиться в равновесии друг с другом. Изменение этих условий, вообще говоря, будет переводить все вещество в какую-то одну фазу, хотя может быть и так, что и в изменившихся условиях равновесие будет иметь место. Поэтому изучение фазовых переходов есть изучение условий равновесия фаз.

Представим себе две фазы, находящиеся в термическом и механическом равновесии: $T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$. Общий потенциал Гиббса двухфазной однокомпонентной системы можно тогда записать в виде

$$G = \mu_1(T, p)n_1 + \mu_2(T, p)n_2,$$

где $\mu_{1(2)}(T, p)$ являются химическими потенциалами первой (второй) фаз, рассматриваемыми как функции от общих температуры T и давления p . Достижение равновесия в таком случае обеспечивается изменением количества вещества в первой n_1 и во второй фазе n_2 , причем, если общее количество вещества фаз не меняется, то

$$\delta n_1 = -\delta n_2.$$

Таким образом, для изменения потенциала Гиббса по пути к равновесию мы имеем для δG выражение

$$(\delta G)_{T,p} = (\mu_1 - \mu_2) \cdot \delta n_1.$$

При $\mu_1 > \mu_2$ потенциал Гиббса будет убывать при $\delta n_1 < 0$, при $\mu_1 < \mu_2$ — при $\delta n_1 > 0$. Таким образом, если потенциалы неравны, вещество будет переходить из фазы с большим потенциалом в фазу с меньшим потенциалом. При равенстве потенциалов изменение распределения вещества по фазам не ведет к изменению общего потенциала Гиббса системы. Значит, при, например, $\mu_1(T, p) < \mu_2(T, p)$ вещество будет уходить из второй фазы в первую и, в конце концов, вторая фаза просто исчезнет, т. е. выяснится, что при данных T и p первая фаза устойчива, а вторая неустойчива. Но при равенстве химических потенциалов фаз возникшее некоторое распределение вещества по фазам будет сохраняться, фазы будут в равновесии, т. е. упомянутое чуть ранее выделенное условие равновесия системы состоит в равенстве химических потенциалов фаз.

6.1. Правило фаз Гиббса

Обсудим прежде всего вопрос о числе термодинамических степеней свободы изолированной равновесной многокомпонентной гетерогенной системы. Если равновесие достигнуто, то все химические реакции закончились и установились механическое и тепловое равновесия. Обозначим далее общие для всех фаз давление и температуру через p и T . Химическое равновесие, как мы знаем, будет иметь место при равенстве химических потенциалов каждой из компонент во всех фазах, в которых эта компонента присутствует.

Пусть число компонент равно n , а число фаз — r . Состояние каждой фазы и тем самым всей системы определяется количеством вещества каждой компоненты в этой фазе. Пусть $n_i^{(k)}$ — количество молей i -й компоненты в k -й фазе ($i = 1, 2, \dots, n, k = 1, 2, \dots, r$). Эти числа определяют состав каждой фазы, т. е. концентрации компонент в фазах

$$c_i^{(k)} = n_i^{(k)} / \sum_{i=1}^n n_i^{(k)}, \quad l = 1, 2, \dots, n.$$

Именно концентрации, а не количества вещества $n_i^{(k)}$ важны для существования (или отсутствия) равновесия. Это опытный факт. Действительно, изменение массы любой фазы при условии неизменности ее состава не приводит к нарушению равновесия. Например, если в насыщенный раствор соли, в котором лежат кристаллы той же соли, бросить еще несколько таких же кристаллов, равновесие жидкой и твердой фаз не нарушается. Поэтому химические потенциалы следует рассматривать как функции от p и T и концентраций $c_i^{(k)}$:

$$\mu_i^{(k)} = \mu_i^{(k)}(p, T, \dots, c_i^{(k)}, \dots).$$

Необходимость такого подхода следует и из однородности потенциала Гиббса. Так как его можно представить выражением

$$G = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^r \mu_i^{(k)} n_i^{(k)},$$

линейным относительно количеств вещества компонент в фазах $n_i^{(k)}$, множители $\mu_i^{(k)}$ должны быть однородными функциями нулевого порядка от экстенсивных аргументов. Мы могли бы выполнить это требование, считая потенциалы функциями отношений $n_i^{(k)}/V^{(k)}$ ($V^{(k)}$ — объем k -й фазы), но мы уже предпочли как удобный параметр состояния системы единое во всех фазах давление, а не совокупность объемов фаз. Поэтому мы должны использовать как аргументы химических потенциалов именно концентрации $c_i^{(k)}$.

Полное число аргументов — концентраций равно, очевидно, произведению nr . Но концентрации компонент в каждой из r фаз удовлетворяют очевидному условию

$$\sum_{i=1}^n c_i^{(k)} = 1, \quad k = 1, 2, \dots, r. \quad (6.1)$$

Таким образом, число независимых концентраций равно

$$nr - r = (n - 1)r,$$

а общее число переменных, от которых, вообще говоря, зависят химические потенциалы, равно $(n - 1)r + 2$ (двойка «представляет» давление и температуру). Но это не есть число степеней свободы системы фаз в равновесии, так как существование равновесия подразумевает, как мы уже говорили, равенство химических потенциалов каждой из n компонент во всех r фазах:

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots \mu_1^{(r)}, \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots \mu_2^{(r)}, \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)} = \dots \mu_n^{(r)}. \end{aligned} \tag{6.2}$$

Это система, очевидно, $n(r - 1)$ штук независимых уравнений, которым подчиняются функции от $(n - 1)r + 2$ переменных. Таким образом, мы приходим к выводу, что число независимых переменных, определяющих состояние равновесия нашей системы, или число степеней свободы, равно

$$f = (n - 1)r + 2 - n(r - 1),$$

или

$$f = 2 + n - r.$$

Очевидно, формула оказывается верной в случае гомогенной системы чистого вещества ($n = 1, r = 1$). По своему смыслу f не отрицательно, т. е. справедливо неравенство

$$n - r + 2 \geq 0,$$

или

$$r \leq n + 2. \tag{6.3}$$

Оно и выражает собой правило фаз, которое, видимо, ограничивает число фаз, находящихся в равновесии друг с другом. Скажем, чистое вещество ($n = 1$) может в равновесии распределиться не более чем по трем фазам. Поэтому фазовая диаграмма, вроде показанной на рис. 6.1 и имеющей точку, общую для четырех фаз, не может быть фазовой диаграммой чистого вещества.

Равновесному сосуществованию трех фаз чистого вещества отвечает $f = 0$, т. е. на плоскости (T, p) может быть только одна точка, в которой сходятся области устойчивости этих фаз. Поэтому фазовая диаграмма, вроде показанной

на рис. 6.2, где три фазы показаны сосуществующими в некоторой двумерной ($f = 2$) области, не может быть фазовой диаграммой чистого вещества.

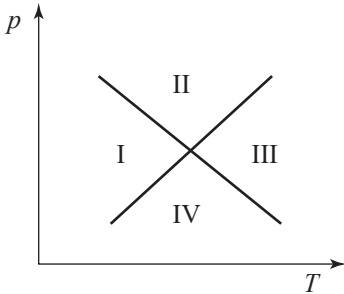


Рис. 6.1. Гипотетическая фазовая диаграмма с областями устойчивости четырех различных фаз, невозможная для химически чистого вещества

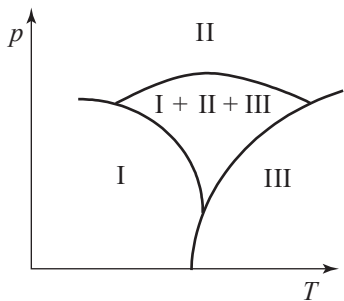


Рис. 6.2. Область на диаграмме, помеченная через (I + II + III), является областью устойчивости трех фаз

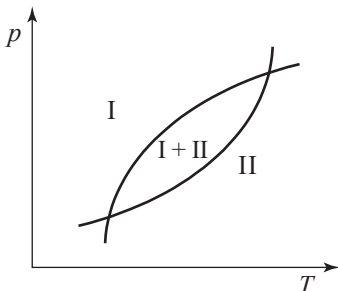


Рис. 6.3. Двумерность области (I + II) устойчивости двух фаз говорит о том, что диаграмма представляет двухкомпонентную систему (и не может представлять чистое вещество)

Если в двумерной области на диаграмме сосуществуют две фазы ($f = 2$, $r = 2$), то это значит, что система, представленная диаграммой, состоит из двух компонент ($n = 2$). Поэтому диаграмма на рис. 6.3 не может представлять чистое вещество ($n = 1$).

Применим правило фаз к плавлению при постоянном давлении чистого металла. Нагреваемый в открытом тигле металл представляет собой однокомпонентную гомогенную систему ($n = 1$, $r = 1$). В этом случае подсчет числа независимых концентраций разных компонент становится ненужным, и слагаемое $(n - 1)r$ в формуле для f отсутствует. Отсутствуют и ограничения числа степеней свободы, обусловленные требованием равенства химических потенциалов компонент в разных фазах, т. е. в формуле для f исчезает и вычитаемое $n(r - 1)$. И если давление фиксировано, то единственной степенью свободы на начальной стадии процесса является температура. Но когда металл начинает в ходе нагрева плавиться и в тигле появится жидкость, число фаз станет равным двум ($r = 2$), и число степеней свободы станет равным нулю:

$$f = 1 + n - r = 0.$$

Это произойдет потому, что с появлением второй фазы равновесие будет возможно только при соблюдении

условия равенства химических потенциалов $\mu^{(s)}(T)$ и $\mu^{(l)}(T)$ твердой и жидкой фаз соответственно:

$$\mu^{(s)}(T) = \mu^{(l)}(T).$$

Решение этого уравнения должно определить температуру фазового равновесия при заданном давлении. Мы говорили в начале подраздела о том, что это равновесие возможно при разных распределениях массы вещества по фазам. Поэтому можно думать, что продолжающаяся подача тепла извне будет приводить к нарушению равновесия, к переходу вещества из твердой фазы в жидкую, но внешнее воздействие не будет при этом приводить к изменению температуры, которая одновременно станет и температурой равновесия, сразу возникающего при прекращении подачи тепла, и температурой процесса плавления $T_{\text{пл}}$. Из опыта хорошо известно, что так оно и есть: плавление чистого металла при определенном давлении идет при постоянной температуре. В этом факте и выражается нулевая степень свободы двухфазного состояния чистого вещества (при заданном давлении).

Когда металл полностью станет жидким и число фаз снова станет равным единице, станет снова равным единице и число степеней свободы, т. е. растущая температура будет вполне характеризовать разные состояния все более горячей жидкости. Только что сказанное иллюстрируется на рис. 6.4.

Перейдем к случаю плавления при постоянном давлении бинарного сплава, сплава двух металлов A и B . Это могут быть, например, медь и никель или серебро и золото. Металлы этих пар могут образовывать сплавы произвольных концентраций от 0 до 1. Таким образом, сплав содержит две компоненты A и B ($n = 2$), а его равновесное состояние определяется при наличии двух фаз ($r = 2$), кроме температуры, концентрациями, например, вещества B в твердой

$$c_B^{(s)} = \frac{n_B^{(s)}}{n_A^{(s)} + n_B^{(s)}}$$

и жидкой

$$c_B^{(l)} = \frac{n_B^{(l)}}{n_A^{(l)} + n_B^{(l)}}$$

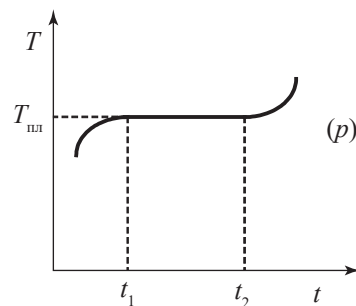


Рис. 6.4. Зависимость температуры чистого вещества от времени при постоянной мощности источника идущего на нагрев тепла (качественно); t_1 и t_2 — времена начала и конца процесса плавления соответственно.

Давление постоянно

фазах. Здесь, конечно, $n_{A(B)}^{(S)}$ — количество вещества $A(B)$ в твердой, а $n_{A(B)}^{(l)}$ — количество вещества $A(B)$ в жидкой фазе. Очевидно, что

$$n_A^{(S)} + n_A^{(l)} = n_A,$$

$$n_B^{(S)} + n_B^{(l)} = n_B,$$

где n_A и n_B — количество веществ A и B соответственно, взятых для приготовления сплава. Этот конкретный сплав характеризуется атомной долей (концентрацией) вещества B :

$$c_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}.$$

Пока нагреваемый сплав остается твердым ($r = 1$), т. е. пока $n_A^{(l)} = n_B^{(l)} = 0$, $n_A^{(S)} = n_A$, $n_B^{(S)} = n_B$, $c_B^{(S)} = c_B$, его равновесное состояние вполне характеризуется одним параметром — температурой ($f = 1$). То же самое, конечно, можно сказать и о состоянии, когда все вещество сплава становится жидким и $c_B^{(l)} = c_B$. Когда же идет собственно процесс плавления ($r = 2$), число степеней свободы мы можем подсчитать по формуле

$$f = 1 + r(n - 1) - n(r - 1)$$

и найти, что $f = 1$ и в гетерогенном состоянии. Появление в качестве, казалось бы, независимых параметров концентраций $c_B^{(S)}$ и $c_B^{(l)}$, отличающихся от c_B , компенсируется двумя условиями равенства химических потенциалов как металла A , так и металла B , в твердой и жидких фазах:

$$\mu_A^{(S)}(T, c_B^{(S)}, c_B^{(l)}) = \mu_A^{(l)}(T, c_B^{(S)}, c_B^{(l)}), \quad (6.4)$$

$$\mu_B^{(S)}(T, c_B^{(S)}, c_B^{(l)}) = \mu_B^{(l)}(T, c_B^{(S)}, c_B^{(l)}). \quad (6.5)$$

Естественно, конечно, считать, что единственная степень свободы гетерогенного состояния сплава представлена температурой. Значит, равновесие твердой и жидкой фаз сплава с определенной атомной долей c_B металла B возможно при разных температурах в некотором интервале между $T_1(c_B)$ и $T_2(c_B)$, $T_2 > T_1$. Поэтому зависимость температуры бинарного сплава от времени в ходе его плавления качественно должна быть такой, какая показана на рис. 6.5.

Опыт подтверждает этот общий вывод и указывает на то, что для сплавов с разными c_B температурный интервал плавления $T_2 - T_1$ оказывается разным. Чистые вещества A и B обладают своими определенными температурами плавления $T_{пл,A}$ и $T_{пл,B}$, отвечающими крайним концентрациям $c_B = 0$ и $c_B = 1$ со-

ответственно. Устанавливая на опыте зависимости T_1 и T_2 от атомной доли c_B , можно построить для сплава фазовую диаграмму в координатах c_B и T .

Типичной (но не единственно возможной) является диаграмма, на которой область сосуществования твердой и жидкой фаз выглядит как сигара (рис. 6.6).

Если мы на такой диаграмме проведем прямую, параллельную оси c_B и отвечающую температуре большей, чем меньшая из температур плавления чистых веществ, и меньшей, чем большая из этих температур плавления, то она обязательно пересечет область двухфазных состояний сплава между какими-то двумя значениями $c_B^{(l)}(T)$ и $c_B^{(s)}(T)$ атомной доли вещества B в сплаве. Так как точки пересечения являются граничными для области сосуществования фаз, значения $c_B^{(l)}$ и $c_B^{(s)}$ должны удовлетворять системе уравнений (6.4), (6.5). В принципе, зная химические потенциалы из системы уравнений как функции $c_B^{(l)}$, $c_B^{(s)}$ и T , мы можем найти $c_B^{(l)}$ и $c_B^{(s)}$ как функции температуры и потом сравнить их с результатами опыта.

Опять-таки граничное положение этих точек заставляет нас меньшее из отвечающих им значений c_B обозначить как $c_B^{(l)}$, а большее — как $c_B^{(s)}$. Очевидно, при температуре T все сплавы с $c_B < c_B^{(l)}(T)$ будут полностью жидкими, а сплавы с $c_B > c_B^{(s)}(T)$ — твердыми. Сплавы же с такими составами, что $c_B^{(l)}(T) < c_B < c_B^{(s)}(T)$, будут при температуре T гетерогенными и равновесными. Значит, для этих промежуточных значений концентраций сплава c_B концентрации металла B в жидкой фазе $c_B^{(l)}$ и в твердой фазе $c_B^{(s)}$ должны быть решениями уравнений (6.4), (6.5) и быть равными $c_B^{(l)}(T)$ и $c_B^{(s)}(T)$, безотносительно к величине c_B , поскольку

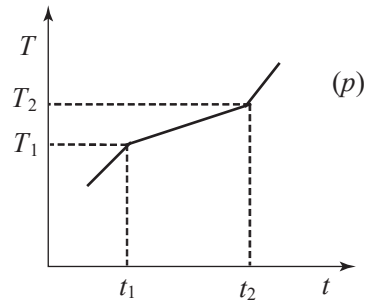


Рис. 6.5. Зависимость температуры бинарного сплава от времени при постоянной мощности источника тепла (качественно); T_1 и T_2 — температуры, при которых плавление начинается и заканчивается; t_1 и t_2 — время начала и конца процесса плавления. Давление и концентрации сплава фиксированы

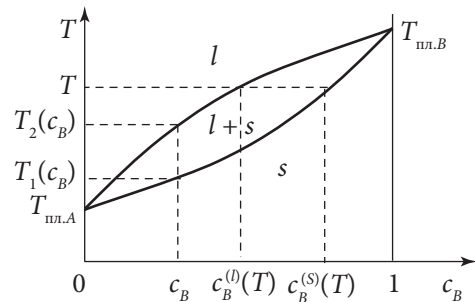


Рис. 6.6. Фазовая диаграмма бинарного сплава $A-B$. Символами l и s помечены области устойчивости жидкого и твердого состояния сплава соответственно

в уравнениях c_B не присутствует ни прямо, ни косвенно. Отсюда следует, что если «сигара» на диаграмме расположена так, как на рис. 6.6, то концентрация вещества B в жидкой фазе сплава меньше, чем в контактирующей с жидкостью твердой фазе.

Имея в распоряжении готовую фазовую диаграмму, мы легко можем определить, как масса сплава данного состава при определенной температуре разделится на жидкую и твердую фазы. Для этого нам надо решить систему двух линейных уравнений относительно количеств вещества n^l и n^s в жидкой и твердой фазах соответственно:

$$n^l + n^s = n, \quad (6.6)$$

$$c_B^{(l)} n^l + c_B^{(s)} n^s = c_B n. \quad (6.7)$$

Здесь n — полное количество вещества сплава. Конечно, $n = n_A + n_B$. Поэтому первое уравнение не нуждается в пояснении. Да и второе тоже, поскольку оно выражает собой тот очевидный факт, что различные распределения вещества B по фазам отвечают фиксированному его количеству $n_B = c_B n$. Система уравнений для температуры, при которой сплав гетерогенен, имеет решение

$$n^{(l)} = \frac{c_B^{(s)}(T) - c_B}{c_B^{(s)}(T) - c_B^{(l)}(T)}, \quad n^{(s)} = \frac{c_B - c_B^{(l)}(T)}{c_B^{(s)}(T) - c_B^{(l)}(T)}.$$

Почленно поделив уравнения друг на друга, мы получим равенство

$$\frac{n^{(l)}}{n^{(s)}} = \frac{c_B^{(s)}(T) - c_B}{c_B - c_B^{(l)}(T)}. \quad (6.8)$$

Оно и определяет отношение количества вещества в жидкой и твердой фазах при температуре T для сплава с концентрацией c_B . Когда плавление только начинается и все вещество сплава еще твердое, тогда $c_B^{(s)} = c_B$, и это отношение равно нулю, жидкой фазы еще нет. По мере роста температуры числитель стоящей справа дроби будет, очевидно, расти, а знаменатель — падать до нуля, дробь будет бесконечно расти, т. е. весь сплав станет жидким.

Уравнение (6.8) можно записать и так:

$$n^{(l)}(c_B - c_B^{(l)}(T)) = n^{(s)}(c_B^{(s)} - c_B).$$

Его называют правилом «рычага», используя аналогию с равновесием рычага в механике, имеющем место при равенстве произведений приложенных к рычагу сил на их плечи. В термодинамическом равновесии роль сил

играют количества жидкой и твердой фаз, а плеч — разности концентраций в фазах и атомных долей c_B . Последняя аналогична точке опоры. Очевидно, имея в распоряжении фазовую диаграмму, мы, проведя на ней две перпендикулярные прямые, отвечающие c_B и T , легко найдем соответствующие плечи и затем распределение вещества по фазам (рис. 6.7).

В диаграммах содержатся и технологические рецепты. Если диаграмма сплава похожа на сигару, то она может подсказать рецепт очистки вещества A от нежелательной примеси вещества B . Пусть фазовая диаграмма сплава A – B содержит «сигару», наклоненную так, как на рис. 6.8.

В этом случае концентрация компоненты B в жидкой фазе больше, чем в твердой. Поэтому, если довести вещество до двухфазного состояния и жидкую фазу просто слить, то оставшаяся твердая часть сплава будет иметь уже меньшую концентрацию B , чем до начала процедуры. Но, чтобы не терять массу, объем получаемого образца, поступают следующим образом: пруток очищаемого образца помещают в кольцевой нагреватель, который плавит вещество локально. Примесь собирается в зоне нагрева. Протягивая пруток через кольцо, можно сосредоточить примесь в конце прутка, который после того, как он застынет, можно просто отпилить. Это называется методом зонной плавки. Процедуру можно повторять, добиваясь уменьшения концентрации примеси в сотни раз.

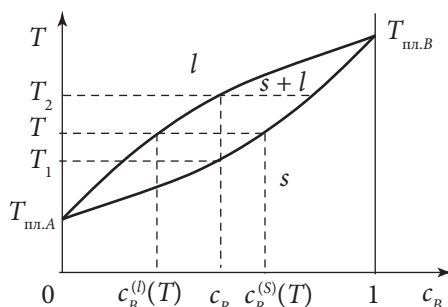
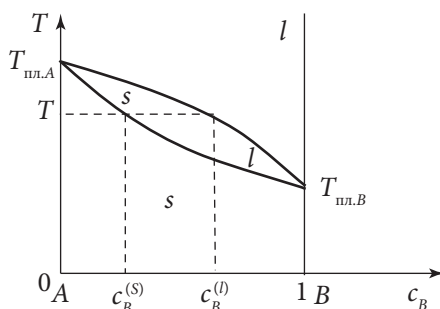


Рис. 6.7. К правилу «рычага»

Рис. 6.8. Фазовая диаграмма бинарного сплава A – B , для которого $c_B^{(l)} > c_B^{(s)}$

6.2. Фазовые переходы первого рода

Из предыдущего подраздела мы знаем, что число термодинамических степеней свободы гомогенного химически чистого тела равно двум, и эти степени свободы представлены давлением и температурой. Но правило фаз допускает в данной ситуации ($n = 1$) и сосуществование двух фаз, когда $r = 2$ и

$$f = 2 + n - r = 1,$$

т. е. число степеней свободы оказывается равным единице. Это значит, что на плоскости (T, p) , представляющей всевозможные состояния тела, точки, представляющие состояния равновесия фаз друг с другом, в своей совокупности образуют некоторую линию, которую естественно назвать кривой фазового равновесия. Другими словами, при определенной температуре T равновесие оказывается возможным только при определенном давлении $p = p(T)$ и наоборот, заданному давлению p отвечает единственная равновесная температура $T = T(p)$.

Найти кривую равновесия, как мы уже обсуждали, можно, используя условия химического равновесия

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p),$$

где $\mu_1(T, p)$ и $\mu_2(T, p)$ — химические потенциалы фаз.

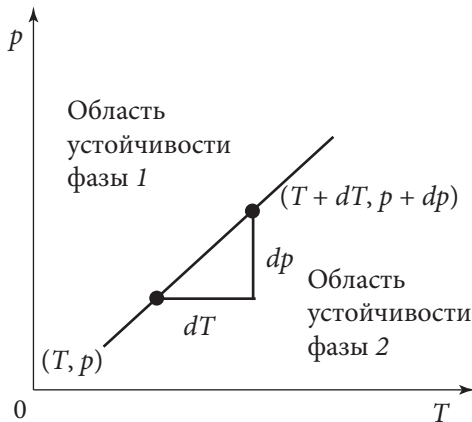


Рис. 6.9. Кривая фазового равновесия является решением уравнения $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$. Точки вне кривой представляют состояния, в которых устойчива одна определенная фаза

Точки вне кривой будут представлять состояния, в которых будет устойчива какая-то одна определенная фаза. В своей совокупности они составляют двумерные области на плоскости (T, p) ($f = 2$), представленные на так называемой фазовой диаграмме, показанной на рис. 6.9.

Может быть так, что зависимости $\mu_1(T, p)$ и $\mu_2(T, p)$ достоверно не известны. Однако мы можем, сделав некоторые дополнительные предположения о фазах, получить для кривой равновесия фаз обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка, разрешенное относительно производной. Для этого рассмотрим

две точки (T, p) и (T', p') искомой кривой. В обеих химические потенциалы фаз равны друг другу:

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p),$$

$$\mu_1(T', p') = \mu_2(T', p').$$

Поэтому равны и разности $\Delta\mu = \mu(T', p') - \mu(T, p)$ значений химических потенциалов фаз в этих точках:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_2.$$

Выберем точки близкими друг другу:

$$T' = T + \Delta T, \quad p' = p + \Delta p, \quad \Delta T, \Delta p \rightarrow 0.$$

Тогда можно заменить приращения $\Delta\mu$ дифференциалами $d\mu$ первого порядка:

$$d\mu_1 = d\mu_2.$$

Так как для химического потенциала мы в общем случае можем написать формулу

$$d\mu = -s \cdot dT + v \cdot dp$$

(s и v есть, как мы видели ранее, энтропия и объем моля вещества), то равенство дифференциалов превращается в уравнение

$$-s_1 \cdot dT + v_1 \cdot dp = -s_2 \cdot dT + v_2 \cdot dp,$$

или

$$(v_1 - v_2)dp = (s_1 - s_2)dT. \quad (6.9)$$

Величины dp и dT мы считаем отличными от нуля. Поэтому разности $v_1 - v_2$ и $s_1 - s_2$ либо вместе равны нулю, либо вместе отличны от нуля. Предположим, что справедливо второе:

$$v_1 \neq v_2, \quad s_1 \neq s_2.$$

Это значит, что находящиеся в равновесии фазы обладают разными молярными объемами и энтропиями. Объем и энтропия являются первыми производными химического потенциала по давлению и температуре соответственно. Поэтому можно сказать, что сейчас мы обсуждаем такой фазовый переход, при котором в точке перехода (точке равновесия фаз) химические потенциалы фаз

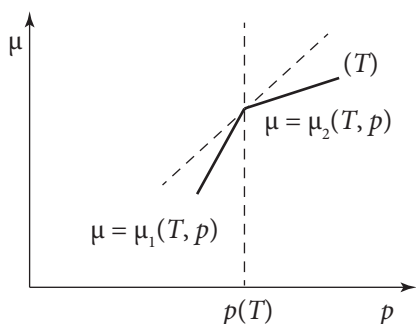


Рис. 6.10. Зависимость химического потенциала вещества от давления при фиксированной температуре. $P(T)$ — равновесное давление. Пунктиром показаны графики химических потенциалов фаз в области их неустойчивости

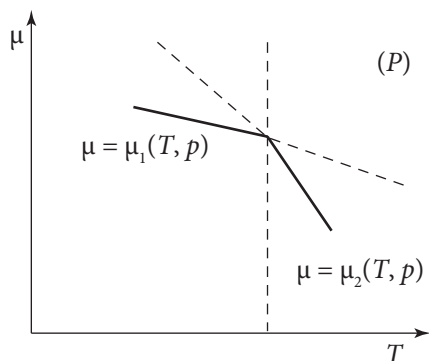


Рис. 6.11. Зависимость химического потенциала вещества от температуры при фиксированном давлении. $T(p)$ — равновесная температура. Пунктиром показаны графики химических потенциалов фаз в областях неустойчивости фаз

одинаковы, но их первые производные различны. Учитывая это, изобразим сейчас качественно график (рис. 6.10) зависимости химического потенциала μ вещества от давления при фиксированной температуре, полагая его равным μ_1 в области устойчивости первой фазы и равным μ_2 в области устойчивости второй фазы. Примем во внимание при нанесении графика очевидные факты: $(\partial\mu/d\partial p)_T = \nu > 0$ для любой фазы.

Аналогично можно качественно показать на рис. 6.11 график зависимости химического потенциала вещества от температуры при фиксированном давлении, учитывая при построении, что $\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_p = -s < 0$ и $(\partial^2\mu/\partial T^2)_T = -c_p/T < 0$ (о положительной определенности энтропии мы скажем позднее).

Мы можем сказать, что в рассматриваемом нами сейчас случае химический потенциал вещества в точке равновесия непрерывен как функция температуры и давления, но его первые производные по этим аргументам в точке равновесия разрывны. С учетом обязательной ограниченности величины объема и энтропии эти разрывы являются разрывами первого

рода в соответствии с принятой в математическом анализе терминологией. По предложению П. Эрэнфеста фазовые переходы, при которых в точке перехода разрывны первые производные химического потенциала, принято называть переходами первого рода.

Вернемся к уравнению (6.9) и запишем его как

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}.$$

Мы видим, что разности молярных энтропии и объема в точке равновесия (T, p) фаз определяют наклон кривой равновесия фаз в этой точке. Умножим числитель и знаменатель правой части уравнения для равновесной кривой на равновесную температуру T . Новый числитель $T(s_2 - s_1)$, очевидно, может быть понят как тепло, полученное веществом в ходе изотермического перевода одного моля вещества из фазы 1 в фазу 2. Опыт говорит о том, что сообщение тепла двухфазной системе, находящейся в равновесии, не нарушает термическое и механическое равновесия, но нарушает равновесие химическое, переводя вещество из одной фазы в другую, меняя его распределение по фазам, увеличивая массу фазы с большей молярной энтропией. Если мы обозначим через λ молярную теплоту перевода вещества из менее в более высокоэнтروпийную фазу, то уравнение для кривой равновесия можно написать как

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}. \quad (6.10)$$

Это уравнение называется уравнением Клапейрона — Клаузиуса; в нем $\lambda > 0$, $v_{2(1)}$ — объем моля фазы с большей (меньшей) молярной энтропией при равновесии фаз.

Применим уравнение (6.10) в ситуации равновесия химически чистой жидкости (фаза 1) и ее пара (фаза 2). Очевидно, молярный объем насыщенного пара больше молярного объема его жидкости, и поэтому производная $dp/dT > 0$, т. е. по мере роста температуры равновесие фаз будет обеспечиваться ростом давления. Мы называем процесс испарения жидкости за счет подачи тепла извне в равновесную систему (жидкость — ее насыщенный пар) кипением. Поэтому можно сказать, что мы сейчас обсуждаем кривую кипения и приходим к выводу, что качественно эта кривая выглядит как кривая на рис. 6.9.

Уточним наш вывод, полагая, что $v_1 \ll v_2$. Действительно, например, для воды при нормальных условиях ($T = 273,15$ К, $p = 101\,325$ Па), как известно, $v_2 = 22\,400$ см³ и $v_1 = 18$ см³. Будем считать, что в качестве термического уравнения состояния насыщенного пара можно использовать уравнение состояния идеального газа

$$v_2 = \frac{RT}{p}.$$

В этих приближениях уравнение кривой кипения выглядит так:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{p}{T^2}.$$

Разделим переменные:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}.$$

Если теплота λ не зависит от (T, p) , то интегрирование выполняется элементарно:

$$\ln \frac{p}{C} = -\frac{\lambda}{RT},$$

или

$$p = C \cdot e^{-\lambda/RT}.$$

Постоянную интегрирования C можно найти, если знать параметры хотя бы одной точки кривой равновесия. В случае воды не надо обращаться к справочникам — все знают, что при нормальном давлении вода кипит при 100 °С. Значит,

$$p_0 = C \cdot e^{-\lambda/RT_0}$$

($p_0 = 101\,325$ Па, $T_0 = 373$ К). Отсюда

$$C = p_0 \cdot e^{\lambda/RT_0}$$

и

$$p = p_0 \cdot e^{\frac{\lambda}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)}. \quad (6.11)$$

В справочнике «Физические величины»¹⁹ находим, что $\lambda = 40\,683 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$,

$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$. Подсчитаем по формуле (6.11), например,

$$p(0 \text{ °С}) = 829,4 \text{ Па}$$

и

$$p(200 \text{ °С}) = 1\,622,7 \text{ кПа}.$$

¹⁹ См.: Физические величины. М., 1991. С. 293.

В этом же справочнике²⁰ находим данные опыта:

$$p_{\text{опыт}}(0\text{ }^{\circ}\text{C}) = 610,8\text{ Па,}$$
$$p_{\text{опыт}}(200\text{ }^{\circ}\text{C}) = 1\,555,1\text{ кПа.}$$

Мы видим, что точность нашей формулы (6.11) невысока, но качественно она объясняет работу когда-то популярных скороварок и трудность варки какой-либо пищи высоко в горах. Объясняет она и так называемую кессонную болезнь, или болезнь водолазов. В середине XIX в. был изобретен кессон — камера с искусственно созданным повышенным по сравнению с нормальным давлением воздуха, благодаря чему в кессон не проникала окружающая его вода. В результате в кессоне становилось возможным проводить работы, например, по укреплению в грунте опоры моста через реку. Когда рабочие оказывались в кессоне, в условиях повышенного давления их кровь сверх обычной нормы насыщалась газами, входящими в состав воздуха. Резкое падение внешнего давления после выхода из кессона может привести к образованию в крови пузырьков газа (кровь «закипает»), что нарушает нормальный кровоток и может привести даже к смерти. При постепенном понижении внешнего давления мелкие пузырьки газа кровотоком приносятся в легкие и просто выводятся наружу при выдохе. По этой причине скорость подъема водолаза с глубины не должна превышать 18 м в минуту.

Применим теперь уравнение (6.10) к таянию льда. При нормальном давлении, как известно, оно происходит при 0 °С. В этом случае большей молярной энтропией, очевидно, обладает жидкая фаза, т. е. в уравнении (6.10) ее молярный объем есть v_2 , соответственно v_1 — объем твердой фазы, т. е. льда. Следовательно, разность $v_2 - v_1$ отрицательна (лед плавает в воде, v_1 больше v_2). Значит, вблизи перехода производная dp/dT отрицательна, т. е. с повышением давления равновесная температура, или температура плавления воды, должна уменьшаться и по шкале Цельсия становится отрицательной. В обычной обуви мы скользим на льду потому, что он прочный и гладкий. Врезающийся в лед конек, казалось бы, не должен хорошо скользить. Объяснить факт легкого скольжения конька можно тем, что между лезвием конька и собственно льдом при скольжении образуется тончайшая пленка жидкой воды, по которой и движется конек. Каждый, кто катался на коньках, знает, что в сильный мороз скольжение действительно затрудняется, конек движется буквально «со скрипом» потому, видимо, что в условиях сильного мороза образование этой пленочки затрудняется, вода вымораживается. Значит, эффект пони-

²⁰ См.: Физические величины. С. 254–255.

жения температуры плавления благодаря высокому давлению на лед узкого лезвия конька можно использовать для объяснения самого факта возможности кататься на коньках. Правда, оценка величины эффекта с помощью уравнения (6.10) говорит о том, что он один едва ли может дать адекватное объяснение. По-видимому, лед плавится под коньками скорее за счет тепла, выделяющегося при совершении работы конькобежцем против силы трения при проталкивании конька по льду.

Эффектом понижения температуры плавления при повышении давления гляциологи объясняют способность ледников «перетекать» по ложу, несмотря на имеющиеся на последнем валуны. При этом ссылаются на опыт по так называемой режеляции льда, когда на ледяной брус на медной проволоке, охватывающей брус, подвешивают значительный вес. Проволока медленно проходит сквозь брус, выдавливая образующуюся под ней воду наверх, где вода смерзается при снятом давлении за счет контакта с телом бруса. Таким образом, проволока проходит сквозь брус, но он не разрезается при этом на части.

6.3. Принцип Ле Шателье — Брауна

Французский инженер-химик Анри Луи Ле Шателье (1850–1936) в 1884 г. предложил носящий теперь его имя принцип, а немецкий физик Карл Фердинанд Браун (1850–1918), лауреат Нобелевской премии по физике в 1909 г. «За развитие беспроволочной телеграфии» (совместно с Гульельмо Маркони) в 1887 г. предложил термодинамическое обоснование этого утверждения. Вот как оно сформулировано Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем: «Внешнее воздействие, выводящее тело из равновесия, стимулирует в нем процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия»²¹. Принцип ценен тем, что он позволяет предсказать реакцию тела на внешнее воздействие без подробного анализа условий равновесия, на основании сравнения величины некоторых однотипных производных, различающихся лишь условиями, при которых они вычисляются. Возможность сравнения производных существует благодаря возможности получить при минимуме предположений самого общего толка неравенство, содержащее эти производные. Перейдем к выводу данного неравенства.

²¹ Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Курс теоретической физики : в 10 т. Т. 5, ч. 1: Статистическая физика. М., 1976. С. 84.

Пусть в состоянии равновесия некоторого тела определены значения x_1 и x_2 для некоторых физических величин. И пусть $Y(x_1, x_2)$ есть некая функция состояния термодинамического равновесия этого тела. Для изменения Y вследствие изменения на dx_1 и dx_2 параметров состояния мы можем в первом порядке по dx_1 и dx_2 написать

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial x_1} \right)_{x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x_2} \right)_{x_1} dx_2.$$

Определим

$$X_1 = - \left(\frac{\partial Y}{\partial x_1} \right)_{x_2} \quad \text{и} \quad X_2 = - \left(\frac{\partial Y}{\partial x_2} \right)_{x_1}$$

как величины, сопряженные, соответственно, с x_1 и x_2 . Считая выполненными условия теоремы Шварца, напомним

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2} \right)_{x_1} = \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} \right)_{x_2}.$$

Для того чтобы получить полезное для нас в дальнейшем соотношение, введем в рассмотрение еще величину

$$Z = Y + x_1 X_1 + x_2 X_2,$$

дифференциал которой, очевидно, есть

$$dZ = x_1 dX_1 + x_2 dX_2,$$

и поэтому, считая x_1 и x_2 теперь функциями X_1 и X_2 , получим

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2} \right)_{x_1} = \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1} \right)_{x_2}. \quad (6.12)$$

Перейдем к сравнению двух производных $\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{x_2}$ и $\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{x_1}$, характеризующих скорость изменения x_1 из-за того, что меняется X_1 в двух разных процессах, одном, характеризуемом постоянством x_2 , и другом, при постоянном X_2 . В первом случае x_1 полагается зависимым от X_1 и x_2 , или $x_1 = x_1(X_1, x_2)$.

Для того чтобы сделать x_1 зависящим от X_1 и X_2 , мы должны аргумент x_2 положить функцией X_1 и X_2 :

$$x_1 = x_1(X_1, x_2(X_1, X_2)).$$

Теперь просто продифференцируем x_1 по X_1 при постоянном X_2 :

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} + \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1}\right)_{x_2}.$$

Второе слагаемое справа определяет разницу между интересными нам производными.

Чтобы знать x_1 как функцию x_2 и X_1 , мы в зависимости $x_1 = x_1(X_1, X_2)$ должны X_2 считать функцией x_2 и X_1 :

$$x_1 = x_1(X_1, X_2(x_2, X_1)).$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{x_1} \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{x_1}.$$

Окончательно, с учетом (6.12), получаем:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} + \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{x_1} \left(\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{x_1}\right)^2. \quad (6.13)$$

Если предположим, что $\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{x_1} < 0$, то полученное нами уравнение мож-

но превратить в неравенство

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} > \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2}.$$

Для случая $\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{x_1} > 0$ мы получим неравенство

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} > \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2}.$$

Это и есть варианты записи неравенства, позволяющего предсказать реакцию тела на внешнее воздействие. Рассмотрим сейчас конкретные примеры его использования.

Пусть состояние тела определяется его температурой $T = x_1$ и объемом $V = x_2$. Эти параметры являются естественными для свободной энергии, дифференциал которой есть, как мы знаем,

$$dF = -SdT - pdV.$$

Поэтому мы можем использовать наши результаты, понимая под Y свободную энергию, под X_1 — энтропию S и под X_2 — давление p . В роли $\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{x_1}$ в таком случае выступает производная давления по объему $(\partial p/\partial V)_s$. В состоянии устойчивого равновесия она отрицательна, и мы приходим к выводу, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P,$$

или

$$C_p > C_v.$$

Правда, это не новый для нас результат.

Просто объявив, что $x_1 = V$ и $x_2 = T$ и, соответственно, $X_1 = p$ и $X_2 = S$, мы получим

$$\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T} > 0,$$

и поэтому

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S > \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Это тоже нам уже известно. Но сейчас мы используем это неравенство в обсуждении примера внешнего воздействия на тело и реакции тела на это воздействие, иллюстрирующей общий принцип, принцип Ле Шателье.

Пусть газ находится в цилиндре, закрытомдвигающимся без трения, но хорошо притертым поршнем. Цилиндр находится в контакте со средой, оказывающей на поршень давление $p^{(e)}$ и имеющей температуру $T^{(e)}$. В состоянии равновесия давление газа на поршень p равно $p^{(e)}$, газ при этом занимает объем V_0 :

$$p(T^{(e)}, V_0) = p^{(e)}.$$

Представим себе, что в какой-то момент на поршень осторожно кладется тяжелый груз массой dm . Это немедленно приводит к увеличению внешнего давления $p^{(e)}$ на $dp^{(e)} = gdm/\sigma$, где g — ускорение свободного падения, σ — площадь поршня. Равновесие нарушится, объем газа будет уменьшаться, но сразу начавшийся переход к новому состоянию равновесия закончится при той же температуре газа, что и температура среды $T^{(e)}$, и поэтому при малом dm мы можем для окончательного изменения объема написать:

$$(dV)_{T=T^{(e)}} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T=T^{(e)}} dp, \quad dp = dp^{(e)}.$$

Это же изменение объема случилось бы, если бы масса dm представляла собой песок, медленно, песчинка за песчинкой насыпаясь на поршень, благодаря чему газ, будучи в тепловом контакте со средой, совершил бы изотермический процесс сжатия. В случае же мгновенного увеличения давления процесс сжатия будет скорее адиабатическим, и это быстрое изменение объема будет равно

$$(dV)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s dp, \quad dp = dp^{(e)}.$$

Из полученного нами неравенства для производных объема по давлению вытекает, что

$$(dV)_s > (dV)_T$$

и что модули этих заведомо отрицательных величин связаны неравенством

$$|(dV)_s| < |(dV)_T|.$$

Значит, конечное значительное уменьшение объема возникло не сразу после внешнего воздействия, газ посопротивлялся этому воздействию. «Механизмом» сопротивления выступил, очевидно, нагрев газа при адиабатическом сжатии, вследствие чего повышается, в сравнении с исходным $p = p^{(e)}$, давление газа на поршень и неравновесное сжатие происходит при меньшем перепаде давлений, чем $dp^{(e)} = gdm/\sigma$, причем этот перепад непрерывно меняется в ходе сжатия, так как меняется температура, причем изменение температуры вызывается не только совершаемой над газом работой, но и идущим одновременно неравновесным теплообменом газа со средой. Детальный расчет хода процесса,

таким образом, достаточно сложен, но принцип Ле Шателье помогает понять и предсказать развитие событий без детальных вычислений.

Чтобы все же обсудить конкретный пример, положим газ идеальным и примем модель процесса, состоящую в том, что давления — новое внешнее $p^{(e)} + (m/\sigma)g$ и внутреннее давление газа — выравниваются так быстро, что теплообмен со средой включается только после адиабатического сжатия. Мы знаем, что для идеального газа

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = -\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{V}{p}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v},$$

и поэтому в обсуждаемой нами ситуации

$$(\Delta V)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s dp = -\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{V_0}{p^{(e)}} \cdot \frac{g}{\sigma} \cdot dm.$$

Так как

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{p^2} = -\frac{V}{p}, \quad \text{то } (\Delta V)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = -\frac{V_0}{p^{(e)}} \cdot \frac{g}{\sigma} \cdot dm,$$

и поэтому

$$\frac{|(\Delta V)_T|}{|(\Delta V)_s|} = \gamma > 1,$$

т. е. быстрое адиабатическое сжатие уменьшит объем газа лишь на долю $1/\gamma$ от уменьшения объема к моменту установления нового равновесия. Изменение температуры газа за счет сжатия мы можем найти, например, так:

$$\begin{aligned} (dT)_s &= \frac{1}{nR} [p \cdot (dV)_s + V \cdot (dp)_s] = \\ &= \frac{1}{nR} \left[\left(p^{(e)} + \frac{g}{\sigma} \cdot dm \right) \left(-\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{V_0}{p^{(e)}} \cdot \frac{g \cdot dm}{\sigma} \right) + V_0 \cdot \frac{g \cdot dm}{\sigma} \right] = \\ &= dm \frac{g}{\sigma} \cdot \frac{V_0}{nR} \cdot \frac{\gamma - 1}{\gamma} = \frac{T^{(e)}}{p^{(e)}} \cdot \frac{g \cdot dm}{\sigma} \cdot \frac{\gamma - 1}{\gamma} > 0. \end{aligned}$$

Членами второго порядка малости по dm мы, естественно, пренебрегли. Таким образом, газ в нашей модели процесса мгновенно сожмется и нагреет-

ся на $(dT)_s$, а затем начнется процесс (неравновесный) остывания до температуры $T^{(e)}$ и объема $V_0 \left(1 - \frac{g \cdot dm}{\sigma \cdot p^{(e)}}\right)$. Давление газа на поршень в этом состоянии будет равно $p^{(e)} + \frac{g \cdot dm}{\sigma}$, и произведение объема газа на его

давление будет равно $p^{(e)} \cdot V_0$ (в линейном по dm приближении). Проиллюстрируем только что сказанное рис. 6.12.

На рис. 6.12, *a* газ находится в состоянии термодинамического равновесия в цилиндре с подвижным поршнем в среде с температурой $T^{(e)}$ и давлением $p^{(e)}$, занимая при этом объем V_0 . Если газ идеальный, то $V_0 = nRT^{(e)}/p^{(e)}$; n — количество вещества газа.

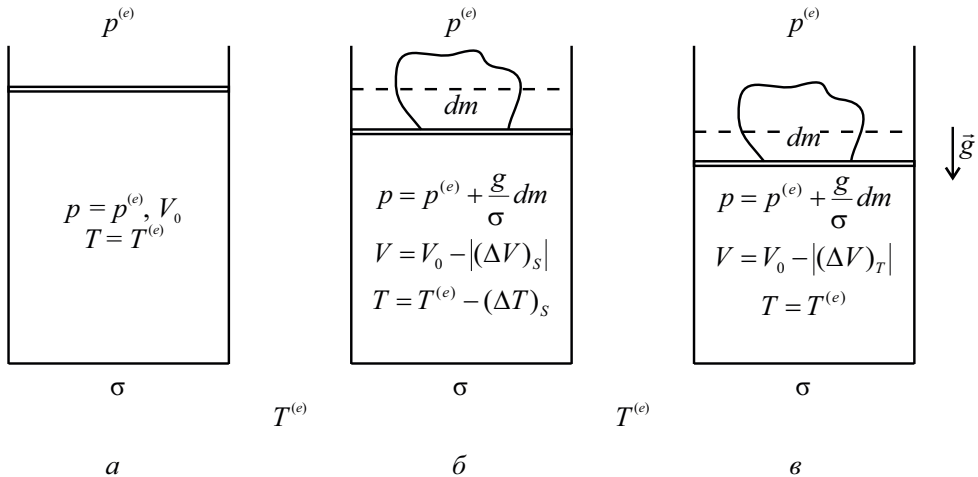


Рис. 6.12. Пример действия принципа Ле Шателье: реакция газа в термостате на мгновенное сжатие

На рис. 6.12, *б* на поршень плавно опущена небольшая масса dm . Это приводит к быстрому и адиабатическому сжатию и нагреву газа. Идеальный газ уменьшит свой объем V_0 на

$$|(\Delta V)_s| = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{V_0}{p^{(e)}} \cdot \frac{g}{\sigma} \cdot dm$$

и нагреется на

$$(dT)_s = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot \frac{T^{(e)}}{p^{(e)}} \cdot \frac{g}{\sigma} \cdot dm.$$

На рис. 6.12, в, остыв в результате теплообмена со средой, газ в новом состоянии равновесия будет иметь температуру $T = T^{(e)}$ и объем

$$V_0 - |(\Delta V)_T|, \quad |(\Delta V)_T| = \gamma \cdot |(\Delta V)_S|.$$

Рассмотрим еще один пример применения принципа Ле Шателье. Пусть упругий стержень растянут силой $X^{(e)}$, находясь в тепловом контакте со средой, температура которой равна $T^{(e)}$ (рис. 6.13). В состоянии равновесия сила упругости X равна $X^{(e)}$ (по модулю), и температура стержня T равна $T^{(e)}$, а его длина x определяется величиной $T^{(e)}$ и $X^{(e)}$. Зная о том, что стержень, остывая при постоянной нагрузке $X^{(e)}$, становится короче и руководствуясь принципом, мы можем догадаться, что увеличение длины должно вызывать охлаждение стержня (а сжатие — нагрев). Поэтому при резком увеличении нагрузки, пока существенного теплообмена со средой не произойдет, удлинение стержня $(dx)_S$ должно быть при данной нагрузке меньше, чем удлинение $(dx)_T$, которое возникнет при той же нагрузке после окончания теплообмена, когда температура стержня T снова станет равной $T^{(e)}$:

$$(dx)_S < (dx)_{T=T^{(e)}}.$$

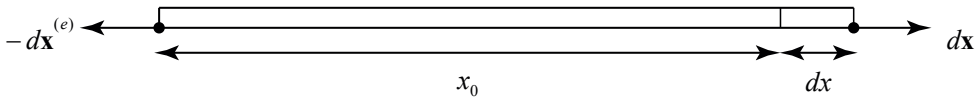


Рис. 6.13. Упругий стержень под нагрузкой

Для малой нагрузки $dX^{(e)}$ мы можем это неравенство переписать как

$$\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_S \cdot dX^{(e)} < \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_{T=T^{(e)}} \cdot dX^{(e)}.$$

Для малой нагрузки должен быть справедлив закон Гука

$$k \cdot dx = dX^{(e)},$$

где жесткость стержня $k = \frac{S}{x_0} \cdot E$ (S — площадь поперечного сечения стержня;

x_0 — его длина при нулевой нагрузке; E — модуль Юнга вещества стержня). Очевидно, мы приходим к выводу, что жесткость стержня при адиабатическом нагружении больше, чем при изотермическом:

$$k_S > k_T;$$

адиабатический модуль Юнга больше изотермического:

$$E_s > E_T.$$

Подчеркнем, что мы пришли к этому выводу, можно сказать, без всякого расчета, опираясь только на принцип Ле Шателье. Разумеется, этот результат следует и из расчета с использованием полученного нами неравенства.

Действительно, элементарная работа силы упругости X при растяжении стержня равна

$$\delta W = -Xdx,$$

и поэтому дифференциал его свободной энергии можно записать как

$$dF = Xdx - SdT.$$

Объявим свободную энергию F величиной Y из наших рассуждений при выводе неравенства (6.13) и положим $X_1 = -X$, $X_2 = S$, $x_1 = x$, $x_2 = T$. Теперь мы можем написать уравнение

$$\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_s = \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \cdot \left(\left(\frac{\partial x}{\partial S}\right)_x\right)^2,$$

из которого и следует неравенство

$$\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_s < \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T$$

при учете того факта, что $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = \frac{C_x}{T} > 0$ (C_x — теплоемкость вещества стерж-

ня при постоянной нагрузке). Неравенство можно выразить графически, проведя прямую, изображающую связь между удлинением и нагрузкой (закон Гука) при адиабатическом (быстром) нагружении выше аналогичной прямой для изотермического (медленного) нагружения. Реальный процесс растяжения стержня не является ни мгновенным, ни бесконечно долгим, и описывающая его кривая, показанная на рис. 6.14, располагается между двумя прямыми. Разница между адиабатическим и изотермическим модулями Юнга невелика, обычно не больше 1 % при их величине, например, для железа порядка 200 ГПа, но она была обнаружена еще в опытах самого У. Томсона — лорда Кельвина.

При внезапном исчезновении нагрузки график процесса возвращения стержня к длине x_0 может быть смоделирован ломаной $TO'O$ (сначала адиабатический нагрев при разгрузке и сокращении длины до $x_0 + OO'$ и затем сокращение до x_0 при остывании до $T = T^{(e)}$). Реальный процесс должен быть похож на представленный кривой TO .

В заключение подраздела скажем несколько слов о применении принципа к двухфазной системе, которая обладает такой возможностью реагировать на внешнее воздействие, как перевод части вещества из одной фазы в другую. Вообще говоря, сообщаемое телу тепло в отсутствие совершаемой телом работы должно приводить к росту энтропии и температуры тела. Но равновесная однокомпонентная двухфазная система может увеличить свою энтропию переходом части вещества из фазы с меньшей энтропией в фазу с большей энтропией, оставляя в результате свою температуру неизменной. И, как мы знаем из п. 6.2, система этой возможностью не пренебрегает. После того как фазовое превращение завершится, «механизм сопротивления» выключится, и поступление тепла будет приводить к повышению температуры тела.

В случае скачка внешнего давления и вызванного этим изменения объема при неизменной температуре среды начинается, как мы знаем из п. 6.2, переход вещества из фазы с большим объемом в фазу с меньшим молярным объемом. Этот «механизм» позволяет двухфазной системе полностью устранить начальный скачок давления и обойтись только изменением объема, тогда как в случае однофазной системы меняются и объем, и давление.

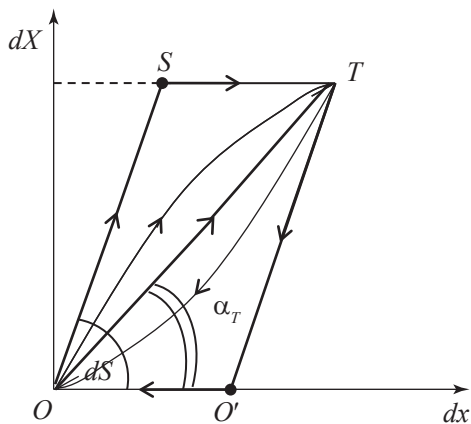


Рис. 6.14. Диаграмма растяжения упругого стержня

6.4. Диаграмма агрегатных состояний химически чистого вещества

Качественно диаграммы агрегатных состояний всех химически чистых веществ одинаковы (существует, правда, единственное исключение — гелий; о нем мы здесь говорить не будем). На диаграммах всех веществ есть области устойчивости при данных температуре и давлении трех агрегатных состояний. Твердое состояние и какие-либо его характеристики мы будем, как принято, помечать буквой s , жидкое — буквой l и газообразное — буквой g . Области устойчивости этих фаз отделены друг от друга кривыми равновесия фаз: кривой сублимации (возгонки), кривой плавления, кривой кипения. Переходы между фазами все являются переходами первого рода. Теоретически кривые равновесия определяются следующими уравнениями:

$$\mu_s(T, p) = \mu_g(T, p) \quad (\text{кривая сублимации}),$$

$$\mu_s(T, p) = \mu_l(T, p) \quad (\text{кривая плавления}),$$

$$\mu_l(T, p) = \mu_g(T, p) \quad (\text{кривая кипения}),$$

где $\mu_{s,l,g}(T, p)$ есть химические потенциалы твердой, жидкой и газообразной фаз соответственно. В п. 6.1 мы видели, что область сосуществования трех фаз чистого вещества на (T, p) плоскости нульмерна, т. е. на этой плоскости может существовать (но не обязана существовать, о чем говорит пример гелия) лишь

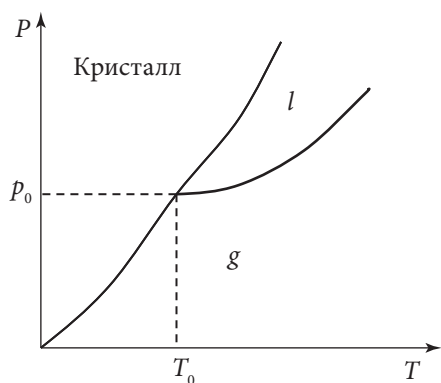


Рис. 6.15. Типичная диаграмма агрегатных состояний. T_0 и p_0 — температура и давление тройной точки соответственно

одна-единственная точка, представляющая условия, при которых могут находиться в равновесии три агрегатных состояния. Ее естественно назвать тройной точкой (T_0, p_0) (рис. 6.15).

Обычно все три кривые равновесия на всем своем протяжении характеризуются положительной производной dP/dT . Но у некоторых веществ, из которых самым важным является вода, кривая плавления вблизи тройной точки наклонена нестандартно (рис. 6.16). Мы уже говорили о понижении температуры плавления льда при повышении давления в п. 6.2.

Аномальный наклон кривой плавления создает интересную возможность, сжимая водяной пар, сначала превратить его в лед и только потом, продолжая повышать давление, расплавить этот лед. Лед, являющийся молекулярным кристаллом, существует минимум в виде шести разных структурных модификаций, и поэтому s -область диаграммы для воды может быть разбита кривыми равновесия на области устойчивости этих модификаций, причем три из этих модификаций могут сосуществовать только при совершенно определенном давлении и совершенно определенной температуре. Другими словами, в s -области для воды существует еще одна специальная тройная точка. У нас на рис. 6.16 эти подробности просто не показаны.

Подчеркнем, что, рисуя четкую кривую плавления, мы подразумеваем, что твердое вещество является кристаллом, что в нем существует дальний порядок. Альтернативой кристаллу является вещество в аморфном состоянии, или стекло, не имеющее определенной температуры плавления, что связано с присутствием в этом состоянии только ближнего порядка в расположении атомов (молекул).

Тройные точки разных веществ расположены на (T, p) -плоскости весьма разнообразно. Например, тройная точка «сухого льда» (твердого углекислого газа CO_2) лежит при давлении 73 атм. Поэтому при обычных условиях (1 атм.) «сухой лед» при нагревании сублимирует, превращается не в жидкость, а в пар. Раньше этим активно пользовались продавцы мороженого, избегая появления лужи при таянии. Кривая сублимации, видимо, исходит из «начала координат» на (T, p) -плоскости и кончается в тройной точке.

Кривая плавления начинается в тройной точке и, видимо, уходит в бесконечность. Приведем здесь рекордно высокую для нормального давления температуру плавления: 3880 °С для вольфрама W . А для ртути Hg — это 39 °С.

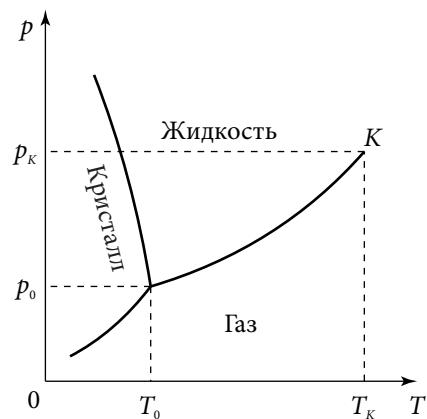


Рис. 6.16. Диаграмма агрегатных состояний воды H_2O : $T_0 = 273,16 \text{ K}$ по определению, $P_0 = 609 \text{ Па}$ ($= 4,58 \text{ мм рт. ст.} = 0,006 \text{ атм}$)²²

²² Рисунок из кн.: Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М., 1972. С. 97.

Назовем и некоторые теплоты плавления. Для воды (льда) теплота плавления λ составляет 330 кДж/кг. Для большинства металлов она значительно меньше. Так, для свинца Pb $\lambda = 25$ кДж/кг, т. е. более чем на порядок меньше, чем для воды. Если бы теплота плавления льда была бы порядка теплоты плавления свинца, то весенний паводок мог бы быть еще более катастрофичным, чем он нередко, к сожалению, бывает и при $\lambda = 330$ кДж/кг. Правда, чтобы свинец начал плавиться, его температуру надо поднять до 327 °С.

Кривая кипения начинается тоже в тройной точке, только с меньшим наклоном, чем кривая плавления. Она ставит в соответствие каждой температуре кипения определенное давление, которое называется упругостью насыщенного пара. Упругость водяного пара резко меняется при росте температуры. При 0 °С она равна 4,58 мм рт. ст., а при 100 °С — 760 мм рт. ст., или 1 атм. (рост в 166 раз), при 273 °С она увеличивается почти в 10 000 раз (до 60 атм., равных 45 600 мм рт. ст.). Этот рост давления в 10 000 раз не может объясняться ростом температуры в два раза. Для давления пара, если для него можно использовать модель идеального газа, мы знаем формулу

$$p = \frac{R}{M} \rho T,$$

где плотность пара $\rho = m/V$ (m — масса пара, V — его объем, M — молярная масса). Очевидно, с ростом температуры резко увеличивается плотность пара. В то же время плотность жидкости (которую можно считать плохо сжимаемой), находящейся в контакте и равновесии с ее паром, по мере роста температуры падает благодаря тепловому расширению (рис. 6.17). Чем, собственно, различаются жидкость и ее пар, являющиеся однородными и изотропными средами, как та, так и другой? Только плотностью. Они похожи друг на друга и резко отличаются от кристалла, обладающего инвариантностью только относительно определенных конечных трансляций и анизотропией. Поэтому можно думать, что при достаточно высоких температуре и давлении различие между жидкостью и ее паром исчезнет и, соответственно, кривая кипения оборвется, как это показано на рис. 6.18. Оборвется «за ненадобностью», ибо нет двух разных фаз, нет и вопроса о их равновесности. Температура T_K и давление p_K , при которых это действительно происходит, называются критическими, точка (T_K, p_K) на фазовой диаграмме называется критической. Ее существование было предсказано Менделеевым в 1860 г. и впервые обнаружено на опыте ирландским физико-химиком Т. Эндрюсом (1813–1885) в 1869 г. в опытах с двуокисью углерода CO_2 (диоксидом углерода).

Критическая точка указывает своим существованием на отсутствие принципиальной разницы между газообразным и жидким состояниями вещества. На фазовой диаграмме, кроме s -области, присутствует еще только одна односвязная область, в которой можно, конечно, указать l - и g -подобласти, но не вполне четко определенные, так как граница между ними имеет конечную длину и, благодаря этому, из любой точки этой области можно попасть в любую другую точку этой области, «не перелезая через забор». Поэтому естественно эту область назвать, как в математике, односвязной. В англоязычной литературе для нее используют термин *fluid*. Можно взять вещество в состоянии A (см. рис. 6.18), которое нам привычно считать газообразным, поднять температуру и давление, меняя состояние вещества вдоль дуги AB , а затем, понижая их, перевести вещество в состояние, изображаемое точкой C — состояние, которое нам привычно считать жидкостью. И ни в какой момент процесса мы не увидим сосуществующие в изучаемом объеме газ и жидкость. Мы будем наблюдать однородное вещество с меняющейся плотностью, сначала малой, потом большой.

Конечно, «перелезть через забор» по пути ADC , сжимая газ и поднимая давление при постоянной температуре, проще. Таким способом М. Фарадей перевел в жидкое состояние хлор Cl , углекислый газ CO_2 и ряд дру-

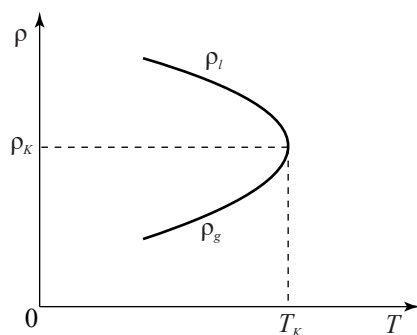


Рис. 6.17. Зависимость от температуры плотностей жидкой и газообразной фаз (качественно), находящихся в равновесии. Для воды: $T_K = 374,3 \text{ }^\circ\text{C} = 647,3 \text{ K}$, $p_K = 22\,127 \text{ кПа} = 218,4 \text{ атм}$

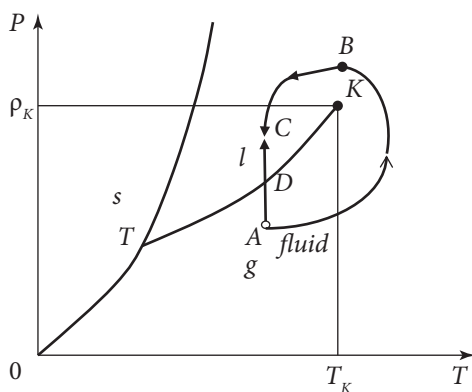


Рис. 6.18. Фазовая диаграмма с тройной точкой T и критической точкой K . Плоскость можно считать поделенной на две односвязные области, представляющие кристаллическое состояние и однородное (*fluid*). Кривая ABC представляет процесс, в ходе которого вещество можно перевести из парообразного в жидкое состояние таким образом, что ни в какой момент процесса вещество не разделится на две фазы

гих газов. Но водород H_2 , кислород O_2 , азот N_2 сделать жидкими не удалось. Их даже объявили «постоянными газами». Фарадей не знал о существовании критической точки, он скончался за два года до ее обнаружения Т. Эндрюсом. А критические температуры для этих веществ весьма низки, особенно для водорода: $T_K(H_2) = 33 \text{ К}$, или $-240 \text{ }^\circ\text{С}$. Конечно, Фарадей сжимал газы при температурах много выше критической и не мог поднять давление до величины, достаточной для достижения плотности, характерной для жидкости.

6.5. Теория Ван-дер-Ваальса

Эксперименты Т. Эндрюса показали, что между l - и g -фазами нет такого принципиального различия, как между ними вместе взятыми и кристаллическим состоянием вещества, и поэтому можно надеяться найти единое теоретическое описание фазы — флюида. В термодинамике такое описание достигается предложением единого уравнения состояния, которое позволяет, в зависимости от величины температуры и давления, получить для объема моля вещества либо одно, либо два разных решения, отвечающих двум разным l - и g -состояниям флюида. Такое уравнение предложил в 1873 г. И. Ван-дер-Ваальс. В 1910 г. он получил Нобелевскую премию по физике с формулировкой: «За работы, содержащие уравнения агрегатных состояний газов и жидкостей». Его уравнение содержит два параметра, характеризующие молекулы, из которых считается построенным вещество, и их взаимодействие друг с другом. Уравнение позволяет выразить через эти параметры температуру, давление и объем моля вещества в критическом состоянии.

Ван-дер-Ваальс получил свое уравнение путем обобщения термического уравнения состояния идеального газа

$$p = NkT/V,$$

которое удовлетворительно описывает газообразное состояние. Очевидной причиной его непригодности для описания жидкого состояния является учет взаимодействия молекул, составляющих более плотную, чем газ, жидкость.

Из самых общих соображений, подтверждаемых опытом, мы заключаем, что взаимодействие молекул может быть охарактеризовано как отталкивание на малых расстояниях и притяжение на больших (в сравнении с размерами молекул). Ван-дер-Ваальс предложил заменить реальное взаимодействие некоторой выделенной молекулы со всеми остальными, зависящее, конечно, от расположения всех этих молекул относительно выделенной, неким усред-

ненным взаимодействием, поэтому одинаковым для всех молекул. Такой подход можно назвать приближением среднего, или молекулярного, поля.

Так как взаимодействие в зависимости от расстояния между молекулами может быть качественно разным, приходится вводить в модель два разных параметра. Реальное отталкивание молекул при сближении можно попробовать описать полным запретом молекулам сближаться на расстояние, меньшее их «диаметра» d , и учесть этот запрет в формулах заменой объема V на разность $V - Nb^*$, где b^* — «объем» отдельной молекулы. Из очевидной в обсуждаемой ситуации положительности давления в таком случае вытекает, что газ не может занимать объем меньший Nb^* , т. е. молекулы уже не рассматриваются как материальные точки. Таким образом, пытаясь учесть только отталкивание, можно записать уравнение состояния газа в виде

$$P = \frac{NkT}{V - Nb^*}.$$

Учет отталкивания в такой форме повысит давление в сравнении со случаем молекул — точек ($b^* > 0$, конечно).

Но в уравнении должно быть и слагаемое, учитывающее притяжение молекул на расстояниях, больших d . Поместим начало системы координат в центр какой-то одной молекулы, а другую взаимодействующую с первой молекулу разместим где-то на расстоянии r от начала координат. Пусть взаимодействие молекул определяется только расстоянием между ними и потенциальная энергия их притяжения определяется некоторой функцией $U(r)$, быстро уменьшающейся по модулю по мере роста r , $U(r) < 0$, $r > d$. Усредним эту энергию взаимодействия по всем возможным положениям второй молекулы в объеме Ω , который пусть будет ограничен двумя сферами, в центре которых находится первая молекула; радиус внутренней сферы равен d , внешней — некоторому большому R :

$$\bar{U} = \frac{1}{\Omega} \int_d^R 4\pi r^2 U(r) dr; \quad \Omega = (4\pi/3)(R^3 - d^3).$$

Результат интегрирования по какому-то большому объему, не похожему на сферу, будет мало отличаться от \bar{U} , так как основной вклад в \bar{U} будут вносить расстояния, на которых взаимодействие молекул значительно, а эти расстояния порядка d и много меньше макроскопического R . Если \bar{U} есть средняя энергия взаимодействия выделенной молекулы с некоторой другой, занимающей относительно первой все возможные положения в простран-

ве, то полная энергия притяжения молекул друг к другу, так как число пар молекул есть, очевидно, $\frac{N(N-1)}{2}$, равняется

$$U_{\text{прит}} = -\frac{N(N-1)}{V}a^*,$$

где

$$a^* = \frac{1}{2} \left| \int_d^R 4\pi r^2 U(r) dr \right|.$$

Мы уже пренебрегли в $U_{\text{прит}}$ разницей между Ω и объемом сосуда V .

Если отталкивание молекул должно увеличивать давление газа на стенки сосуда, то притяжение — уменьшать. Чтобы перейти от $U_{\text{прит}}$ к вкладу притяжения в давление, вспомним, что для идеального газа давление связано с его внутренней энергией E формулой

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}.$$

Кажется разумным взять в качестве вклада в давление от притяжения молекул дробь $\frac{U_{\text{прит}}}{V}$. Вклад будет тогда иметь нужную размерность, представлять собой интенсивную величину, уменьшать давление, содержать параметр a^* , характеризующий потенциальную энергию взаимодействия молекулы со средним полем, в котором она находится благодаря наличию другой молекулы. Эта энергия усреднена по всем возможным положениям второй молекулы относительно первой.

Таким образом, пренебрегая единицей рядом с N , можно написать уравнение

$$p = \frac{NkT}{V - Nb^*} - \left(\frac{N}{V}\right)^2 a^*.$$

Используя вместо числа молекул N число молей вещества n , мы можем переписать уравнение в виде

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \left(\frac{n}{V}\right)^2 a,$$

где $b = N_A b^*$, $a = N_A^2 a^*$, или как

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (6.14)$$

где $v = \frac{V}{n}$ является молярным объемом. При равных нулю a и b это уравнение, уравнение Ван-дер-Ваальса, превращается в термическое уравнение состояния для идеального газа, которое можно записать в форме

$$v = R \frac{T}{p}.$$

Оно ставит в соответствие состоянию (T, p) один определенный объем моля газа. Уравнение же Ван-дер-Ваальса, которое можно переписать как уравнение третьей степени относительно молярного объема

$$pv^3 - (bp + RT)v^2 + av - ab = 0$$

с коэффициентами, которые зависят от температуры и давления, имеет три корня. Коэффициенты уравнения вещественны. Корни уравнения либо все три вещественны, либо вещественным является один из них, а два других — сопряженными друг с другом комплексными числами. В последнем случае физически приемлемым оказывается один корень. Он и может быть тем числом, которое представляет в состоянии (T, p) определенный объем флюида, то ли скорее газа, то ли скорее жидкости, в зависимости от пары (T, p) . Из трех вещественных корней два могут быть объемами сосуществующих при (T, p) l - и g -фаз. Как тогда быть с третьим, «лишним» корнем? Как мы увидим, он может быть объявлен отвечающим практически нереализующемуся в силу своей неустойчивости состоянию.

Вернемся к исходной форме (6.14) записи уравнения и рассмотрим с его помощью две так называемые диаграммы Эндрюса — графики зависимости давления от объема при фиксированной температуре. Для давления естественно падать при росте объема. Ясно, что при достаточно большой температуре второе отрицательное слагаемое в правой части уравнения большой роли играть не будет и давление будет зависеть от объема почти как в случае идеального газа и мы можем нарисовать такую диаграмму, как на рис. 6.19.

Очевидно, она должна отвечать случаю одного вещественного корня уравнения Ван-дер-Ваальса, если мы его рассматриваем как уравнение относительно объема.

При температурах сравнительно невысоких второе отрицательное слагаемое в формуле для p будет важным, и благодаря ему при данных (T, p) как

решения для объема могут появиться три вещественных числа. Нетрудно сообразить, как для этого должен выглядеть график $p(v)$ (рис. 6.20).

Ясно, что при данной температуре, не слишком высокой, и при большом или, наоборот, малом давлении по-прежнему будет существовать одно реше-

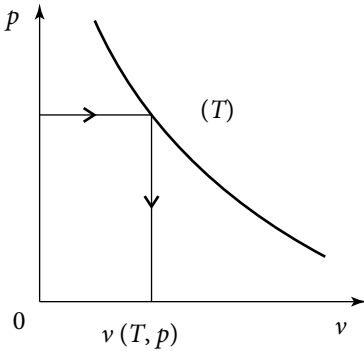


Рис. 6.19. Зависимость $p(v)$ при фиксированной и высокой температуре (качественно). Любой паре (T, p) отвечает одно определенное значение v ;

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$$

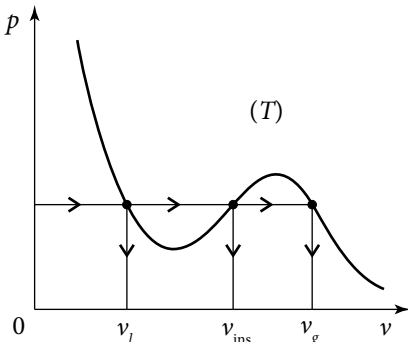


Рис. 6.20. Зависимость $p(v)$ при фиксированной сравнительно невысокой температуре (качественно); при давлениях из некоторого интервала значений одному давлению отвечают три корня, причем для среднего

из них по величине $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$

ние, один определенный объем; видимо, объем жидкости при большом давлении и газа при малом давлении. Но при давлениях из некоторого интервала возможны три решения. Для одного из них, среднего по величине

$v_{\text{ins(tability)}}$, очевидно, $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$, т. е.

не выполнено условие устойчивости. А вот для меньшего v_l и большего

v_g $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$, и их естественно

интерпретировать как объемы сосуществующих в состоянии (T, p) фаз.

Если при некоторых (T, p) уравнение действительно определяет зависимость $v(p)$ такую, как показана на рис. 6.20, то при каких-то двух зна-

чениях объема производная $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$

должна стать равной нулю. Так как

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3},$$

то уравнение $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$, определяю-

щее эти молярные объемы, можно записать так:

$$RT = \frac{2a(v-b)^2}{v^3}. \quad (6.15)$$

Правая сторона уравнения обращается в нуль при $v = b$ (значения v , меньшие b , нас не интересуют). Она стремится к нулю при стремлении v к бесконечности. Будучи положительно определенной и не имея особенностей при v больше b , она в таком случае должна в этом полуоткрытом отрезке иметь

максимум. Он достигается, как легко определить, при $v = v_k = 3b$ и равен $\frac{8a}{27b}$.

Так как в уравнении $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$ температура является варьируемым параметром, а объем — искомым, то становится ясным, что при $RT > RT_k = \frac{8a}{27b}$ уравнение не имеет решений. Следовательно, при $T > T_k = \frac{8a}{27bR}$ зависимость $p(v)$

может быть только типа показанной на рис. 6.19, когда паре (T, p) отвечает одно определенное значение v , т. е. нет сосуществующих двух разных фаз. Эти решения, эти объемы появляются (рис. 6.21) при $T < T_k$. Следовательно, температура T_k и есть температура критической точки.

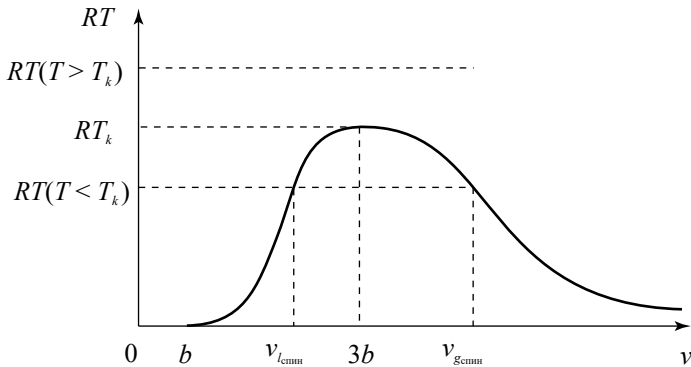


Рис. 6.21. Зависимость $RT = 2a \frac{(v-b)^2}{v^3}$ от v (качественно); при $T > T_k$ уравнение

(6.15) не имеет решений, при $T < T_k$ оно определяет два решения: $v_{\text{лспин}}$ и $v_{\text{гспин}}$

Подставляя в правую часть уравнения (6.14) $v = v_k$ и $T = T_k$, находим, что

$$p_k = \frac{a}{27b^2}.$$

Теперь выразим параметр b через T_k и p_k . Очевидно,

$$b = \frac{RT_k}{8p_k}.$$

Возьмем известные из опыта T_k и p_k для воды (см. предыдущий подраздел) и найдем, что $b = 30,4 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$. Значит, известные из опыта T_k и p_k и найденные нами выражения для них через a и b дают для критического объема воды величину

$$v_k = 3b = 91,2 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}.$$

Но из опыта известно, что для воды $v_k = 56,3 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$. Поэтому говорить о теории Ван-дер-Ваальса можно лишь как о качественно верной.

Добавим, что для параметра a мы получили формулу

$$a = \frac{27}{p_k} \left(\frac{RT_k}{8} \right)^2$$

и подстановка в нее p_k и T_k воды дает для a число $0,552 \frac{\text{Нм}^4}{\text{моль}^2}$.

Если мы будем измерять давление, объем и температуру в единицах критических значений этих величин, т. е. пользоваться приведенными безразмерными $p' = \frac{p}{p_k}$, $v' = \frac{v}{v_k}$, $T' = \frac{T}{T_k}$, то, как легко видеть, уравнение Ван-дер-Ваальса станет универсальным в том смысле, что в нем не будет величин, характеризующих данное вещество:

$$p' = \frac{8T'}{3v' - 1} - \frac{3}{v'^2}. \quad (6.16)$$

Состояния разных тел с одинаковыми значениями p' , T' , v' называют соответственными. Уравнение Ван-дер-Ваальса позволяет утверждать, что два разных тела, у которых какие-то два приведенных параметра одинаковые, находятся в соответственных состояниях. Это утверждение называют законом соответственных состояний. Он экспериментально подтверждается для большого класса веществ.

На рис. 6.22 показаны три изотермы, отвечающие $T' = 0,9, 1$ и 2 .

Изотерма для $T' = 0,5$ показана на рис. 6.23. Она говорит о том, что уравнение Ван-дер-Ваальса переоценивает притяжение молекул. Энергия притяжения в принципе может «победить» кинетическую энергию и привести к отрицательному давлению, но, например, водяной пар при $T = \frac{T_k}{2} = 323,65 \text{ К} = 50,65 \text{ }^\circ\text{С}$ обладает, конечно, положительной упругостью. Заметим, однако, что растянутые состояния вещества с отрицательным давлением существуют и изучаются экспериментально.

Обсудим теперь, используя (6.16), некоторые вопросы термодинамики критической точки. Получим с помощью этого уравнения зависимость давления от объема в окрестностях критического значения объема для критической изотермы, т. е. при $T' = 1$. Давление и объем представим в виде $p' = 1 + \pi$ и $v' = 1 + \omega$ соответственно, где π и ω — бесконечно малые, и запишем (6.16) как

$$\pi = \frac{8}{3(1+\omega)-1} - \frac{3}{(1+\omega)^2} - 1.$$

Нетрудно убедиться, что правая часть этого равенства эквивалентна бесконечно малой $-\frac{3}{2}\omega^3$ при $\omega \rightarrow 0$. Таким образом,

$$\pi \cong \frac{3}{2}\omega^3,$$

или график критической изотермы в окрестности $v' = 1$ представляет собой, как иногда говорят, кубическую параболу. Возвращаясь к параметрам p' и v' , получим уравнение

$$p' = 1 + \frac{3}{2}(1-v')^3.$$

Найдем далее, как принято говорить, критическое поведение изотермической сжимаемости β_T , т. е. ее зависимость от температуры в окрест-

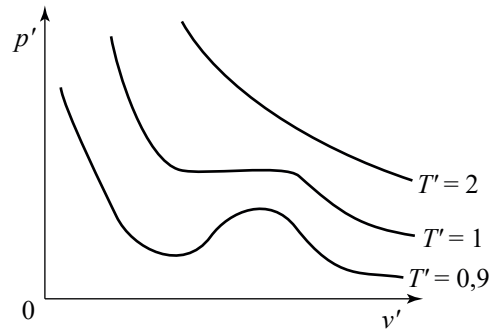


Рис. 6.22. Изотермы, построенные с помощью уравнения (6.5) для $T' = 2, 1$ и $0,9$ (сверху вниз)

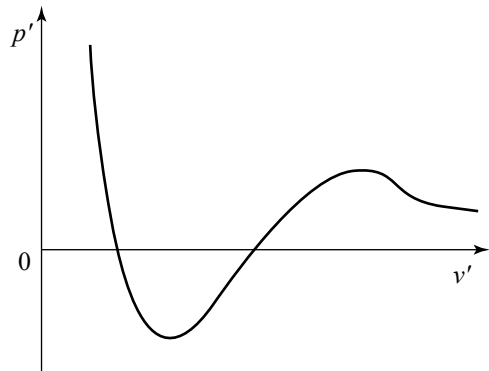


Рис. 6.23. Изотерма для $T' = 0,5$

ности температуры критической и при критическом значении объема. Очевидно,

$$\left(\frac{\partial p'}{\partial v'}\right)_{T'} = \frac{6(3v'-1)^2 - 24T'v'^3}{(3v'-1)^2 v'^3},$$

откуда

$$\beta_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{p_k} \frac{1}{v'} \left(\frac{\partial v'}{\partial p'}\right)_{T'} = \frac{1}{p_k} \frac{(3v'-1)^2 v'^2}{24T'v'^3 - 6(3v'-1)^2}.$$

Положим в этом выражении $v' = 1$, $T' = 1 + t$.

Тогда критическая сжимаемость есть

$$\beta_T = \frac{1}{p_k} \frac{1}{6t} = \frac{1}{p_k} \frac{1}{6} \frac{1}{(T'-1)} = \frac{1}{p_k} \frac{1}{6} \frac{T_k}{(T-T_k)} = \frac{4b}{3R} \frac{1}{(T-T_k)} = \frac{4b}{3R} (T-T_k)^{-1}.$$

Мы видим, что критическая точка для изотермической сжимаемости является особой, а именно точкой разрыва второго рода.

6.6. Построение изобары Максвелла. Задержка фазового превращения и метастабильные состояния

Мы видели, что на изотерме Ван-дер-Ваальса есть волнообразная часть, содержащая участок с положительной производной давления по объему

$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$, $T < T_k$). Точки этого участка представляют собой термодинами-

чески неустойчивые и потому ненаблюдаемые состояния вещества. На графике рис. 6.24, изображающем результаты опыта по изотермическому сжатию при температуре ниже критической, мы видим изобарическое плато. Начало этого участка в точке b отвечает объему газа, при котором в нем появляется первая капелька жидкости, а конечная точка a отвечает объему, при котором все находящееся в уменьшающемся объеме вещество становится жидким. Таким образом, теоретическая и экспериментальная изотермы качественно различаются, и теория, казалось бы, не дает никаких указаний на равновесное давление, отвечающее температуре, при которой ставится опыт. Но в 1874 г. Максвелл дал рецепт, согласно которому можно, построив изотерму Ван-дер-

Ваальса, определить затем графически равновесное давление $p(T)$, при котором за счет уменьшения объема будет идти переход вещества из g - в l -фазу. Рецепт термодинамически обоснован и сводится к следующему: изобарический участок графика надо провести на такой высоте, чтобы площади «ямы» под изобарой и «горба» над ней были равны.

Очевидно, это построение определит молярные объемы $v_g = \frac{V_g}{n}$ и $v_l = \frac{V_l}{n}$, равновесных при данных (p, T, n) газа и жидкости (рис. 6.24).

Термодинамическое обоснование правила Максвелла состоит в следующем. Пусть $\mu(T, p)$ есть химический потенциал вещества в состоянии (T, p) (по Ван-дер-Ваальсу). Проинтегрируем дифференциал этой функции состояния вдоль изотермы Ван-дер-Ваальса от точки (состояния) a до точки b . Сами точки a и b определяются некоторым выбором изобары, который пока остается неопределенным. Каким бы этот выбор ни был, какой бы ни была функция $\mu(T, p)$,

$$\int_a^b (d\mu)_T = \mu_g(T, p) - \mu_l(T, p),$$

где $\mu_g(T, p)$ и $\mu_l(T, p)$ — химические потенциалы равновесных при данных (T, p) газа и жидкости соответственно. Эти потенциалы равны друг другу, и поэтому

$$\int_a^b (d\mu)_T = 0.$$

Мы знаем, что

$$d\mu = -sdT + vdp,$$

$$(d\mu)_T = vdp.$$

Значит,

$$\int_a^b (d\mu)_T = \int_a^b vdp = \int_a^b [d(pv) - pdv] = (pv)_b - (pv)_a - \int_a^b pdv.$$

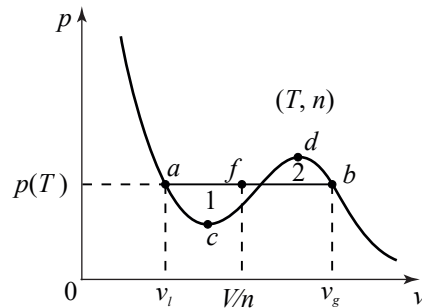


Рис. 6.24. График изотермы Ван-дер-Ваальса, дополненный по Максвеллу изобарическим участком ab ; температура считается меньше критической; v_g — минимально возможный для данного количества вещества при данной температуре молярный объем, когда оно все находится в газовом состоянии; аналогично v_l — максимальный объем, при котором все вещество может быть жидкостью

Отсюда

$$(pv)_b - (pv)_a = \int_a^b p dv.$$

Мы можем записать его и в виде

$$(pV)_b - (pV)_a = \int_a^b p dV.$$

Здесь p — давление по Ван-дер-Ваальсу, но точки a и b принадлежат и изобаре Максвелла тоже, причем $p_a = p_b = p(T)$ (равновесному давлению). Поэтому мы можем написать равенство

$$p(T)(V_g - V_l) = \int_a^b p(T, V) dV.$$

Здесь $p(T)$ слева — искомое давление при фазовом превращении, $p(T, V)$ справа — давление по Ван-дер-Ваальсу. Очевидно, рецепт оправдан вполне, и мы можем говорить о теории Ван-дер-Ваальса — Максвелла, которая позволяет построить качественно совпадающую с наблюдаемой на опыте изотерму. Однородные состояния вещества определяются при этом по Ван-дер-Ваальсу, а двухфазные — по Максвеллу. При этом вполне аналогично случаю бинарного сплава можно пользоваться для ответа на вопрос о распределении вещества по фазам при данном общем объеме фаз V «правилом рычага». Действительно, из системы двух очевидно верных уравнений

$$n_g + n_l = n \tag{6.17}$$

и

$$v_g n_g + v_l n_l = V \tag{6.18}$$

следует, что

$$n_g = \frac{V - nv_l}{v_g - v_l} \tag{6.19}$$

и

$$n_l = \frac{nv_g - V}{v_g - v_l}, \tag{6.20}$$

а отсюда, в свою очередь, найдем, что

$$n_g(v_g - v) = n_l(v - v_l),$$

где, конечно, $v = V/n$. Если f есть точка изобары, соответствующая общему объему вещества V , то $v_g - v$ изображается на рис. 6.24 отрезком fb и выступает «плечом» количества вещества n_g в газообразной фазе, а $v - v_l$ отвечает отрезок af — «плечо» количества вещества n_l в жидком состоянии.

Построение Максвелла, очевидно, заменяет изобарой не только тот участок изотермы Ван-дер-Ваальса, где $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$, но и участки ac и db , где эта производная отрицательная. Если поднимающийся участок cd изотермы Ван-дер-Ваальса является неудачей теории, то участки ac и db следует объявить успехом теории Ван-дер-Ваальса — Максвелла. Дело в том, что состояния, представленные точками этих участков, термодинамически устойчивы, но, с другой стороны, очевидно, что на участке ac , который является продолжением «жидкой» части изотермы, давление меньше равновесного, и вещество должно быть в газообразном состоянии, а на участке db давление выше равновесного, и вещество должно быть жидким, хотя этот участок продолжает «газовую» часть изотермы. В теории возникает противоречие, но оно, если можно так сказать, «подтверждается опытом». Оказывается, что кривые не только кипения, но и сублимации, и плавления нельзя абсолютизировать в том смысле, что газ и жидкость могут быть переохлаждены, а жидкость — перегрета. Другими словами, при температуре, при которой газу или жидкости кривые сублимации и плавления предписывают стать кристаллом, они все-таки остаются газом или жидкостью. Область таких метастабильных состояний примыкает к кривым сублимации и плавления и на рис. 6.25 находится между ними и пунктирной линией.

Аналогично, чуть выше кривой кипения, лежат состояния переохлажденного пара, а чуть ниже — перегретая жидкость

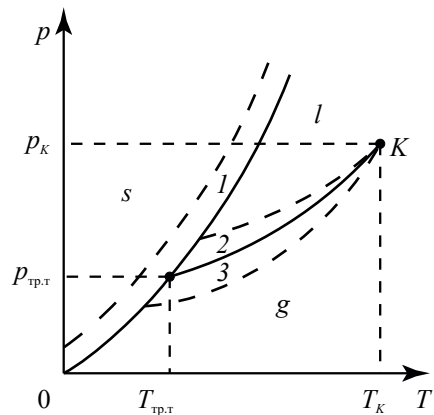


Рис. 6.25. Между равновесными кривыми и пунктирными линиями находятся точки фазовой диаграммы, представляющие метастабильные состояния (качественно):
 1 — переохлажденный флюид;
 2 — переохлажденный пар;
 3 — перегретая жидкость

той жидкости. По причинам, о которых скажем чуть позже, состояние перегретого кристалла не наблюдается.

Области метастабильности могут быть весьма обширными. Так, хорошо очищенный расплав никеля можно переохладить на 480 К при температуре плавления 1726 К, т. е. при температуре, которая составляет 72 % от температуры, при которой начинается плавление кристалла никеля, его расплав может только-только начать кристаллизоваться. Воду можно переохладить на 40 К.

Таким образом, фазовый переход может задерживаться, фазы — «выживать на чужой территории». В случае кривой кипения естественно для объяснения этого факта использовать термодинамическую устойчивость состояний, представляемых отрезками ac и db изотермы Ван-дер-Ваальса. В то же время, как уже говорилось, им отвечает давление, отличное от равновесного при данной температуре, и это противоречие, видимо, указывает на необходимость учесть в потенциале Гиббса вещества что-то еще, кроме равенства химических потенциалов фаз на кривой кипения и различия потенциалов в состояниях вне этой кривой. Необходимая идея была высказана Гиббсом.

Наблюдая за процессом закипания хорошо очищенной жидкости, т. е. за появлением в толще жидкости пузырьков ее пара, можно прийти к выводу, что это случайный процесс. Жидкость необходимо очистить для освобождения ее от растворенных в ней газов, от мельчайших пылинок, соринок, может быть, адсорбировавших газы, другими словами — для придания ей полной однородности, или гомогенности. В этом случае становится видно, что пузырьки появляются «где попало». Такой процесс локальных флуктуаций плотности называется *гомогенной нуклеацией*. Возникновение зародыша новой фазы в толще старой неотделимо от возникновения переходного слоя меняющейся плотности толщиной порядка радиуса межмолекулярных взаимодействий, который можно считать просто поверхностью, разделяющей фазы. Вещество этого слоя можно рассматривать как особую поверхностную фазу и учитывать ее вклад в потенциал Гиббса. В духе общей идеи аддитивности термодинамических величин размерности энергии следует считать данный вклад пропорциональным площади поверхности, и он должен содержать коэффициент пропорциональности с размерностью энергии, поделенной на площадь. Этот множитель называется коэффициентом поверхностного натяжения. Обозначим его далее буквой σ .

Пусть при данных температуре и давлении $\mu_1(T, p')$ меньше $\mu_2(T, p')$, т. е. веществу надо быть в фазе 1, перейти «туда» из фазы 2 (рис. 6.26). Пусть в метастабильной фазе 2 образовался сферический зародыш фазы 1 радиуса R .

Если v_1 — молярный объем фазы I при данных температуре и давлении, то в фазу I перешло

$$\frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{v_1}$$

молей вещества, и вследствие этого потенциал Гиббса вырос на величину

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \frac{\mu_1}{v_1}.$$

Но то же количество вещества ушло из фазы 2 , и в связи с этим потенциал Гиббса упал на

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \frac{\mu_2}{v_1}.$$

Убыль больше по модулю, по нашему предположению, чем прибыль, процесс выгоден. Но возникающая поверхность внесет в общее изменение потенциала Гиббса ΔG свой положительный вклад $\sigma 4\pi R^2$, и поэтому

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{1}{v_1}(\mu_1 - \mu_2) + \sigma 4\pi R^2. \quad (6.21)$$

Знак ΔG оказывается зависимым от размера зародыша. Ясно, что пока второе слагаемое в ΔG больше модуля первого, т. е. пока

$$R < R_0 = \frac{3v_1\sigma}{\mu_2 - \mu_1},$$

переход вещества в фазу I энергетически невыгоден.

Но с ростом R слагаемое с R^3 станет больше по модулю, чем слагаемые с R^2 , и фазовый переход сможет состояться. Так как в равновесии $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$, знаменатель выражения для R_0 можно при малом Δp представить как

$$\Delta\mu = \mu_2(T, p') - \mu_1(T, p') \approx [v_2(T, p) - v_1(T, p)]\Delta p$$

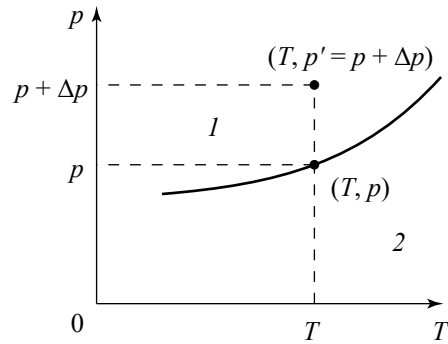


Рис. 6.26. Точка (T, p') лежит в области устойчивости фазы I ; существующая при этих условиях фаза 2 метастабильна

и записать для R_0 формулу

$$R_0 = \frac{3v_1\sigma}{(v_2 - v_1)\Delta p} = \frac{3\sigma}{\left(\frac{v_2}{v_1} - 1\right)\Delta p}. \quad (6.22)$$

Величина ΔG достигает максимума при $R = R_c \equiv \frac{2}{3}R_0$.

Радиус R_0 называют радиусом критического зародыша.

Таким образом, для того чтобы переход пошел, нужны достаточно большие зародыши новой фазы в толще старой. Те, что возникают с помощью хаоса теплового движения (мельчайшие кристаллики, капельки жидкости, пузырьки пара), до поры до времени, «пока хаос недостаточно хаотичен», слишком малы в сравнении с R_0 , и переход затягивается. Помочь переходу состояться могут исходно имеющиеся в веществе благодаря некоторой предыстории центры кристаллизации, конденсации, пузырьки газа. В этом случае говорят о *гетерогенной нуклеации*. Считается, что на поверхности кристалла всегда есть дефекты решетки, которые играют роль центров сублимации или плавления, и именно это и есть причины ненаблюдаемости перегретого кристалла.

Мы уже говорили о том, что области метастабильности могут быть значительными. В теории Ван-дер-Ваальса их глубина определяется положением на изотерме минимума (точка c) и максимума (точка d) (рис. 6.27) Построив совокупность изотерм, можно через различные точки c и точки d провести ли-

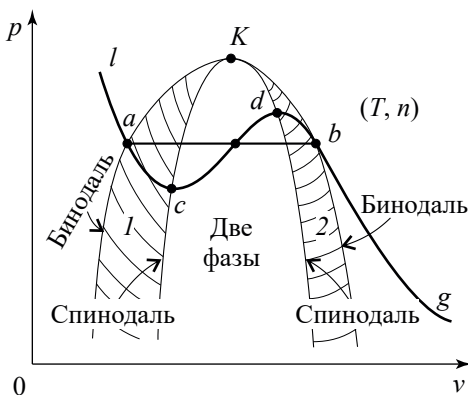


Рис. 6.27. Область метастабильных состояний заштрихована; область 1 представляет перегретую жидкость, область 2 — переохлажденный пар

нию, которую называют спинодалью. Чем выше температура, для которой строится изотерма, тем ближе друг к другу точки c и d , и в критической точке, где разница между фазами исчезает, левая и правая ветви спинодали соединяются в единую непрерывную линию. Точно так же можно через всевозможные точки a и b провести другую непрерывную линию, называемую бинодалью. Она, очевидно, отделяет точки диаграммы, представляющие однородные состояния вещества, от точек, представляющих двухфазные состояния. Между бинодалью и спи-

нодально лежат точки, представляющие метастабильные состояния. Ясно, что можно сказать и так: точки (v, p) плоскости «внутри» спинодали представляют состояния, в которых вещество не может быть однородным (однофазным), а точки «вне» бинодали представляют состояния, в которых вещество не может быть неоднородным (двухфазным).

Вернемся к описанию поведения вещества вблизи критической точки с помощью теории Ван-дер-Ваальса — Максвелла, начатому в п. 6.5, и найдем зависимость молярных объемов v_l и v_g , находящихся в равновесии жидкости и ее пара соответственно при стремлении температуры к критической.

В двухфазных равновесных состояниях, представленных точками изобары Максвелла, химические потенциалы жидкости и пара, различающиеся соответственно их молярными объемами $v_l(T, p)$ и $v_g(T, p)$, равны друг другу. Запишем это условие равновесия как равенство потенциалов Гиббса жидкости и пара:

$$e_l - Ts_l + pv_l = e_g - Ts_g + pv_g.$$

Мы знаем, что по Ван-дер-Ваальсу молярные внутренние энергии e_l и e_g и энтропии s_l и s_g фаз зависят от температуры и их молярных объемов следующим образом:

$$e_{l(g)} = e_0 + c_v T - \frac{a}{v_{l(g)}},$$

$$s_{l(g)} = s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v_{l(g)} - b}{v_0 - b}.$$

Подставив эти выражения в предыдущее уравнение, мы получим формулу для равновесного давления как функции температуры и молярных объемов фаз:

$$p = \frac{RT}{v_g - v_l} \ln \frac{v_g - b}{v_l - b} - \frac{a}{v_g v_l}.$$

В приведенных переменных p' , T' и v' она выглядит следующим образом:

$$p' = \frac{8T'}{3(v'_g - v'_l)} \ln \frac{3v'_g - 1}{3v'_l - 1} - \frac{3}{v'_g v'_l}.$$

Здесь $v'_{l(g)}(T', p') = \frac{v'_{l(g)}(T', p')}{v_K}$ являются двумя (из трех возможных) реше-

ниями термического уравнения состояния

$$p' = \frac{8T'}{3v' - 1} - \frac{3}{v'^2}$$

при температуре ниже критической температуры T_K . При подстановке этих решений в калорическое уравнение и выражение для энтропии мы получим внутреннюю энергию и энтропию моля соответствующей фазы. Исключив из двух последних уравнений приведенное давление p' , мы получим, очевидно, уравнение, определяющее зависимость равновесных молярных объемов v'_g и v'_l от температуры:

$$\frac{8T'}{3v' - 1} - \frac{3}{v'^2} = \frac{8T'}{3(v'_g - v'_l)} \ln \frac{3v'_g - 1}{3v'_l - 1} - \frac{3}{v'_g v'_l}.$$

Здесь двухфазный молярный объем v' равен сумме

$$v' = n_g v'_g + n_l v'_l,$$

где n_g и n_l — доли количества вещества в виде пара и в жидком состоянии соответственно в одном моле вещества при $T' \leq 1$, т. е. $n_g + n_l = 1$.

Положим

$$v' = 1 + \omega,$$

$$v'_g = 1 + \omega_g,$$

$$v'_l = 1 + \omega_l,$$

$$T' = 1 + t,$$

чтобы иметь возможность считать ω , ω_g и ω_l бесконечно малыми при стремящемся к нулю отрицательном t . По мере приближения температуры к критической, как мы знаем, разница между фазами исчезает и предельные при стремлении t к нулю значения n_g и n_l равны $1/2$, а значения ω , ω_g и ω_l связаны поэтому равенством $2\omega \approx \omega_g + \omega_l$ тем более точным, чем ближе t к нулю. В пределе, когда $\omega = 0$, $\omega_g = -\omega_l$.

Представим теперь стороны уравнения для молярных объемов при стремящемся к нулю t с помощью формулы Маклорена и, оставляя главные слабые, сведем уравнение к виду

$$\left(\frac{3}{2}\omega^2 + 6t\right)\omega = 3(\omega_g + \omega_l)\left[t + \frac{1}{8}(\omega_g^2 + \omega_l^2)\right].$$

Заменяя в правой части уравнения сумму ω_g и ω_l ее предельным нулевым значением, мы получим уравнение

$$\left(\frac{3}{2}\omega^2 + 6t\right)\omega = 0,$$

откуда следуют три возможных решения для ω , из которых два естественно интерпретировать как

$$\omega_g = 2\sqrt{-t} \quad \text{и} \quad \omega_l = -2\sqrt{-t}.$$

Решение $\omega = 0$ также естественно считать неустойчивым. Эти формулы означают, что равновесные молярные объемы жидкости и ее пара вблизи критической точки зависят от температуры следующим образом:

$$v_g = v_K \left(1 + 2\sqrt{\frac{T_K - T}{T_K}}\right),$$

$$v_l = v_K \left(1 - 2\sqrt{\frac{T_K - T}{T_K}}\right).$$

Разность объемов равновесных фаз

$$v_g - v_l = 4 \frac{v_K}{\sqrt{T_K}} (T_K - T)^{1/2}$$

обращается в нуль при приближении к критической точке по степенному закону с показателем степени 1/2.

Найдем еще теплоемкость процесса приближения к критическому состоянию вдоль кривой равновесия фаз, для чего найдем сначала внутреннюю энергию моля вещества

$$e = n_g e_g + n_l e_l$$

в окрестности критического состояния:

$$e_{g-l} = \frac{1}{2} \left(e_0 + c_v T - \frac{a}{v_g} \right) + \frac{1}{2} \left(e_0 + c_v T - \frac{a}{v_l} \right) = e_0 + c_v T - \frac{a}{2v_K} \frac{v_g + v_l}{v_g v_l}.$$

Подставляя в это выражение для e_{g-l} найденные выше зависимости $v_g(T)$ и $v_l(T)$, находим, что при стремлении температуры к критической

$$e_{g-l} = e_0 - \frac{5a}{v_K} + \left(c_v + \frac{4a}{v_K T_K} \right) T,$$

или

$$e_{g-l} = e_0 - \frac{5a}{3b} + \left(c_v + \frac{9}{2}R \right) T.$$

Соответственно молярная теплоемкость оказывается равной

$$c_{g-l} = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{g-l} = c_v + \frac{9}{2}R.$$

Так как в однородном состоянии теплоемкость вещества при постоянном объеме равна c_v , а расчет c_{g-l} фактически предполагает постоянство объема ($\omega = \frac{1}{2}(\omega_g + \omega_l) = 0$, $v' = 1$, $v = v_K = 3b$), то можно сказать, что молярная теплоемкость вещества Ван-дер-Ваальса на критической изохоре при переходе через критическую точку испытывает конечный скачок $\Delta c_v = \frac{9}{2}R$. Критические же индексы для теплоемкости, так как она и ниже, и выше критической температуры, от температуры не зависит, равны нулю.

Закончим п. 6.6 словами о том, что аморфное состояние вещества следует рассматривать как метастабильное, предшествующее кристаллизации. Но время релаксации в этом случае может быть сколько угодно большим. Классическим примером в данном отношении является графит, который «не торопится» превратиться в алмаз.

6.7. Переход между парамагнитным и ферромагнитным состояниями. Теория Вейсса

В п. 6.2 мы определили фазовые переходы первого рода как такие, при которых разность первых производных химических потенциалов, сосуществующих в равновесии фаз, отлична от нуля. В этом различии себя проявляет существенная разница физических свойств равновесных фаз, например, жид-

кости и ее насыщенного пара. В п. 6.4 мы говорили о том, что в случае кривой кипения по мере приближения вдоль нее к критической точке различия между фазами становятся все меньше и в критической точке исчезают вовсе, т. е. переход теряет определяющий его математический признак — конечную (ненулевую) разность первых производных, т. е. объема и энтропии моля вещества.

В конце XIX в. было подробно исследовано еще одно вызванное изменениями температуры изменение свойств вещества, похожее на переход жидкость — пар в критической точке тем, что при критической температуре между фазами нет существенного различия, оно только готово возникнуть при понижении температуры. Речь идет о переходе магнетика из парамагнитного в ферромагнитное состояние или наоборот, в немагнитное (парамагнитное) из намагнитного. В 1890 г. Дж. Гопкинсон открыл существование температуры, которую мы сегодня называем температурой Кюри в память о П. Кюри, который в 1891–1895 гг. подробно исследовал магнетизм различных веществ в широком диапазоне температур. Кюри первым отметил аналогию в поведении вещества вблизи критической температуры, открытой Т. Эндрюсом, и вблизи температуры Кюри. При этом ферромагнитное состояние твердого вещества в известном смысле похоже на жидкое, а парамагнитное — на пар; в роли же величин, количественно различающих фазы, выступает в одном случае намагнитченность, а в другом — разность плотностей жидкости и пара.

В 1907 г. П. Вейсс предложил феноменологическую теорию превращения парамагнетик — ферромагнетик, во многом построенную в духе теории Вандер-Ваальса. Аналогия между теориями состоит в использовании уравнения состояния идеальной системы, т. е. целого, состоящего из невзаимодействующих элементов, и в дальнейшем обобщении уравнения состояния с целью учесть взаимодействие этих составляющих с помощью молекулярного поля. Элементами целого у Вейсса выступают магнитные моменты m_0 молекул (атомов) магнетика, они считаются одинаковыми и неизменными, положение в пространстве их центров масс фиксировано, а ориентация — произвольна. Но при помещении магнетика в магнитное поле напряженностью H моменты молекул подворачиваются вдоль поля и он намагнитчивается — у моля вещества появляется отличный от нуля суммарный макроскопический магнитный момент M . Тепловое движение проявляется в разворачивании моментов молекул от направления вдоль поля. В отсутствии поля они направлены совершенно хаотично и намагнитченности нет. Таким образом, при определенных конечных температуре T и поле H намагнитченность M определяется в соревновании упорядочивающего действия поля и разупорядочивающего

влияния теплового движения, т. е. уравнение состояния магнетика должно определяться зависимостью \mathbf{M} от T и \mathbf{H} :

$$\mathbf{M} = \mathbf{f}(T, \mathbf{H}).$$

Функция \mathbf{f} должна быть, очевидно, такой, что

$$\lim_{|\mathbf{H}| \rightarrow \infty} \mathbf{f}(T, \mathbf{H}) = N_A \mathbf{m}_0,$$

так как сколь угодно сильное поле должно выстроить в одном (своем) направлении все отдельные моменты молекул. Если же при конечном значении \mathbf{H} представить себе температуру неограниченно растущей, то победа ее влияния должна обнулить намагниченность:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \mathbf{f}(T, \mathbf{H}) = 0.$$

Все требования к \mathbf{f} будут удовлетворены, если она будет иметь вид произведения $N_A \mathbf{m}_0$ на функцию от безразмерного аргумента $x = \frac{\mu_0 M_0 H}{RT}$, причем эта функция будет обращаться в нуль при $x = 0$ и будет иметь пределом единицу при стремлении x к бесконечности; M_0 в определении x является намагниченностью насыщения $m_0 N_A$, где m_0 есть модуль вектора \mathbf{m}_0 .

Такую функцию в 1905 г. нашел П. Ланжевен. Он, пользуясь твердо установленными к тому времени принципами классической статистической физики, вычислил для магнитного момента \mathbf{m}_0 среднее по всем возможным его направлениям относительно поля значение проекции момента на поле $\langle (\mathbf{m}_0)_{\text{прН}} \rangle$. Оказалось, что

$$\langle (\mathbf{m}_0)_{\text{прН}} \rangle = m_0 L(x), \quad (6.23)$$

где функция Ланжевена $L(x)$ определена как

$$L(x) = \text{cth } x - \frac{1}{x}, \quad x = \frac{\mu_0 m_0 H}{kT} = \frac{\mu_0 M_0 H}{RT}. \quad (6.24)$$

График $L(x)$ представлен на рис. 6.28.

Если магнитные моменты \mathbf{m}_0 не взаимодействуют, то достаточно обе части уравнения (6.23) умножить на число Авогадро N_A , чтобы получить уравнение

$$\frac{M}{M_0} = L(x), \quad (6.25)$$

где M — средняя проекция молярной намагниченности идеального магнетика на направление внешнего магнитного поля.

Это уравнение является аналогом термического уравнения состояния идеального газа. Оно сообщает, что в отсутствие поля отсутствует и намагниченность: $L(0) = 0$. Но ведь спонтанная намагниченность существует. Вейсс предложил объяснить этот факт взаимодействием элементарных моментов \mathbf{m}_0 . Ориентирующее влияние взаимодействия похоже по результату на влияние внешнего магнитного поля, и можно посчитать, что взаимодействие моментов проявляется в возникновении внутреннего (или молекулярного) поля \mathbf{H}_{int} . Естественно считать, что это поле тем сильнее, чем больше порядка, чем больше общего в ориентации моментов, окружающих некоторый выделенный момент, находящийся под влиянием данного поля. А мерой порядка в ориентации совокупности отдельных молекул является намагниченность M . Поэтому представляется резонным положить

$$\mathbf{H}_{\text{int}} = \gamma \mathbf{M}, \quad (6.26)$$

где γ есть безразмерная постоянная, называемая коэффициентом молекулярного поля Вейсса. Ее значения для разных магнетиков должны определять интенсивность взаимодействия моментов отдельных молекул в этих конкретных веществах.

Объединяя теперь в уравнении состояния усилия внешнего и молекулярного магнитных полей, получаем

$$\frac{M}{M_0} = L\left(\frac{\mu_0 M_0 (H + \gamma M)}{RT}\right). \quad (6.27)$$

Это уравнение качественно отличается от уравнения (6.25), которое представляет собой просто формулу вычисления M по заданным значениям поля H и температуры T . Здесь неизвестная M присутствует и в правой части равенства под знаком функции Ланжевена L , аргументом которой теперь является

$$x = \frac{\mu_0 M_0 (H + \gamma M)}{RT}. \quad (6.28)$$

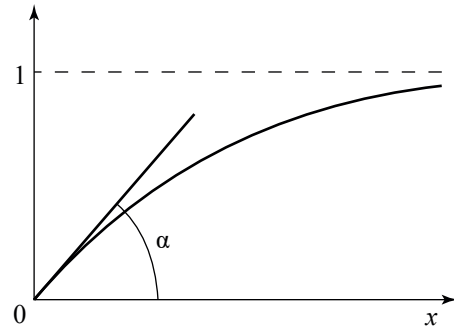


Рис. 6.28. График функции Ланжевена

$$L(x) = \text{cth} x - \frac{1}{x}; \quad L'(0) = \text{tg} \alpha = \frac{1}{3}$$

Выражая отсюда M через x как

$$M = \frac{RT}{\mu_0 M_0 \gamma} x - \frac{H}{\gamma},$$

получаем возможность записать уравнение (6.27) в виде уравнения относительно x :

$$\frac{RT}{\mu_0 \gamma M_0^2} x - \frac{H}{\gamma M_0} = L(x). \quad (6.29)$$

Графически левая часть этого уравнения представляется прямой, проходящей через точку с координатами $\left(0, -\frac{H}{\gamma M_0}\right)$ с угловым коэффициентом $\frac{RT}{\mu_0 \gamma M_0^2}$ (рис. 6.29).

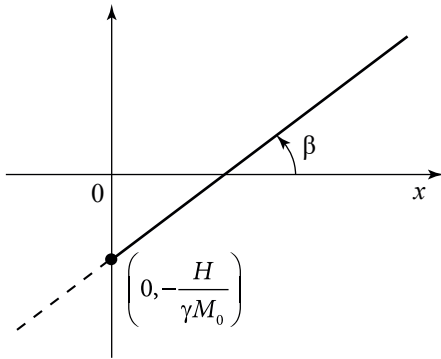
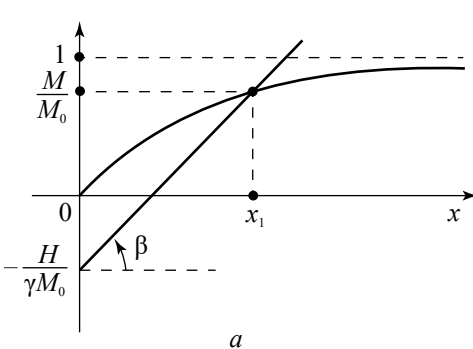
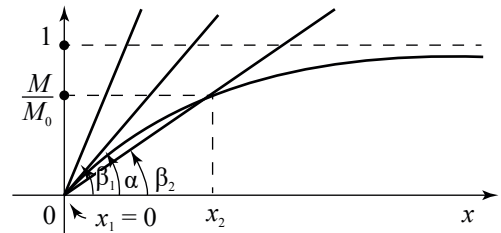


Рис. 6.29. График левой части уравнения (6.29)

График правой части уравнения представлен на рис. 6.28. Корень уравнения (6.29) графически находится как значение x , отвечающее точкам пересечения графиков левой и правой сторон уравнения. Легко понять, что в зависимости от наличия или отсутствия поля и величины температуры существуют один или два корня уравнения. Случай присутствия поля показан на рис. 6.30, а; варианты, возникающие в отсутствии поля — на рис. 6.30, б. Легко видеть,



а



б

Рис. 6.30. График правой части уравнения (6.29):
а) случай $H > 0$; б) случай $H = 0$

что при наличии поля ($H > 0$) всегда существует одно решение с $M > 0$, причем с ростом температуры величина намагниченности падает, а с ростом поля — увеличивается; присутствие поля обеспечивает ненулевую намагниченность. Если поле отсутствует, то все определяется величиной температуры.

В зависимости от величины температуры угол β либо больше ($\beta = \beta_1$), либо меньше ($\beta = \beta_2$) угла α , $\operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{3}$. Соответственно у уравнения есть либо один корень x_1 , отвечающий $M = 0$, либо два $x_1 = 0$ и $x_2 > 0$, причем x_2 отвечает намагниченности $M_s > 0$. Значок s должен подчеркнуть спонтанность намагниченности. Критическая температура T_c определяется равенством $\operatorname{tg}\beta = \operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{3}$.

Очевидно, что существует пограничная (критическая) температура Кюри.

$$T_c = \frac{\mu_0 \gamma M_0^2}{3R}. \quad (6.30)$$

При $T > T_c$ намагниченность отсутствует: $M = 0$. При $T < T_c$ намагниченность присутствует, $M_s > 0$. Но есть и решение с $M_s = 0$. При температуре, стремящейся к T_c снизу, решения сливаются. Величину T_c определяет коэффициент Вейсса γ . Если мы будем ненамагниченное и намагниченное состояния магнетика называть соответственно парамагнитной и ферромагнитной фазами, то нам следует сказать, что при $T > T_c$ существует парамагнитная фаза, а при $T < T_c$ — ферромагнитная. Сосуществуют они только при $T = T_c$, причем практически не будут различными за счет исчезновения намагниченности при приближении температуры к T_c снизу.

Найдем этот закон исчезновения спонтанной намагниченности M_s . Она определяется уравнением (6.27) с $H = 0$.

$$\frac{M_s}{M_0} = L \left(\frac{\mu_0 \gamma M_0^2}{RT} \frac{M_s}{M_0} \right),$$

или

$$\frac{M_s}{M_0} = L \left(3 \frac{T_c}{T} \frac{M_s}{M_0} \right).$$

Мы знаем, что при стремлении к единице сверху отношения $\frac{T_c}{T}$, относительная намагниченность $\frac{M_s}{M_0}$ стремится к нулю. Поэтому нам интересен случай стремления к нулю аргумента функции Ланжевена. Входящий в ее состав гиперболический котангенс при стремлении к нулю сверху аргументе стремится к бесконечности. При $|x| < \pi$ его можно представить рядом Лорана:

$$\operatorname{cth} x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$$

Поэтому чем ближе температура к температуре критической, тем точнее уравнение

$$\frac{M_s}{M_0} = \frac{T_c}{T} \frac{M_s}{M_0} - \frac{3}{5} \left(\frac{T_c}{T} \frac{M_s}{M_0} \right)^3$$

определяет зависимость $\frac{M_s}{M_0}$ от $\frac{T}{T_c}$. Решение $\frac{M_s}{M_0} = 0$ нас не интересует сейчас, и, сокращая на $\frac{M_s}{M_0}$, перепишем уравнение следующим образом:

$$1 = \frac{T_c}{T} \left[1 - \frac{3}{5} \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \left(\frac{M_s}{M_0} \right)^2 \right].$$

В вычитаемом в квадратной скобке справа, малом в сравнении с единицей, можно просто положить $T = T_c$, и тогда оказывается, что

$$T_c - T = \frac{3}{5} T_c \left(\frac{M_s}{M_0} \right)^2,$$

или

$$\frac{M_s}{M_0} = \sqrt{\frac{5}{3} \frac{T_c - T}{T_c}}.$$

Мы получили для спонтанной намагниченности степенной закон ее обращения в нуль при приближении температуры магнетика к критической снизу:

$$M_s = B(T_c - T)^{\beta}, \quad T \leq T_c, \quad (6.31)$$

где

$$B = M_0 \sqrt{\frac{5}{3T_c}}, \quad \beta = \frac{1}{2}.$$

Если измерять спонтанную намагниченность M_s в единицах намагниченности насыщения, т. е. характеризовать состояние магнетика с помощью относительной намагниченности,

$$\sigma = \frac{M_s}{M_0},$$

а температуру — в единицах критической температуры и использовать дальше

$$t = \frac{T}{T_c},$$

то уравнение (6.31) можно переписать как

$$\sigma = \sqrt{\frac{5}{3}}(1-t)^{\frac{1}{2}}, \quad t \leq 1. \quad (6.32)$$

Мы нашли степенной закон с амплитудой $\sqrt{\frac{5}{3}}$ и критическим показателем (индексом) $\frac{1}{2}$ для относительной намагниченности.

Получим теперь уравнение критической изотермы, связывающее σ и H при $t = 1$.

До каких-либо приближений уравнение состояния магнетика можно, очевидно, записать в виде

$$\sigma = L \left(\frac{3}{t} \left(\sigma + \frac{H}{\gamma M_0} \right) \right). \quad (6.33)$$

Значение $H = 0$ можно назвать критическим значением поля в том смысле, что при $H > 0$ обязательно существует ненулевая ненамагниченность и равновесия двух фаз быть не может, подобно тому, как при давлении, большем критического, не бывает равновесных жидкостей и пара. Обсуждая критическое поведение магнетика, положим, как говорилось, $t = 1$, и будем считать поле близким к критическому, чем меньше, тем лучше. В этих условиях величина σ

будет много меньше единицы. Поэтому и весь аргумент функции Ланжевена из уравнения (6.33), равный

$$3\left(\sigma + \frac{H}{\gamma M_0}\right),$$

будет много меньше единицы, а ее саму можно приблизить суммой

$$\sigma + \frac{H}{\gamma M_0} - \frac{3}{5}\left(\sigma + \frac{H}{\gamma M_0}\right)^3,$$

которой мы заменим правую часть уравнения (6.33). После этого мы находим, что

$$\frac{H}{\gamma M_0} = \frac{3}{5}\left(\sigma + \frac{H}{\gamma M_0}\right)^3,$$

или

$$\sqrt[3]{\frac{5}{3} \frac{H}{\gamma M_0}} = \sigma + \frac{H}{\gamma M_0}.$$

В связи с предполагаемой малостью отношения $\frac{H}{\gamma M_0}$ корень кубический из него много больше его самого, и поэтому

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{5}{3} \frac{H}{\gamma M_0}},$$

или

$$\frac{H}{\gamma M_0} \cong \frac{3}{5}\sigma^3.$$

Можно, конечно, переписать этот результат и так:

$$H = \frac{1}{5} \frac{\gamma^2}{RT_c} M^3.$$

Или так:

$$M = \Delta \cdot H^{\frac{1}{8}},$$

где $\Delta = \sqrt[3]{5 \frac{RT_c}{\gamma^2}}$, $\delta = 3$. Заметим специально: в п. 6.5 мы нашли, что график

критической изотермы вещества Ван-дер-Ваальса вблизи критической точки представляет собой кубическую параболу.

Перейдем к вычислению теплоемкости магнетика, для чего сначала найдем выражение для его внутренней энергии. Она определяется взаимодействием элементарных магнитных моментов, воздействие на некоторый выделенный момент всех остальных мы характеризовали молекулярным полем γM . Поэтому для энергии взаимодействия выделенного момента \mathbf{m}_0 со всеми остальными мы должны написать выражение

$$-\mu_0 m \gamma M,$$

где m есть среднее значение проекции момента \mathbf{m}_0 на направление намагниченности. Для m можно, очевидно, написать, что

$$m = \frac{M}{N_A}.$$

Тогда энергия взаимодействия одного момента с остальными запишется как

$$-\frac{\mu_0 \gamma}{N_A} M^2,$$

а энергия моля — как

$$E = -\frac{1}{2} \mu_0 \gamma M^2.$$

Множитель $\frac{1}{2}$ надо ввести для того, чтобы не учитывать взаимодействие

двух выделенных моментов дважды.

Теперь для теплоемкости C_H пишем, что

$$C_H = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_H = -\frac{1}{2} \gamma \mu_0 \left(\frac{\partial M^2}{\partial T} \right)_H,$$

и используем для M^2 выражение

$$M_s^2 = \frac{5 T_c - T}{3 T_c} M_0^2,$$

которое мы получили для спонтанной намагниченности при $T \leq T_c$ ($H = 0$).

Значит,

$$C_{H=0} = \frac{5}{6} \frac{\mu_0 \gamma M_0^2}{T_c},$$

или, с учетом выражения (6.30),

$$C_{H=0} = \frac{5}{2} R, \quad T \leq T_c.$$

При $T > T_c$ в отсутствие поля $M = 0$, поэтому и $E = 0$, и $C_{H=0} = 0$. Отсюда следует вывод о разрыве первого рода величиной $\frac{5}{2}R$ в поведении молярной теплоемкости как функции температуры в точке Кюри.

Теплоемкость определяется второй производной потенциала Гиббса по температуре. Мы видим, что молярная теплоемкость $C_{H=0}$ ферромагнитной фазы выше, чем парамагнитной.

Зависимость теплоемкости $C_{H=0}$ от температуры в окрестности T_c может тоже быть названа степенной:

$$C_{H=0} = A'(T - T_c)^{-\alpha'}, \quad T < T_c,$$

$$C_{H=0} = A(T - T_c)^{-\alpha}, \quad T > T_c.$$

Здесь $\alpha' = \alpha = 0$, $A' = \frac{5}{2}R$, $A = 0$. Эти результаты представлены графически на рис. 6.31.

Первую производную потенциала Гиббса по температуре, энтропию (со знаком «минус»), мы можем найти, используя следующее из определения теплоемкости соотношение:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = \frac{C_H}{T}.$$

Очевидно,

$$S(T, H = 0) = \frac{5}{2} R \ln \frac{T_c}{T}, \quad T < T_c,$$

$$S(T, H = 0) = C, \quad T > T_c.$$

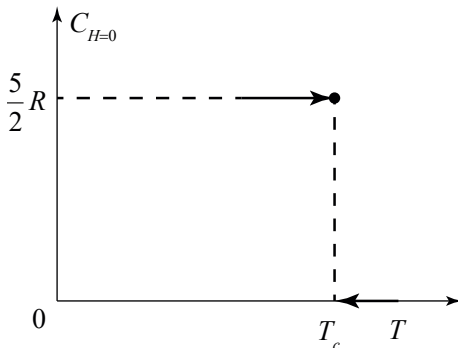


Рис. 6.31. Молярная теплоемкость магнетика как функция температуры в окрестности T_c ; $H = 0$

Выбор постоянной C , равной нулю, делает энтропию непрерывной при $T = T_c$.

В непосредственной близости к T_c , когда только и верны наши вычисления, бесконечно малая $\ln\left(\frac{T_c}{T}\right)$ при $T \rightarrow T_c - 0$ эквивалентна бесконечно малой $1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)$, т. е. $S(T, H = 0) = \frac{5}{2}R\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$ (рис. 6.32).

Второй производной потенциала Гиббса по полю (со знаком «минус») является молярная магнитная восприимчивость

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T.$$

Рассмотрим критическое поведение начальной магнитной восприимчивости.

$$\chi_0(T, H) = \lim_{H \rightarrow 0} \chi_T(T, H)$$

магнетика Вейсса, подчиняющегося уравнению (6.27). Для того чтобы получить уравнение для χ_T продифференцируем уравнение (6.27) по полю:

$$\chi_T = M_0 L'(x) \left(\frac{\partial x}{\partial H}\right)_T.$$

Здесь x определено в уравнении (6.28). Поэтому

$$\chi_T = L'(x) \frac{\mu_0 M_0^2}{RT} (1 + \gamma \chi_T),$$

откуда

$$\chi_T = \frac{\frac{\mu_0 M_0^2}{RT} L'(x)}{1 - \frac{\mu_0 \gamma M_0^2}{RT} L'(x)}.$$

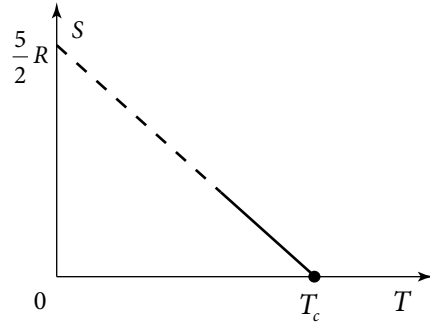


Рис. 6.32. Молярная энтропия магнетика Вейсса как функция температуры в окрестности T_c ; $H = 0$

После умножения числителя и знаменателя дроби, стоящей справа в последней формуле для χ_T на температуру и после замены $\frac{\mu_0 \gamma M_0^2}{R}$ на $3T_c$, находим, что

$$\chi_T = \frac{3CL'(x)}{T - 3T_c L'(x)},$$

где введена постоянная $C = \frac{T_c}{\gamma}$.

Перепишем еще раз выражение для χ_T :

$$\chi_T = \frac{C}{\frac{T}{3L'(x)} - T_c}.$$

При $T \geq T_c$ и стремящемся к нулю поле аргумент $L'(x)$ стремится к нулю, а, как нам известно, $L'(0) = \frac{1}{3}$. Поэтому

$$\chi_0 = \frac{C}{T - T_c}, \quad T \geq T_c.$$

При $T \leq T_c$ и исчезающем поле

$$x = \frac{\mu_0 \gamma M_0}{RT} M_s,$$

где для M_s мы можем использовать выражение из уравнения (6.31). В таком случае

$$x = \frac{\mu_0 \gamma M_0^2}{RT} \sqrt{\frac{5}{3T_c} (T_c - T)},$$

или

$$x^2 = \frac{15T_c (T_c - T)}{T^2}.$$

Малость x , обусловленная близостью T к T_c , позволяет считать, что

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45},$$

а

$$L'(x) = \frac{1}{3} - \frac{x^2}{15},$$

откуда

$$3L'(x) = 1 - 3\frac{T_c}{T}\left(\frac{T_c}{T} - 1\right).$$

Введем малое

$$\delta = \frac{T_c}{T} - 1 > 0,$$

и запишем $3L'(x)$ через него:

$$3L'(x) = 1 - 3(1 + \delta)\delta \cong 1 - 3\delta.$$

Очевидно, тот же результат мы получим, если просто в

$$3L'(x) = 1 - \frac{T_c}{T}3\delta$$

заменим $\frac{T_c}{T}$ перед малым δ на единицу. При стремлении к нулю δ

$$\frac{T}{3L'(x)} - T_c \cong \frac{T}{1 - 3\delta} - T_c \cong T(1 + 3\delta) - T_c = T + 3T\delta - T_c = 2(T_c - T).$$

Значит,

$$\chi_0 = \frac{C}{T_c - T}, \quad T \geq T_c,$$

и мы можем снова описать поведение начальной магнитной восприимчивости в окрестности критической температуры степенным законом:

$$\chi_0 = \Gamma'(T_c - T)^{-\gamma'}, \quad T \leq T_c,$$

$$\chi_0 = \Gamma(T_c - T)^{-\gamma}, \quad T \geq T_c,$$

где $\Gamma' = \frac{C}{2}$, $\Gamma = C$, $\gamma' = \gamma = 1$. Таким образом, восприимчивость как функция

температуры в теории Вейсса в точке Кюри испытывает разрыв второго рода.

Качественно поведение начальной восприимчивости в окрестности критической температуры показано на рис. 6.33.

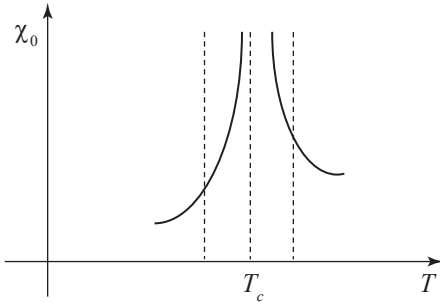


Рис. 6.33. Зависимость начальной восприимчивости от температуры в окрестности температуры критической (качественно)

6.8. Уравнения Эренфеста для фазовых переходов второго рода

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса для кривой равновесия фаз при переходах первого рода мы получили как следствие очевидного уравнения

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_2,$$

где $\Delta\mu_{1(2)}$ есть разность между значениями химического потенциала первой (второй) фазы в каких-то двух точках искомой кривой. Если эти точки близки,

то можно, используя формулу Тейлора, точные разности заменить суммами дифференциалов:

$$d\mu_1 + \frac{1}{2}d^2\mu_1 + \dots = d\mu_2 + \frac{1}{2}d^2\mu_2 + \dots$$

Для получения уравнения Клапейрона — Клаузиуса нам было достаточно первых дифференциалов и предположения о скачке при переходе первых производных химического потенциала. Для переходов второго рода уравнение $d\mu_1 = d\mu_2$ удовлетворяется, конечно, как равенство двух нулей (скачки первых производных, по предположению, отсутствуют) и не дает нужной нам информации. Уравнения для кривой равновесия фаз при переходах второго рода, называемые уравнениями Эренфеста, мы получим, развернув исходное равенство

$$\frac{1}{2}d^2\mu_1 = \frac{1}{2}d^2\mu_2.$$

Полагая, что состояние фаз определяется общими для них температурой и давлением, пишем:

$$\left(\frac{\partial^2\mu_1}{\partial T^2}\right)_p (dT)^2 + 2\frac{\partial^2\mu_1}{\partial p\partial T} dpdT + \left(\frac{\partial^2\mu_1}{\partial p^2}\right)_T (dp)^2 =$$

$$= \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2} \right)_p (dT)^2 + 2 \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p \partial T} dp dT + \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p^2} \right)_T (dp)^2.$$

Мы получили квадратное уравнение для производной $\frac{dp}{dT}$:

$$\Delta \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 + 2 \Delta \frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} \frac{dp}{dT} + \Delta \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p = 0.$$

Коэффициентами уравнения являются разности значений вторых производных химических потенциалов фаз в точке (T, p) равновесной кривой:

$$\Delta \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial p^2} \right)_T - \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p^2} \right)_T,$$

$$\Delta \frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial p \partial T} - \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p \partial T},$$

$$\Delta \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p = \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2} \right)_p.$$

Эти разности в дальнейшем предполагаются отличными от нуля. Обеспечим единственность решения квадратного уравнения обращением в нуль дискриминанта уравнения:

$$\left[\Delta \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} \right) \right]^2 = \Delta \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T \Delta \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p.$$

После этого для производной $\frac{dp}{dT}$ получаем выражение

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta \frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T}}{\Delta \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T}.$$

Воспользовавшись тем, что первые производные химического потенциала по температуре и объему являются соответственно молярными энтропией (с минусом) и объемом, перепишем полученные уравнения как

$$\left[\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]^2 = - \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \Delta \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p,$$

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T}.$$

Через коэффициент теплового расширения $\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$, изотермическую сжимаемость $\beta_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ и молярную теплоемкость при постоянном давлении $c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p$ уравнения Эренфеста можно записать и так:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \alpha_p}{\Delta \beta_T},$$

$$(\Delta \alpha_p)^2 = \frac{\Delta \beta_T \Delta c_p}{vT}.$$

Для дифференциала потенциала Гиббса магнетика в п. 4.1 мы приводили формулу

$$dG = -SdT + \mu_0 M dH,$$

из которой следует, что

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H, \quad M = \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T.$$

Таким образом, в точке перехода второго рода для однородного и изотропного магнетика должны быть одинаковы намагниченности фаз и их энтропии. Это значит, что фазы в момент превращения «похожи в главном» и превращение происходит без поглощения (или выделения) тепла. Изучавшиеся П. Кюри магнитные фазовые переходы именно таковы и являются переходами второго рода, когда в точке перехода фазы различаются такими «детальями», как производная намагниченности по температуре

$$\alpha_H = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H,$$

магнитная восприимчивость

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$$

и теплоемкость при постоянной напряженности магнитного поля

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H.$$

Легко видеть, что теория Вейсса, которая нами обсуждалась в предыдущем п. 6.7, оказалась хронологически первой *ad hoc* теорией фазового перехода второго рода, пусть и классификация Эренфеста была им предложена только в 1933 г. Действительно, у Вейсса, как мы видели, намагниченность и энтропия непрерывны, а восприимчивость и теплоемкость разрывны при температуре Кюри.

Фазовые переходы третьего рода, по-видимому, пока не обнаружены, хотя их поиск ведется как экспериментаторами, так и теоретиками. Считается, что наблюдать эти переходы удастся в закритической области фазовой диаграммы, что кривая равновесия должна начинаться в критической точке. Экспериментаторы пытаются найти изломы на кривых теплоемкости, сжимаемости и т. п. величин или разрывы на кривых для третьих производных, которые, к сожалению, не имеют такого внятного физического смысла, как производные вторые. Теоретики, приняв определенные модели межмолекулярных взаимодействий, рассчитывают эти же величины и анализируют получаемые зависимости с теми же целями. Но пока, кажется, поиски не дали положительных результатов.

6.9. Теория Ландау фазовых переходов второго рода

В 1937 г. Ландау предложил общую теорию фазовых переходов второго рода, основанную на идее о том, что для них можно, в каждом конкретном случае по-своему, найти физическую величину, количественно характеризующую различие фаз, причем так, чтобы она была отлична от нуля в одной фазе (вдали от перехода), обращалась в нуль в точке перехода и оставалась равной нулю в другой фазе. Эту величину в общей теории называют параметром порядка. Ненулевое значение параметра порядка в одной из фаз всегда сопряжено с тем, что она, эта фаза, обладает другой симметрией, чем фаза с нулевым значением параметра порядка. Как правило, при высокой темпера-

туре устойчива более симметричная фаза, при низкой — менее симметричная. Таким образом, фазовые переходы второго рода всегда связаны со спонтанным изменением симметрии вещества, причем переход непрерывен в том смысле, что в точке перехода фазы не различаются (фазовые переходы первого рода могут совершаться тоже между фазами разной симметрии, но при них фазы в равновесии представляют собой разные состояния вещества). В качестве примера параметра порядка можно указать на намагниченность, возникающую при охлаждении ферромагнетика до температуры Кюри. При этом изотропное вещество обретает аксиальную симметрию.

Если состояние равновесия вещества определяется его температурой и давлением, то все остальные величины в равновесии должны рассматриваться как функции этих аргументов. Мы знаем (см. п. 5.1, *в*), что найти зависимость параметра порядка от состояния (T, p) можно, рассматривая параметр порядка как параметр внутренний, который в равновесии должен стать таким, чтобы обеспечить минимальность потенциала Гиббса. Незвестную зависимость химического потенциала μ (потенциала Гиббса моля вещества) от параметра порядка η в малой окрестности его равновесного значения $\eta = 0$ можно, используя заведомую малость η в этой окрестности, попробовать приближенно передать с помощью формулы Маклорена

$$\mu(T, p; \eta) = \mu_0(T, p; \eta = 0) + \frac{\alpha(T, p)}{2} \eta^2 + \frac{\beta(T, p)}{4} \eta^4. \quad (6.34)$$

Здесь α — вторая и β — четвертая (со множителем $1/6$) производные химического потенциала по параметру порядка, взятые при нулевом значении последнего. Подчеркнем, что формула (6.34) написана для неравновесного состояния, когда температура и давление уже определились, но параметр η не рассматривается как некоторая функция от этих переменных, ему еще предстоит срелаксировать к некоторому малому значению $\eta(T, p)$. Отметим также, что использование формулы (6.34) предполагает существование четырех первых производных химического потенциала по параметру порядка в точке перехода, заведомо особой для химического потенциала, т. е. считается, что эта особенность не мешает применимости уравнения (6.34). И еще: вообще говоря, коэффициенты перед нечетными степенями η в формуле (6.34) не обязаны быть нулями. Но если химический потенциал таков, что он не меняется при смене знака его аргумента η на обратный, то эти коэффициенты должны быть нулями. Используя дальше формулу (6.34), мы считаем их нулями. Это, безусловно, верно для случая, когда в роли параметра порядка выступает намагниченность.

Необходимое условие минимальности $\mu(\eta)$ из формулы (6.34) сводится к

$$\eta(\alpha + \beta\eta^2) = 0.$$

Минимум может быть при

$$\eta = 0 \quad \text{и} \quad \eta = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}.$$

Химический потенциал при этом либо равен в фазе с $\eta = 0$

$$\mu = \mu_0(T, p),$$

либо в фазе с $\eta \neq 0$

$$\mu = \mu_0(T, p) - \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{\beta}.$$

Достаточное условие минимальности (условие устойчивости фаз) определяется с помощью второй производной:

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial \eta^2} = \alpha + 3\beta\eta^2 > 0.$$

Оно для фазы с $\eta = 0$ дает неравенство

$$\alpha > 0$$

и для фазы с $\eta = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$ — неравенство

$$-2\alpha > 0.$$

Таким образом, фаза с нулевым значением параметра порядка устойчива при $\alpha > 0$, фаза с ненулевым значением параметра порядка устойчива при $\alpha < 0$. Кривая равновесия на плоскости (T, p) определяется уравнением

$$\alpha(T, p) = 0.$$

Зафиксируем p и будем считать α меняющимся в связи с изменением температуры. Обозначим температуру, обращающую $\alpha(T, p)$ в нуль, через T_c : $\alpha(T_c, p) = 0$.

В ближайшей окрестности T_c используем для $\alpha(T, p)$ формулу Тейлора:

$$\alpha(T, p) = a(p, T_c)(T - T_c),$$

$$a(p, T_c) = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{p, T=T_c}.$$

Параметр β в этой же окрестности, очевидно, должен быть строго положительным и главное слагаемое в формуле Тейлора для него есть $\beta(T_c, p)$. Значит, в непосредственной близости к критической температуре T_c зависимость параметра порядка в фазе с ненулевым его значением определяется формулой

$$\eta = \sqrt{\frac{a(p, T_c)}{\beta(p, T_c)}} (T_c - T)^{1/2}.$$

Критический показатель для параметра порядка оказывается равным $1/2$.

Разность $\Delta\mu$ значений химического потенциала фазы с $\eta \neq 0$ и фазы с $\eta = 0$, равная

$$\Delta\mu = -\frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{\beta},$$

в точке перехода равна нулю, так как в точке перехода в нуль обращается функция $\alpha(T, p)$, т. е. химический потенциал непрерывен при $T = T_c$. Дифференцируя $\Delta\mu$ по температуре и давлению, получим разности значений молярных энтропий

$$\Delta s = \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p$$

и объема

$$\Delta v = -\frac{1}{2} \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_T$$

двух фаз. Благодаря наличию в этих выражениях множителя α Δs и Δv в точке перехода тоже обращаются в нуль, т. е. и первые производные потенциала оказываются непрерывны. Мы не можем говорить о непрерывности вторых производных (т. е. фактически теплоемкости при постоянном давлении и изотермической сжимаемости), так как, очевидно, в самой точке перехода

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{2\beta} \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \right]^2 \Bigg|_{T=T_c}$$

и

$$\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{2\beta} \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_T \right]^2 \Bigg|_{T=T_c},$$

и у нас нет оснований считать равными нулю производные $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial p}\right)_T$.

Для скачка смешанной производной с помощью уравнения Эренфеста мы можем написать

$$\Delta \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]^2 = \frac{1}{4p^2} \left[\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T} \right)_p \right]^2 \left[\left(\frac{\partial\alpha}{\partial p} \right)_T \right]^2.$$

Итак, в теории Ландау потенциал и его первые производные непрерывны, а вторые совершают при фазовом превращении скачок.

На рис. 6.34 показана качественно зависимость неравновесного химического потенциала от параметра порядка в случаях $\alpha(T, p) < 0$ и $\alpha(T, p) > 0$.

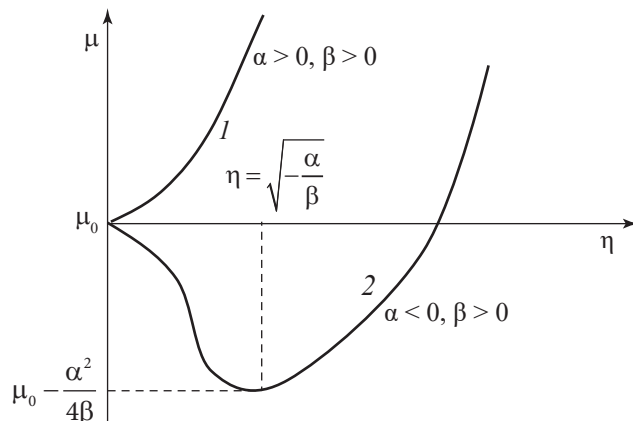


Рис. 6.34. Химический потенциал (качественно) как функция параметра порядка в случае $\alpha > 0$ (кривая 1) и $\alpha < 0$ (кривая 2)

Равновесные значения μ отвечают минимумам кривых при равновесных значениях параметра порядка $\eta = 0$ и $\eta = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$. Очевидно, при стремлении

температуры к критическому значению за счет стремления к нулю $\alpha(T, p)$ кривая 1 становится все более полой, а минимум на кривой 2 — все менее глубоким. Это означает потерю фазами устойчивости и неизбежное в связи с этим возрастание роли флуктуаций параметра порядка, которые могут быть названы механизмом фазового перехода и которые в теории Ландау никак не учтены. Поэтому ее результаты могут быть верны только на некотором удалении от критического состояния, т. е. вне некоторого интервала, содер-

жащего точку перехода, а формулы для скачков вторых производных потенциала Гиббса в точке перехода следует понимать как формулы для разности их значений на границах этого интервала. Но, с другой стороны, надо помнить, что теория построена для точек не слишком удаленных от точки фазового превращения.

Основы флуктуационной теории фазовых переходов были заложены в работах Орнштейна и Цернике еще в 10-х гг. XX в. В этом подходе, качественно отличающемся от подхода Гиббса, химический потенциал вещества рассматривается как интеграл по объему моля от локального значения химического потенциала $\mu(\mathbf{r}, \eta)$ и дополнительного слагаемого, зависящего от градиента $\mu(\mathbf{r}, \eta)$. Флуктуации поля $\mu(\mathbf{r}, \eta)$ определяют изменение энергии Гиббса моля вещества и тем самым определяют вероятность возникновения данной флуктуации. После этого становится возможным найти средний пространственный размер флуктуации, т. е. средний размер области новой фазы, возникающей в результате флуктуации. Этот характеризующий флуктуации размер называют корреляционным радиусом r_c . Величина r_c зависит от температуры и может оказаться неограниченно большой при некоторой температуре T_c , которая и выступает в роли температуры фазового перехода. Подробное обсуждение флуктуационной теории фазовых переходов мы оставим другим курсам и вернемся к теории Ландау.

Обсуждая теорию Вейсса, мы с самого начала полагали, что магнетик находится во внешнем магнитном поле. Излагая теорию Ландау, мы до сих пор считали параметр порядка зависящим только от температуры и давления (в равновесии). Обобщим теорию на случай наличия некоторого внешнего поля h путем добавления к химическому потенциалу слагаемого $-\eta h$. Просто выражение $-\eta h$ аналогично слагаемому $-M\mu_0 H$, представляющему собой энергию взаимодействия молярной намагниченности, т. е. параметра порядка в этом частном случае, с магнитным полем с напряженностью H . Таким образом, пусть

$$\mu = \mu_0 + \frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 - \eta h. \quad (6.35)$$

Снова выпишем условия устойчивости равновесия, на этот раз как

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \eta} \right)_h = \eta(\alpha + \beta \eta^2) - h = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \eta^2} \right)_h = \alpha + 3\beta \eta^2 > 0.$$

Перепишем необходимое условие равновесия в виде

$$\frac{\alpha}{\beta} \eta + \eta^3 = \frac{h}{\beta}. \quad (6.36)$$

Уравнение (6.36) определяет зависимость параметра порядка от поля, причем ясно, что зависимость эта качественно разная при $T < T_c$ и $T > T_c$, так как мы знаем, что при $T = T_c$ $\alpha(T)$ меняет знак, а $\beta(T)$ остается большим нуля как ниже, так и выше критической температуры. Поэтому график левой части уравнения как функция η при малых η , когда главным из двух слагаемых является $\frac{\alpha}{\beta} \eta$, при $T > T_c$, когда $\alpha > 0$, имеет положительную производную, а при $T < T_c$ — отрицательную. По мере роста η от нуля будет расти роль второго слагаемого η^3 , которое сделает вдали от $\eta = 0$ левую часть уравнения отрицательной при $\eta < 0$ и положительной при $\eta > 0$. Покажем качественно зависимость левой части уравнения (6.36) от параметра порядка на рис. 6.35.

Будем считать, что h может принимать как положительные, так и отрицательные значения (как проекция магнитного поля на какое-то выделенное

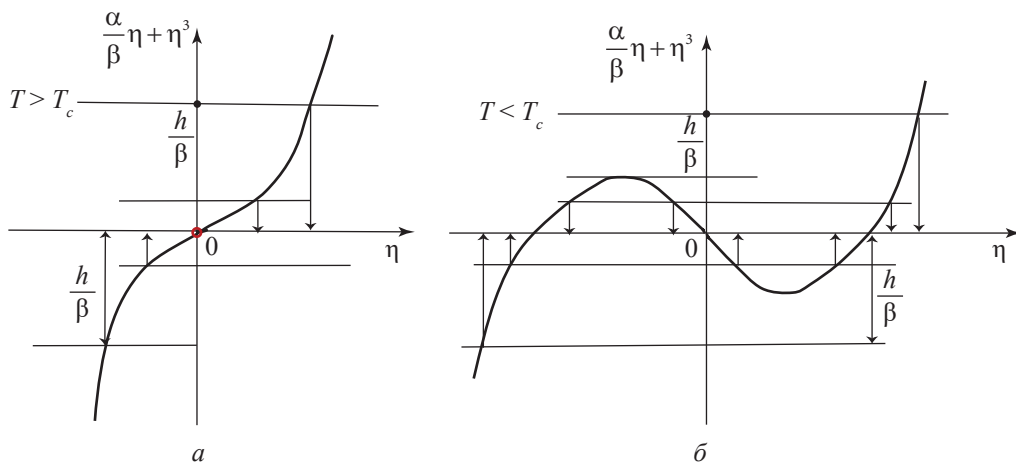


Рис. 6.35. Зависимость левой части уравнения (6.36) от параметра порядка η качественно:

- а) $T > T_c$; б) $T < T_c$; график пересекает ось η при $\eta = 0, \pm \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$,
экстремумам $\pm \frac{2}{3} \sqrt{\frac{|\alpha|^3}{3\beta}}$ отвечают значения $\eta = \mp \sqrt{-\frac{\alpha}{3\beta}}$

направление в пространстве). Правая часть уравнения, т. е. h/β , от η не зависит и на рисунках представляется поэтому прямой, параллельной оси η . Значения η , при которых прямая пересекает график левой части уравнения, являются решениями уравнения. Ясно, что при $T > T_c$ и $h = 0$ существует одно решение $\eta = 0$. При $T < T_c$ $h = 0$ отвечают три значения η , являющиеся решениями уравнения; одно из них $\eta = 0$. Очевидно, состояние с $\eta = 0$ является состоянием неустойчивого равновесия, так как условие устойчивости можно

переписать как $|\eta| > \sqrt{-\frac{\alpha}{3\beta}}$. При $\eta = 0$ оно не выполняется. Наоборот, два

других решения дают нам состояния устойчивого равновесия, так как экстре-

мумы выражения $\frac{\alpha}{\beta}\eta + \eta^3$ имеют место как раз при $\eta = \sqrt{-\frac{\alpha}{3\beta}}$ и $\eta = -\sqrt{-\frac{\alpha}{3\beta}}$,

а корни уравнения $\eta(\alpha + \beta\eta^2) = 0$, т. е. $\eta = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$ и $\eta = -\sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$, удовлетворяют

условию устойчивости равновесия $|\eta| > \sqrt{-\frac{\alpha}{3\beta}}$. Итак, в отсутствие поля при

$T > T_c$ устойчива более «симметричная» фаза с $\eta = 0$, при $T < T_c$ — менее «сим-

метричная» фаза с $|\eta| > \sqrt{-\frac{\alpha}{3\beta}}$.

При $T > T_c$ по мере увеличения модуля поля от нулевого значения, очевидно, будет увеличиваться и модуль отвечающего полю параметра порядка.

Случай $T < T_c$ сложнее. Здесь сначала стоит определить некоторое критическое значение модуля поля h_c , которое мы можем найти, подставив в выра-

жение $\frac{\alpha}{\beta}\eta + \eta^3$ отвечающее его максимуму значение η , равное $-\sqrt{-\frac{\alpha}{3\beta}}$, и при-

равняв результат h/β . Легко видеть, что

$$h_c = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{|\alpha|^3}{3\beta}}.$$

При $0 < h < h_c$ уравнение (6.36) имеет один корень больший нуля и два отрицательных. Положительный корень по мере роста h от нуля увеличива-

ется от значения $\eta = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$ как при $h \leq h_c$, так и при $h \geq h_c$. Из двух отрицатель-

ных корней, существующих только при $h < h_c$, меньший по модулю определяет заведомо неустойчивое состояние. Оставшееся третье решение, очевидно, будет удовлетворять условию устойчивости равновесия, т. е. ему будет отвечать локальный минимум химического потенциала. Но этот минимум, благодаря наличию в выражении для химического потенциала слагаемого $-\eta h$, положительного при отрицательном η и отрицательного при $\eta > 0$ (мы обсуждаем случай $h > 0$), оказывается более высоким, чем минимум μ , отвечающий положительному корню. Таким образом, из отрицательных корней одному отвечает метастабильное, а другому — неустойчивое равновесие. Значит, при $T < T_c$ изменение параметра порядка при росте поля от нулевого значения реально определяется поведением положительного корня, т. е. представляет

собой рост от значения $\eta = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$. Подобным образом при отрицательном h параметр порядка уменьшается по мере роста модуля h от значения $-\sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$.

Качественно зависимость параметра порядка от поля представлена на рис. 6.36.

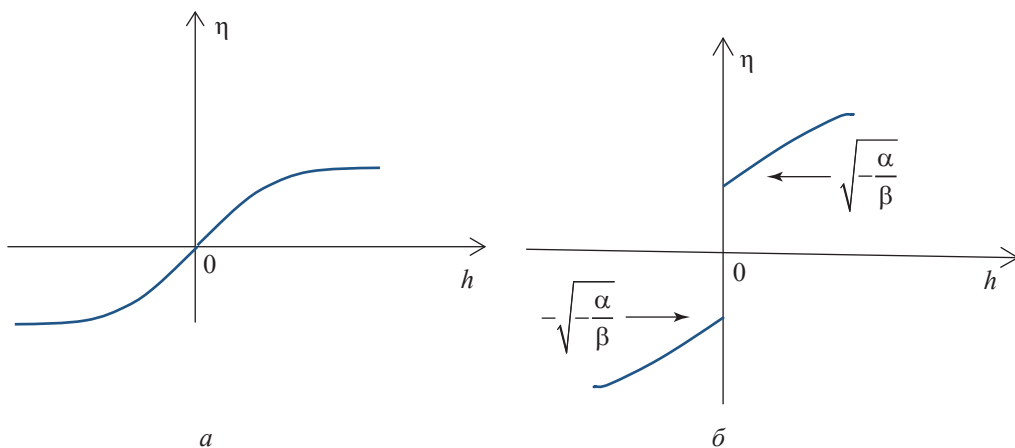


Рис. 6.36. Зависимость параметра порядка η от поля h :

$$a) T > T_c; \text{ б) } T < T_c; \eta(\pm 0) = \pm \eta_s = \pm \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$$

Если при $T < T_c$ устремить $|h|$ к нулю, то параметр порядка в пределе примет значение $\eta_s = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$ при $h > 0$ и $-\eta_s$ при $h < 0$. При малых $|h|$ мы можем «кривые намагничивания», как обычно, описать зависимостями

$$\eta = \eta_s + \chi_0 h, \quad h > 0$$

и

$$\eta = -\eta_s - \chi_0 h,$$

где восприимчивость χ_0 (начальная) есть

$$\chi_0 = \left(\frac{\partial \eta}{\partial h} \right)_T \Big|_{h=0}.$$

Найти χ мы можем из уравнения, которое получается при дифференцировании по h уравнения (6.35):

$$\alpha \left(\frac{\partial \eta}{\partial h} \right)_T + 3\eta^2 \beta \left(\frac{\partial \eta}{\partial h} \right)_T = 1.$$

Отсюда

$$\chi = \frac{1}{\alpha + 3\beta\eta^2}.$$

При $T > T_c$ и $h \rightarrow 0$, как мы видели, $\eta \rightarrow 0$, и поэтому $\chi_0 = \frac{1}{\alpha}$, $T > T_c$.

При $T < T_c$ и $h = 0$, как мы знаем, $\eta^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$, т. е. $\chi_0 = -\frac{1}{2\alpha}$, $T < T_c$.

При T из ближайшей окрестности T_c мы уже пользовались для $\alpha(T, p)$ выражением

$$\alpha(T, p) = a(p)(T - T_c).$$

Поэтому вблизи T_c

$$\chi_0 = \frac{1/a(p)}{T - T_c}, \quad T > T_c.$$

и

$$\chi_0 = \frac{1}{2} \frac{1/a(p)}{T_c - T}, \quad T < T_c.$$

Качественно поведение начальной восприимчивости в окрестности критической температуры показано на рис. 6.37.

Мы можем полученные зависимости представить как

$$\chi_0 = \Gamma'(T_c - T)^{-\gamma'}, \quad \Gamma' = \frac{1}{2a(p)}, \quad \gamma' = 1 \text{ при } T < T_c,$$

$$\chi_0 = \Gamma(T - T_c)^{-\gamma}, \quad \Gamma = \frac{1}{a(p)}, \quad \gamma = 1 \text{ при } T > T_c.$$

Критическая изотерма находится из уравнения (6.36), где надо положить $\alpha = 0$:

$$\eta = \sqrt[3]{\frac{h}{\beta}},$$

или

$$\eta = \Delta h^{1/6}, \quad \Delta = \frac{1}{\sqrt[3]{\beta}}, \quad \delta = 3.$$

Сегодня о теории Ландау фазовых переходов второго рода можно прочесть, например, следующее: «Исключен раздел, посвященный устаревшей теории фазовых переходов Ландау»²³. Конечно, теория, созданная более восьмидесяти лет назад, не может быть «последним словом». Предлагаемые ей значения критических индексов существенно отличаются от наблюдаемых в современных экспериментах (мы коротко обсудим это позднее). Но, думается, возникшая в свое время как общая для целого ряда фазовых переходов, указавшая на смену симметрии тела при переходе как нечто общее для этих переходов, на протяжении 20 лет считавшаяся достаточно точной, предложившая саму идею параметра порядка и уравнение (6.36) для него, обобщением которого являются уравнения современной теории скейлинга Уидома, эта теория заслуживает рассмотрения в учебном курсе как естественный и важный шаг в развитии теории фазовых переходов.

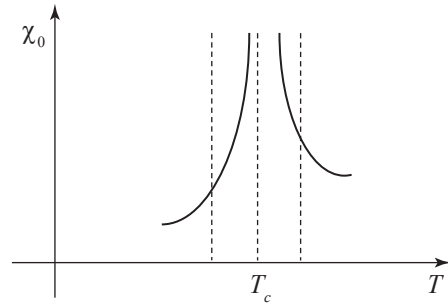


Рис. 6.37. Начальная восприимчивость при $T = T_c$ имеет особенность — разрыв второго рода

²³ Кондратьев А. С., Райгородский П. А. Задачи по термодинамике, статистической физике и кинетической теории. М., 2007. С. 6.

6.10. Взаимосвязь критических показателей. Скейлинг

В предыдущих подразделах мы наблюдали удивительную общность теоретического описания поведения весьма различных систем при фазовых переходах второго рода (теории Ван-дер-Ваальса и Вейсса). Ландау указал на изменение симметрии систем при переходе как на то общее, что стоит за этим сходством, которое можно выразить следующими формулами:

$$C_H = A' \cdot |t|^{-\alpha'}, \quad t < 0, \quad (6.37, a)$$

$$C_H = A \cdot t^{-\alpha}, \quad t > 0, \quad (6.37, б)$$

$$M = B \cdot |t|^\beta, \quad t < 0, \quad (6.37, в)$$

$$\chi = \Gamma' \cdot |t|^{-\gamma'}, \quad t < 0, \quad (6.37, г)$$

$$\chi = \Gamma \cdot t^{-\gamma}, \quad t > 0, \quad (6.37, д)$$

$$M = D \cdot H^{\frac{1}{\delta}}, \quad t = 0. \quad (6.37, e)$$

Как уже говорилось, здесь прописные латинские буквы обозначают не зависящие от t критические амплитуды, греческие символы называются критическими индексами (показателями), под безразмерной температурой t понимается дробь

$$t = \frac{T - T_c}{T_c},$$

т. е. отклонение температуры от критической, измеренное в единицах критической температуры. Для конкретности мы выписали формулы для магнетика. Для описания других переходов надо в этих формулах заменить намагниченность M на другой параметр порядка и напряженность магнитного поля H , соответственно, на другую силовую характеристику внешнего воздействия. В случае перехода жидкость — пар это будут, как мы видели, разность молярных объемов фаз и давление.

Для критических индексов в классических теориях были получены следующие значения:

$$\alpha' = \alpha = 0, \quad \beta = \frac{1}{2}, \quad \gamma' = \gamma = 1, \quad \delta = 3.$$

До начала 1950-х гг. считалось, что теория вполне удовлетворительно описывает опыт. Но в 1950-х гг. был выполнен ряд новых прецизионных экспериментов, указавших на необходимость уточнения теории. Сами степенные законы как таковые сомнению практически не подвергались, но опыт говорил о неклассичности критических индексов.

Физики-теоретики могут вычислить индексы, применяя законы статистической физики к микроскопическим моделям вещества, обычно заведомо весьма огрубляющим объект исследования. Кроме того, расчеты практически всегда могут быть доведены до конца только после совершения каких-то приближений в процессе вычислений. Поэтому очень важно, что термодинамика может дать некоторые общие соотношения, которым индексы должны подчиняться вне зависимости от выбранных теоретиком моделей и способов вычисления.

Найдем одно из таких соотношений, используя равенство, полученное нами при обсуждении принципа Ле Шателье — Брауна:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} - \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{x_1} \cdot \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{x_1}. \quad (6.38)$$

Здесь величины X_1 и X_2 представляют собой частные производные некоторой функции Y по ее аргументам x_1 и x_2 :

$$X_1 = \left(\frac{\partial Y}{\partial x_1}\right)_{x_2}, \quad X_2 = \left(\frac{\partial Y}{\partial x_2}\right)_{x_1}.$$

Пусть в этих формулах, для справедливости которых достаточно только предполагаемых нами дифференцируемости и непрерывности Y , X_1 и X_2 , в качестве $Y(x_1, x_2)$ выступает внутренняя энергия однородного и изотропного магнетика, дифференциал которой (см. уравнение (2.19)) можно записать как

$$dE = TdS + n\mu_0 HdM. \quad (6.39)$$

Выбрав

$$S = x_1, \quad M = x_2, \quad X_1 = T, \quad X_2 = n\mu_0 H,$$

превратим уравнение (6.38) в

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H - \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \frac{1}{n\mu_0}. \quad (6.40)$$

Теперь умножим это равенство на температуру и используем тот факт, что (см. уравнение (6.12))

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H n\mu_0,$$

после чего получим

$$C_M = C_H - n\mu_0 \frac{(\partial M/\partial T)_H^2}{(\partial M/\partial H)_T} \cdot T.$$

Устойчивость равновесия обеспечивается положительностью теплоемкостей, и поэтому можно написать неравенство

$$C_H > n\mu_0 T \frac{(\partial M/\partial T)_H^2}{\chi_T}.$$

При t , стремящемся к нулю со стороны отрицательных значений, используя формулы (6.37, а, в, з), можно переписать это неравенство как

$$A'|t|^{-\alpha'} > \frac{n\mu_0 \beta^2 B^2}{T_c \Gamma'} |t|^{2(\beta-1)+\gamma'},$$

или

$$\frac{A' \Gamma' T_c}{n\mu_0 \beta^2 B^2} > |t|^{\alpha'+2\beta+\gamma'-2}.$$

При $|t| \rightarrow 0$ правая часть неравенства может оставаться ограниченной, только если выполнено условие

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2. \quad (6.41)$$

Мы получили неравенство Дж. Рашбрука (1963). Классические критические показатели как раз обращают левую часть этого неравенства в двойку:

$$(\alpha' + 2\beta + \gamma')_{\text{класс}} = 0 + 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2.$$

Было важно далее вместо неравенств получить также термодинамически надежные уравнения, которые связывали бы между собой критические показатели и тем самым позволяли бы по нескольким найденным определять остальные показатели. Такие соотношения были получены в 1960-е гг. с помо-

щью некоторого обобщения термического уравнение состояния. К сожалению, это обобщение представляет собой все же гипотезу, известную как гипотеза Б. Уидома (1965).

Вернемся к уравнению (6.36) теории Ландау для параметра порядка η , которое запишем здесь в виде

$$\alpha\eta + \beta\eta^3 = h.$$

Зависящий от температуры и обращающийся в нуль при критической температуре коэффициент уравнения α в окрестности T_c можно представить как

$$\alpha = a(T - T_c),$$

или

$$\alpha = aT_c t,$$

где множитель a уже от температуры не зависит, причем $a > 0$. Коэффициент β в близкой окрестности T_c , как уже говорилось, можно считать постоянной $\beta(T_c)$, $\beta(T_c) > 0$. Поэтому уравнение для параметра порядка можно записать как

$$h = aT_c\eta \left[t + \frac{\beta(T_c)}{aT_c} \eta^2 \right],$$

или

$$h = b\eta \left[t + c\eta^2 \right],$$

где постоянные b и c равны

$$b = aT_c \quad \text{и} \quad c = \frac{\beta(T_c)}{aT_c}.$$

Мы знаем, что уравнение определяет критические индексы как $\beta = \frac{1}{2}$ и $\gamma = 1$, и, при желании, можем переписать уравнение следующим образом:

$$h = b\eta \left[t + c\eta^{\frac{1}{\beta}} \right]^\gamma.$$

Если сейчас начать относиться к β и γ как к неопределенным параметрам, связь между которыми мы надеемся установить благодаря уравнению, в которое они входят, то можно будет сказать, что правая сторона уравнения представляет собой однородную функцию аргумента $t + c\eta^{1/\beta}$ порядка γ .

Продолжая обобщать, можно предположить, что «правильное» уравнение состояния имеет вид

$$h = \eta \psi \left(t, \eta^{\frac{1}{\beta}} \right), \quad (6.42)$$

где ψ является однородной функцией порядка γ от ее аргументов t и $\eta^{1/\beta}$, т. е.

$$\psi \left(\lambda t, \lambda \eta^{\frac{1}{\beta}} \right) = \lambda^\gamma \psi \left(t, \eta^{\frac{1}{\beta}} \right). \quad (6.43)$$

Последние два соотношения в совокупности и выражают собой гипотезу подобия Б. Уидома.

Прежде всего следует убедиться в том, что гипотеза оставляет за параметрами β и γ смысл критических индексов. Для этого продифференцируем уравнение состояния по параметру порядка:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \eta} \right)_t = \psi \left(t, \eta^{\frac{1}{\beta}} \right) + \eta \frac{\partial \psi \left(t, \eta^{\frac{1}{\beta}} \right)}{\partial \eta}. \quad (6.44)$$

Пусть $h = 0$ и $t > 0$. Тогда и параметр порядка должен быть равен нулю: $\eta = 0$. Очевидно, уравнение в этом случае становится таким:

$$\chi^{-1} = \psi(t, 0).$$

Однородность функции ψ позволяет написать:

$$\psi(\lambda t, 0) = \lambda^\gamma \cdot \psi(t, 0).$$

Если в этом соотношении положить $\lambda = t^{-1}$, то оно превращается в

$$\psi(1, 0) = t^{-\gamma} \cdot \psi(t, 0),$$

или

$$\psi(t, 0) = t^\gamma \cdot \psi(1, 0).$$

Значит, для χ мы нашли выражение

$$\chi = \Gamma t^{-\gamma},$$

где $\Gamma = 1/\psi(1,0)$, и убедились тем самым, что параметр γ из уравнения состояния может рассматриваться как критический показатель для восприимчивости.

Перейдем к случаю $t < 0$, когда параметр порядка η_s отличен от нуля и, очевидно, при $h = 0$ определяется из уравнения

$$\psi\left(t, \eta_s^{\frac{1}{\beta}}\right) = 0. \quad (6.45)$$

Вернемся к уравнению (6.44) для обратной восприимчивости и выполним дифференцирование по η_s во втором слагаемом правой стороны уравнения:

$$\chi^{-1} = \psi\left(t, \eta_s^{\frac{1}{\beta}}\right) + \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial \psi\left(t, \eta_s^{\frac{1}{\beta}}\right)}{\partial \eta_s^{\frac{1}{\beta}}} \cdot \eta_s^{\frac{1}{\beta}}.$$

Перепишем уравнение (6.43) как выражение для $\psi\left(t, \eta_s^{\frac{1}{\beta}}\right)$:

$$\psi\left(t, \eta_s^{\frac{1}{\beta}}\right) = \lambda^{-\gamma} \psi\left(\lambda t, \lambda \eta_s^{\frac{1}{\beta}}\right). \quad (6.46)$$

И продифференцируем это равенство по аргументу $\eta_s^{1/\beta}$:

$$\frac{\partial \psi\left(t, \eta_s^{\frac{1}{\beta}}\right)}{\partial \eta_s^{\frac{1}{\beta}}} = \lambda^{-\gamma} \frac{\partial \psi\left(\lambda t, \lambda \eta_s^{\frac{1}{\beta}}\right)}{\partial \eta_s^{\frac{1}{\beta}}}.$$

Левые части двух последних равенств входят в выражение для χ^{-1} , и мы можем заменить их в этом выражении на правые части равенств:

$$\chi^{-1} = \lambda^{-\gamma} \left[\psi\left(\lambda t, \lambda \eta_s^{\frac{1}{\beta}}\right) + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \psi\left(\lambda t, \lambda \eta_s^{\frac{1}{\beta}}\right)}{\partial \eta_s^{\frac{1}{\beta}}} \cdot \eta_s^{\frac{1}{\beta}} \right].$$

Мы полагаем, что при $t < 0$ (см. уравнение 6.37, в),

$$\eta_s = B|t|^\beta.$$

Подставим это выражение для η_s в формулу для χ^{-1} :

$$\chi^{-1} = \lambda^{-\gamma} \left[\psi \left(\lambda t, \lambda B^{\frac{1}{\beta}} |t| \right) + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \psi \left(\lambda t, \lambda B^{\frac{1}{\beta}} |t| \right)}{\partial \left(\lambda B^{\frac{1}{\beta}} |t| \right)} \lambda B^{\frac{1}{\beta}} |t| \right].$$

Выберем до сих пор произвольное λ равным $1/|t|$. Тогда

$$\chi^{-1} = |t|^\gamma \left[\psi \left(-1, -B^{\frac{1}{\beta}} \right) + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \psi \left(-1, B^{\frac{1}{\beta}} \right)}{\partial B^{\frac{1}{\beta}}} B^{\frac{1}{\beta}} \right].$$

Квадратная скобка не зависит от t . Если мы эту постоянную обозначим через $1/\Gamma'$, то для восприимчивости сможем написать формулу

$$\chi = \Gamma' \cdot |t|^{-\gamma}.$$

Таким образом, видим, что порядок однородности функции ψ и при $t < 0$ оказывается равным критическому показателю для восприимчивости. В общем случае критические индексы по разные стороны от критической температуры полагаются разными. Гипотеза подобия, однако, имеет своим следствием совпадение показателей для восприимчивости:

$$\gamma' = \gamma.$$

Теперь вернемся к уравнению (6.45) для спонтанного значения параметра порядка и покажем, что параметр β действительно можно рассматривать как критический индекс. Определение (6.43) однородности функции ψ вместе с уравнением (6.45) позволяют утверждать, что при любом λ

$$\psi \left(\lambda t, \lambda \eta_s^{\frac{1}{\beta}} \right) = 0. \quad (6.47)$$

Уравнение (6.44) некоторым образом (неявно) связывает $\eta_s^{1/\beta}$ и t . Выразим эту связь равенством

$$\eta_s^{1/\beta} = \varphi(t). \quad (6.48)$$

Покажем, что уравнение (6.47) предъявляет к функции $\varphi(t)$ требования, которые позволяют найти ее явный вид. Действительно, если уравнение (6.47) равносильно формуле (6.45), то уравнение (6.48) равносильно

$$\lambda \cdot \eta_s^{1/\beta} = \varphi(\lambda t),$$

или, после замены здесь $\eta_s^{1/\beta}$ на $\varphi(t)$,

$$\lambda \varphi(t) = \varphi(\lambda t).$$

Последнее равенство означает, что $\varphi(t)$ является однородной функцией t первого порядка:

$$\varphi(t) = \text{const} \cdot t.$$

Обозначим (не без умысла) постоянную через $(-B^{1/\beta})$ и перепишем уравнение (6.48) как

$$\eta_s^{1/\beta} = B^{1/\beta} |t|,$$

или

$$\eta_s = B |t|^\beta.$$

Таким образом, параметр β может рассматриваться как критический показатель для параметра порядка.

Вернемся к уравнению состояния (6.42), в котором будем относиться к β и γ (он неявно представлен в уравнении как порядок однородности функции ψ) как к критическим индексам, и найдем уравнение критической изомеры, для чего положим в формуле (6.42) $t = 0$:

$$h = \eta \psi \left(0, \eta^{1/\beta} \right). \quad (6.49)$$

Из однородности ψ следует, что

$$\psi \left(0, \lambda \eta^{1/\beta} \right) = \lambda^\gamma \psi \left(0, \eta^{1/\beta} \right).$$

Положим здесь

$$\lambda = \eta^{\frac{1}{\beta}}.$$

Тогда

$$\psi(0,1) = \eta^{-\gamma/\beta} \psi\left(0, \eta^{\frac{1}{\beta}}\right),$$

или

$$\psi\left(0, \eta^{\frac{1}{\beta}}\right) = \eta^{\gamma/\beta} \psi(0,1).$$

Используем этот результат в уравнении (6.49) и получим

$$h = \eta^{1+\frac{\gamma}{\beta}} \psi(0,1).$$

Обозначим постоянную $\psi(0,1)$ как $1/D$ и запишем уравнение критической изотермы в виде

$$\eta = Dh^{\frac{1}{\delta}},$$

где

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta},$$

или

$$\gamma = \beta(\delta - 1). \quad (6.50)$$

Мы получили равенство Уидома. Оно, очевидно, удовлетворяется классическими критическими показателями.

Приведем без вывода еще одно неравенство, которое скейлинг превращает в равенство-неравенство Р. Гриффитса:

$$\alpha' + \beta(\delta + 1) \geq 2. \quad (6.51)$$

Гипотеза Уидома позволяет придать уравнению состояния форму, которую можно проверить экспериментально, несмотря на отсутствие полной определенности вида функции ψ — достаточно предположения, что она удовлетворяет уравнению (6.43):

$$\psi\left(t, \eta^{\frac{1}{\beta}}\right) = \lambda^{-\gamma} \psi\left(\lambda t, \lambda \eta^{\frac{1}{\beta}}\right).$$

Поэтому уравнение состояния (6.42) мы можем записать как

$$h = \lambda^{-\gamma} \eta \psi \left(\lambda t, \lambda \eta^{\frac{1}{\beta}} \right).$$

Положим здесь $\lambda = 1/|t|$:

$$h = |t|^\gamma \eta \psi \left(\frac{t}{|t|}, \frac{\eta^{\frac{1}{\beta}}}{|t|} \right).$$

Перепишем это уравнение еще один раз эквивалентным образом:

$$\frac{h}{|t|^{\beta+\gamma}} = \frac{\eta}{|t|^\beta} \psi \left(\frac{t}{|t|}, \frac{\eta^{\frac{1}{\beta}}}{|t|} \right). \quad (6.52)$$

Применяя это уравнение к ферромагнетику, возьмем в качестве параметра порядка η относительную намагниченность $\sigma = M/M_0$, где M и M_0 являются молярными намагниченностью и намагниченностью насыщения соответственно. Безразмерной характеристикой внешнего магнитного поля в таком случае может быть

$$h = \frac{\mu_0 M_0 H}{RT_c},$$

где μ_0 — магнитная постоянная, R — универсальная газовая постоянная, H — напряженность внешнего магнитного поля, T_c — температура Кюри.

Если определить соотношениями

$$h_{\text{прив}} = \frac{h}{|t|^{\beta+\gamma}}$$

и

$$\sigma_{\text{прив}} = \frac{\sigma}{|t|^\beta}$$

приведенные (к данной температуре t) поле и намагниченность, то они будут связаны формулами

$$h_{\text{прив}} = \phi_+(\sigma_{\text{прив}}),$$

где

$$\phi_+ = \sigma_{\text{прив}} \cdot \psi \left(+1, \sigma_{\text{прив}}^{1/\beta} \right)$$

при $t > 0$ и

$$h_{\text{прив}} = \phi_-(\sigma_{\text{прив}})$$

с

$$\phi_- = \sigma_{\text{прив}} \cdot \psi(-1, \sigma_{\text{прив}}^{1/\beta})$$

при $t < 0$. Какими бы конкретно ни были функции $\phi_{\pm}(\sigma_{\text{прив}})$, ясно, что при адекватности теории определяемые на опыте изотермические зависимости $h_{\text{прив}}$ от $\sigma_{\text{прив}}$ при их графическом изображении должны укладываться на одну линию для любых положительных значений t и на одну другую линию для всех отрицательных t . На рис. 6.38 представлены результаты измерений для ферромагнетика CrBr_3 .

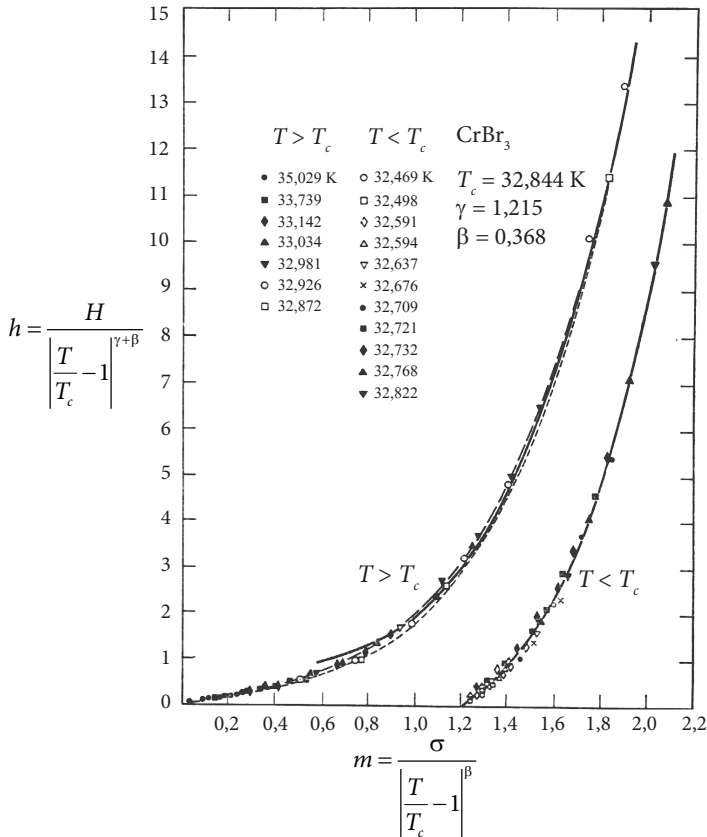


Рис. 6.38. Зависимость приведенного магнитного поля от приведенной намагниченности (экспериментальные данные для ферромагнетика CrBr_3)²⁴

²⁴ См.: Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика : в 2 т. М., 1978. Т. 1. С. 370.

Измерения приведены для 18 различных значений температуры в интервале от 32,469 К до 35,029 К. Эти числа сами по себе говорят о сложности экспериментальных исследований критических явлений. Степенные законы вступают в силу при $|t| < 10^{-2}$, поэтому измерять температуру надо с такой погрешностью, что $\Delta T/T_c < 10^{-4}$. Необходимо иметь источник нейтронов для проведения магнитных измерений. Времена релаксации в критической области могут быть весьма велики. Измеренные значения $\beta = 0,368$ и $\gamma = 1,215$ позволяют найти для $\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta}$ значение 4,302. Таким образом, опытные значения этих критических индексов существенно отличаются от классических значений. Приведем еще результаты экспериментального определения критических показателей для теплоемкости C_H классических ферромагнетиков железа и никеля:

$$\alpha = \alpha' = 0,12.$$

Интересно также сравнить значения классических показателей с теми, что получаются в теоретических расчетах для определенных моделей, особенно в тех случаях, когда модели допускают точное решение. Самым широко известным здесь результатом является решение в 1944 г. Л. Онзагером так называемой двумерной модели Изинга, для которой оказалось, что

$$\alpha = \alpha' = 0, \quad \beta = \frac{1}{8}, \quad \gamma = \gamma' = \frac{7}{4}, \quad \delta = 15.$$

Высказанная в 1960-х гг. Б. Уидомом феноменологическая гипотеза подобия (скейлинга) была тогда же перенесена Л. Кадановым в анализ критических явлений с помощью основных принципов статистической физики. Она позволяет при расчете критических показателей обойтись без детального знания особенностей межмолекулярного взаимодействия, важной оказывается его симметрия, т. е. симметрия модельного гамильтониана. Развитие этого направления прежде всего К. Вильсоном было увенчано присуждением ему в 1982 г. Нобелевской премии с формулировкой «За создание теории критических явлений».

Заканчивая гл. 6 «Фазовые переходы», упомянем о том, что в последнее время активно изучаются квантовые фазовые переходы. Так называют переходы, случающиеся при очень низких температурах, в идеале — при $T = 0$. В этом случае перестройка вещества происходит при изменении величины, например давления или напряженности магнитного поля (не температуры), а тепловые флуктуации, очевидно, не могут выступать в роли механизма

превращения. Им на смену приходят флуктуации квантовые, в связи с чем такие переходы и называют квантовыми. Они весьма разнообразны и могут быть переходами как первого, так и второго рода. Но более подробный рассказ о квантовых фазовых переходах не умещается в рамки учебного курса основ термодинамики.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какой процесс является «механизмом» достижения полного термодинамического равновесия в двухфазной однокомпонентной системе при уже достигнутых механическом и термическом равновесиях?

2. Какое очевидное утверждение о числе термодинамических степеней свободы приводит к формулировке правила фаз?

3. Объясните «на пальцах», почему бóльшая сложность химического состава (бóльшая многокомпонентность) системы приводит к возможности равновесного сосуществования бóльшего числа фаз.

4. Что представляет собой правило рычага в термодинамике?

5. Для чего используется метод зонной плавки?

6. Сформулируйте принцип Ле Шателье. Как он соотносится с правилом Ленца в электродинамике?

7. Какие характеристики разных фаз одного и того же вещества при равновесии фаз являются одинаковыми и какие различными, если известно, что нарушение равновесия приводит к фазовому переходу первого рода?

8. Какую точку на фазовой диаграмме химически чистого вещества называют тройной?

9. Какую точку на фазовой диаграмме химически чистого вещества называют критической?

10. Почему можно (и нужно) говорить о теории Ван-дер-Ваальса — Максвелла при теоретическом построении изотерм Эндрюса реального газа?

11. Почему возможны метастабильные состояния (задержка превращения) при фазовых переходах первого рода?

12. Что называют гомогенной нуклеацией в теории фазовых переходов первого рода?

13. Что называют гетерогенной нуклеацией в теории фазовых переходов первого рода?

14. Что можно назвать общей идеей теорий Ван-дер-Ваальса и Вейсса?

15. Какие характеристики разных фаз одного и того же вещества при равновесии фаз являются одинаковыми и какие различными, если известно, что нарушение равновесия приводит к фазовому переходу второго рода?

-
16. Приведите примеры конкретных физических величин, могущих выступать в роли параметра порядка в теории Ландау фазовых переходов второго рода.
 17. Заметили ли вы, что вопрос о возможной задержке фазовых переходов второго рода не обсуждался? Как вы думаете, почему?
 18. Назовите классические значения критических индексов.
 19. Какое физическое явление может быть названо «механизмом фазового превращения» и должно непременно учитываться в адекватной теории фазовых переходов?

7. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

В начале XX в. немецкий физикохимик В. Нернст, обобщая результаты экспериментов по изучению проблемы химического средства при низких температурах, сформулировал положение, известное как теорема Нернста, или третье начало термодинамики: *по мере приближения к абсолютному нулю температуры любого тела его энтропия стремится к нулю вне зависимости от значений каких-либо других параметров тела.*

Если использовать x для обозначения произвольного термодинамического параметра тела (не температуры), то содержание теоремы можно выразить двумя формулами:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, x) = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0.$$

Так как равновесный процесс при постоянной энтропии является процессом адиабатическим, то третье начало можно переформулировать и следующим образом: чем ближе температура изотермического процесса к абсолютному нулю, тем с большей точностью его можно считать адиабатическим процессом, или, в пределе, *нулевая изотерма совпадает с нулевой изоэнтропией.*

Последняя формулировка позволяет прийти к выводу о недостижимости абсолютного нуля температуры. Действительно, мы знаем два способа понижения температуры некоторого тела: приведение его в контакт с термостатом с низкой температурой и совершение телом работы в адиабатических условиях. Но готового термостата с нулевой температурой мы не имеем в наличии, а равновесный адиабатический процесс оставляет неизменной энтропию тела, т. е. при старте процесса из состояния с ненулевой энтропией он не может привести тело в состояние с нулевой энтропией, т. е. с нулевой температурой.

Нетрудно понять, что из третьего начала следует вывод о стремлении к нулю при стремлении к нулю температуры и теплоемкости тела, которую всегда можно представить формулой

$$C = T \cdot \frac{dS}{dT} = \frac{dS}{d \ln T}.$$

Действительно, при малых температурах элементарное изменение энтропии, вызванное элементарным изменением температуры dT , заведомо конечно, тогда как изменение логарифма температуры может быть сколь угодно большим: $d \ln T = \frac{dT}{T}$ стремится к бесконечности при стремящейся к нулю температуре.

Придавая параметру x смысл объема или давления и используя известные равенства

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

находим, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$$

и

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0.$$

Аналогичным образом для магнетика вместо последней формулы получаем

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = 0.$$

Значит, третье начало требует, в частности, чтобы полученный в результате теоретического расчета график зависимости спонтанной намагниченности от температуры в ближайшей окрестности точки ($T = 0$, $M_s = M_0$) был параллелен оси температуры (M_0 — намагниченность насыщения).

Второе начало термодинамики позволяет определить изменение энтропии в ходе процесса, оставляя открытым вопрос о ее абсолютном значении. Третье начало этот вопрос решает и позволяет написать для энтропии, например, следующие формулы:

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT,$$

$$S(T, p) = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT.$$

Как известно, в статистической физике энтропия некоторого состояния тела трактуется как логарифм статического веса этого состояния:

$$S = k \ln W.$$

Поэтому с точки зрения статистической физики поведение энтропии при понижении температуры объясняется стремлением к нулю вероятностей всех состояний движения механической модели макроскопического тела, кроме одного, вероятность которого стремится к единице. Это, конечно, так называемое основное состояние, с наименьшей энергией. Поэтому, строго говоря, нулевая энтропия при нулевой температуре будет только у тела, основное состояние которого является невырожденным. В общем случае энтропия основного состояния определяется логарифмом кратности вырождения этого состояния. Важно, что данное значение энтропии конечно и его всегда можно положить началом отчета энтропии возбужденных состояний.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Почему третье начало термодинамики можно сформулировать как утверждение о совпадении нулевых адиабаты и изотермы?
2. Обязательно ли энтропия макроскопического тела при стремлении его абсолютной температуры к нулю тоже стремится к нулю?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

Базаров И. П. Термодинамика : учебник / И. П. Базаров. — Москва : Высшая школа, 2010. — 384 с. — ISBN 978-5-8114-1003-3.

Квасников И. А. Термодинамика и статистическая физика : в 3 т. Т. 1. Теория равновесных систем. Термодинамика / И. А. Квасников. — Москва : Едиториал УРСС, 2002. — 240 с. — ISBN 5-354-00077-7.

Ландау Л. Д. Теоретическая физика : в 10 т. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. 5-е изд., стер. / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц ; под ред. Л. П. Питаевского. — Москва : Физматлит, 2010. — 616 с. — ISBN 978-5-9221-0054-0.

Щеголев И. Ф. Элементы статистической механики, термодинамики и кинетики. 2-е изд., испр. / И. Ф. Щеголев. — Долгопрудный : Интеллект, 2008. — 208 с. — ISBN 978-5-91559-006-8.

Пригожин И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Р. Пригожин, Д. Кондепуди ; пер. с англ. Ю. А. Данилова и В. В. Белого ; под ред. Е. П. Агеева. — Москва : Мир, 2002. — 461 с. — ISBN 5-03-003538-9.

Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика : [в 2 т.]. Т. 1. Гл. 8, 9, 10 / Р. Балеску ; пер. с англ. под ред. Д. Н. Зубарева и Ю. Л. Климонтовича. — Москва : Мир, 1978. — 405 с.

Дополнительная

Терлецкий Я. П. Статистическая физика / Я. П. Терлецкий. — Москва : Высшая школа, 1994. — 353 с. — ISBN 5-06-002319-2.

Румер С. В. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. 2-е изд., испр. и доп. / С. В. Румер, М. Ш. Рывкин. — Москва : Наука, 1977. — 552 с.

Кубо Р. Термодинамика : современный курс с задачами и решениями / Р. Кубо. — Москва : Мир, 1970. — 304 с.

Учебное издание

Кузнецов Александр Васильевич

ТЕРМОДИНАМИКА

Учебник

Заведующий редакцией	<i>М. А. Овечкина</i>
Редактор	<i>В. И. Попова</i>
Корректор	<i>В. И. Попова</i>
Рисунки	<i>Д. Ясинская</i>
Компьютерная верстка	<i>В. К. Матвеев</i>

Подписано в печать 10.05.2023 г. Формат 70 × 100 $\frac{1}{16}$.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 15,8.
Уч.-изд. л. 11,5. Тираж 40 экз. Заказ 58

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

