

Введение.

На этой лекции мы рассмотрим термодинамический метод описания систем большого числа частиц, который дополняет изученный на предыдущих двух лекциях статистический метод. Но начнем с повторения основных понятий школьного курса молекулярной физики.

Количество вещества, молярная масса, масса молекулы.

Для измерения большого количества частиц в молекулярной физике используется специальная физическая величина – количество вещества, единицей измерения которой является 1 моль. Один моль – очень крупная «мерка», ей удобно пользоваться для характеристики систем, содержащих огромное количество структурных единиц, молекул. Эта «мерка» содержит примерно $6,0221367 \cdot 10^{23}$ штук частиц. Число, равное количеству частиц в 1 моле, называется числом Авогадро, то есть $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Вообще говоря, в молях можно измерять все, что можно поштучно пересчитать, даже, например, число студентов в аудитории и т. д. Количество вещества ν (количество молей) находится по очевидной формуле $\nu = \frac{N}{N_A}$, где N – число частиц в

системе. Масса частиц, взятых в количестве 1 моля, называется молярной массой M (единица измерения $[M] = 1$ кг/моль). Умножив числитель и знаменатель предыдущей формулы на массу частицы m_0 (например, на массу молекулы), получим $\nu = \frac{m_0 N}{m_0 N_A} = \frac{m}{M}$, где m – очевидно, масса всех частиц системы

(масса газа), а $M = m_0 N_A$ – молярная масса (масса одного моля). Последняя формула обычно используется для нахождения массы молекулы, так как молярная масса может быть определена с помощью таблицы Д. И. Менделеева по формуле $M = M_r \cdot 10^{-3}$, где M_r – относительная молекулярная масса (единица измерения $[M_r] = 1$ а.е.м.) находится в соответствии с химической форму-

лой вещества. Например, относительная молекулярная масса воды $M_r(H_2O) = 2A_r(H) + A_r(O) = 2 \cdot 1 + 16 = 18$ (а.е.м.), где A_r – относительная атомная масса химического элемента (берется из таблицы Менделеева). Массу молекулы можно также найти и другим способом, переводя атомную единицу массы в килограммы, то есть $m_0 = M_r \cdot 1,6605402 \cdot 10^{-27}$ (кг).

Концентрация частиц (молекул) есть отношение числа частиц к объему, в котором они находятся, то есть $n = \frac{N}{V}$. Эта формула справедлива только при равномерном распределении молекул по всему объему. В случае неравномерного распределения концентрация в окрестности данной точки есть $n = \frac{dN}{dV}$.

Давление газа, находящегося в сосуде, на стенки сосуда есть результат ударов о стенки сосуда движущихся молекул газа, усредненный по времени $p = \frac{\langle F_{\perp} \rangle}{S}$.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов связывает термодинамический (макро) параметр со средним значением квадрата скорости (микропараметр): $p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v^2 \rangle$. Вывод этой формулы есть в каждом школьном учебнике по физике. С учетом определения кинетической энергии уравнение можно переписать $p = \frac{2}{3} n \langle W_k \rangle$.

Уравнение состояния идеального газа. По определению, температура есть мера средней кинетической энергии поступательного движения молекул, то есть $\langle W_k \rangle = \frac{3}{2} kT$. Подставляя это выражение в основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов, получим $p = \frac{2}{3} n \frac{3}{2} kT = nkT$, или $p = nkT$, которое является уравнением состояния идеального газа, так как связы-

ваит между собой три термодинамических параметра. Чтобы объем явно входил в уравнение, подставим сюда концентрацию и выразим число молекул через количество вещества и число Авогадро. После элементарных преобразований

$$p = \frac{N}{V} kT = \frac{\nu N_A}{V} kT = \frac{m}{M} \frac{R}{V} T, \quad \text{где } R = N_A k = 8,3145107 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

называется *молярной газовой постоянной*, получим уравнение Менделеева–Клапейрона $pV = \frac{m}{M} RT$, которое, по сути, также является уравнением состояния идеального газа.

Из уравнения Менделеева–Клапейрона вытекают так называемые *газовые законы*.

Закон Авогадро: один моль любого газа при нормальных условиях (давление $p = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, температура $t = 0^\circ\text{C}$ или $T = 273 \text{ К}$) занимает объем $22,4 \text{ л}$. Действительно,

$$V|_{V=1, \text{ моль}} = \frac{m}{M} \frac{RT}{p} = 0,0224141 \text{ м}^3 \approx 22,4 \text{ л}.$$

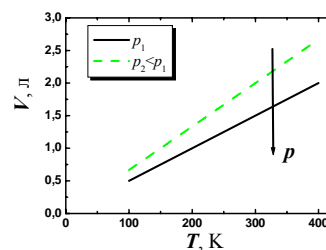
Закон Бойля–Мариотта. В течение обратимого процесса, происходящего в газе при постоянной массе газа и постоянной температуре ($m = \text{const}, T = \text{const}$), произведение давления на объем остается постоянным, то есть $pV = \text{const}$. Это означает,

что для любых двух состояний газа $p_1 V_1 = p_2 V_2$. График этого процесса в $p - V$ координатах, представляющий собой гиперболу ($p = \frac{\text{const}}{V}$), показан на рисунке, а константа легко угадывается из уравнения Менделеева–Клапейрона. Процесс, происходящий при постоянной температуре,

называется *изотермическим*, а соответствующая ему кривая – *изотермой*.

Закон Гей-Люссака. В течение обратимого процесса, происходящего в газе при постоянной массе газа и постоянном давлении ($m = \text{const}, p = \text{const}$), отношение объема к температуре

остается постоянным, то есть $\frac{V}{T} = \text{const}$. Это означает, что для любых двух состояний газа $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$.

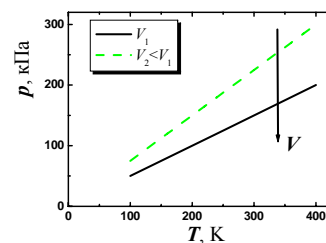


любоых двух состояний газа $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$.

График этого процесса в $V - T$ координатах, представляющий собой отрезок прямой, проходящей через начало координат ($V = \text{const} T$), показан на рисунке, а константа легко угадывается из уравнения Менделеева–Клапейрона. Процесс, происходящий при постоянном давлении, называется *изобарным*, а соответствующая ему кривая – *изобарой*.

Закон Шарля. В течение обратимого процесса, происходящего в газе при постоянной массе газа и постоянном объеме ($m = \text{const}, V = \text{const}$), отношение давления к температуре

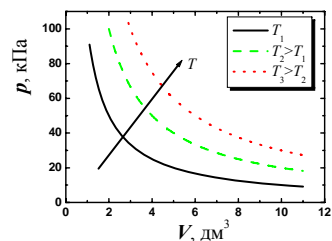
остается постоянным, то есть $\frac{p}{T} = \text{const}$. Это означает, что для любых двух состояний газа $\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$.



любоых двух состояний газа $\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$.

График этого процесса в $p - T$ координатах, представляющий собой отрезок прямой, проходящей через начало координат ($p = \text{const} T$), показан на рисунке, а константа легко угадывается из уравнения Менделеева–Клапейрона. Процесс, происходящий при постоянном объеме, называется *изохорным*, а соответствующая ему кривая – *изохорой*.

Закон Дальтона о парциальных давлениях смеси газов. Пусть в сосуде находится идеальный газ. Молекулы газа, сталкиваясь со стенками сосуда, производят давление на них. Теперь в этот же сосуд добавим газ другого сорта, газ, состоящий из других частиц. Поскольку идеальный газ это достаточно разре-



женный газ, то молекулы второго газа никак не повлияют на столкновение молекул первого газа со стенками сосуда, то есть давление молекул первого газа на стенки сосуда не изменится после добавления второго газа. *Давление молекул одной компоненты в смеси газов на стенки сосуда называется парциальным давлением* (от англ. *part* – часть): оно равно давлению, которое оказывал бы этот газ, если бы находился в сосуде один. Очевидно, что общее давление смеси газов больше, чем парциальные давления каждой компоненты, и равно сумме парциальных давлений $p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$. Этот закон носит имя Дальтона.

В школе этот материал изучался в течение 1 четверти 10-го класса, так что более подробно его можно прочесть в школьном учебнике «Физика-10».

1. Первый закон термодинамики.

Внутренняя энергия тела есть суммарная энергия его молекул. Поскольку молекулы идеального газа не обладают потенциальной энергией взаимодействия между собой (по определению идеального газа), то *внутренняя энергия идеального одноатомного газа, молекулы которого имеют три степени свободы, равна суммарной кинетической энергии поступательного движения молекул газа*

$$W_{\text{вн}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_0 v_i^2}{2} = \frac{N}{N} \sum_{i=1}^N \frac{m_0 v_i^2}{2} = N \frac{m_0}{2} \frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N} = N \frac{m_0}{2} \langle v^2 \rangle =$$

$= N \langle W_k \rangle = N \frac{3}{2} kT = \nu N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \frac{m}{M} RT$, где $\nu = \frac{m}{M}$ – количество вещества, m – масса газа, M – молярная масса, $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро, $R = N_A k$ – газовая постоянная.

Число «i» степеней свободы молекулы равно числу независимых координат, которые необходимо задать, чтобы однозначно описать состояние молекулы. Для одноатомной молекулы (инертные газы) необходимо задать лишь три декартовы ко-

ординаты, то есть $i = 3$. Именно эта «*тройка*» стоит в формуле внутренней энергии. Для двухатомной молекулы (водород H_2 , кислород O_2 , азот N_2), которую можно зрительно представить в виде «гантельки», необходимо задать три поступательные (декартовы) координаты и две угловые координаты, характеризующие положение «гантельки» по отношению к двум осям, относительно которых вращение «заметно» (нет вращения относительно оси, совпадающей с осью «гантельки»), то есть $i = 5$. Для трех- (и более) -атомных молекул нужно учитывать три поступательные и три вращательные степени свободы, то есть $i = 6$. Для многоатомных молекул при высоких температурах могут возбуждаться так называемые колебательные (деформационные) степени свободы, так что число степеней свободы может быть и больше, чем 6. Более детально этот вопрос будет рассмотрен ниже.

Итак, в более общей форме формулу для расчета внутренней энергии можно записать в виде $W_{\text{вн}} = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT$.

Физические величины, характеризующие состояние термодинамической системы (газа) и являющиеся функциями термодинамических параметров, являются функциями состояния и называются термодинамическими функциями.

Внутренняя энергия это *термодинамическая функция* одного *термодинамического параметра* – температуры. Существуют и другие термодинамические функции. Небольшое приращение внутренней энергии определяется только приращением температуры $dW_{\text{вн}} = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R dT$, являясь так называемым *полным дифференциалом термодинамической функции* – внутренней энергии.

Количество теплоты это энергия, которая передается от одного тела к другому при их контакте или другими способами, например, излучением (но не конвекцией).

Количество теплоты *не является* термодинамической функцией, не является характеристикой газа, тела. В отличие от

внутренней энергии, количество теплоты определяется *процессом*, происходящим с газом, с термодинамической системой, а не состоянием системы, и в этом смысле принципиально отличается от внутренней энергии и является аналогом работы. Чтобы обратить внимание на эту особенность теплоты, ее небольшую порцию принято обозначать δQ (не приращение, как мы сказали бы о внутренней энергии, а именно небольшую порцию теплоты!). Единицей измерения количества теплоты является 1 Джоуль. внесистемная единица измерения 1 ккал = 4186,8 Дж это количество теплоты, которое необходимо передать 1 кг воды для его нагревания на 1 К, то есть численно 1 ккал равна *удельной теплоемкости воды*.

Работа газа. Рассмотрим сосуд, закрытый подвижным поршнем. Найдем работу, которую совершит газ при перемещении поршня. Очевидно, что *газ будет совершать работу только при изменении объема* (из механики известно, что работа совершается только при перемещении точки приложения сил). По определению, элементарная работа равна $\delta A = \vec{F}d\vec{s} = F_x dx$, если ось Ox выбрать вдоль направления возможного движения поршня, а F_x – проекция на эту ось действующей на поршень со стороны газа силы. По определению, давление газа есть $p = \frac{F_{\perp}}{S}$, где S – площадь поверхности, на которую действует сила. Тогда можно записать $\delta A = F_{\perp} dx = pS dx = pdV$, где dV – изменение объема газа под поршнем при малом его перемещении. Обратите внимание, что для обозначения *элементарной работы* (малого количества работы) используется обозначение δA (такое же, как и для обозначения элементарного количества теплоты), а не dA , поскольку не существует изменения работы, приращения работы.

Итак, *элементарная работа газа совершается при изменении объема и равна произведению давления на приращение объема газа, то есть $\delta A = pdV$* . При значительном изменении объема газа *работа газа* может быть вычислена по формуле

$$A = \int \delta A = \int_{V_1}^{V_2} pdV. \text{ Значение этого интеграла определяется видом}$$

зависимости давления от объема $p(V)$, то есть зависит от процесса, в котором участвует газ при расширении. (Напомним, что наглядно работу газа можно увидеть как *площадь под графиком функции $p(V)$ в p - V координатах в соответствии с геометрическим смыслом интеграла.*)

Работа газа в изохорном процессе равна нулю. Действительно, поскольку в изохорном процессе объем газа остается неизменным, а газ совершает работу только тогда, когда расширяется, то в изохорном процессе работа не совершается.

Работа газа в изобарном процессе хорошо известна из школьного курса физики. Разумеется, что ее можно получить из определения работы $\delta A = pdV$ и $A = \int_1^2 pdV = p(V_2 - V_1)$, так как $p = const$.

Работа газа в изотермическом процессе численно равна площади под графиком изотермы (гиперболы), то есть $\delta A = pdV$, $A = \int_1^2 pdV = \frac{m}{M} RT \int_1^2 \frac{1}{V} dV = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$, так как из уравнения Менделеева–Клапейрона $p = \frac{m}{M} RT \frac{1}{V}$.

В заключение заметим, что *работа газа* может быть как положительной (если газ расширяется), так и отрицательной (если газ сжимается). Иногда говорят о *работе над газом A'* . Обратившись к определению работы в механике можно догадаться, что *работа над газом* внешних сил и *работа газа* связаны простым соотношением $A' = -A$.

Первое начало термодинамики, представляющий собой закон сохранения энергии, примененный к тепловым процессам, можно записать в очевидной форме $\delta Q = dW_{\text{вн}} + \delta A$, то есть *количество теплоты, переданное системе, идет на увеличение ее*

(системы) внутренней энергии и на совершение системой работы. Заметим, что каждая из входящих в закон величин может быть отрицательной. Смысл отрицательных значений этих величин уже обсуждался выше.

Установление этого закона произошло в середине 19 века и связано с именами Майера (работа 1840 года), Джоуля и Гельмгольца (работа 1847 года).

Первый закон термодинамики как закон сохранения энергии, не может определить направление протекания процессов (то же и в механике: закон сохранения энергии, например, не обязывает тело падать вниз в поле тяготения Земли). За направление протекания процессов в термодинамике отвечает другой закон – так называемый *второй закон* (или второе начало) *термодинамики*.

2. Теплоемкость.

Теплоемкостью тела (газа) называется количество теплоты, которое необходимо подвести к нему (или отнять от него) для его нагревания (охлаждения) на 1 К. Если теплоемкость не зависит от температуры, то $C = \frac{Q}{\Delta T}$; в более общем случае

$C = \frac{\delta Q}{dT}$. Очевидно, что определенная таким образом теплоем-

кость зависит от массы тела (газа): чем больше тело, тем больше требуется теплоты для его нагревания. Чтобы характеризовать тепловые свойства вещества, используют понятия *удельной теплоемкости* и *молярной теплоемкости*.

Удельной теплоемкостью называется теплоемкость единицы массы вещества, *удельная теплоемкость численно равна количеству теплоты δQ , которое требуется для изменения температуры 1 кг вещества на величину dT , то есть*

$$c = c_{\text{уд}} = c_m = \frac{C}{m} = \frac{\delta Q}{m dT}.$$

Молярной теплоемкостью называется теплоемкость единицы количества вещества, *молярная теплоемкость числен-*

но равна разности теплоты δQ , которое требуется для изменения температуры 1 моля вещества на величину dT , то есть

$$c_v = \frac{C}{\nu} = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{M}{m} \frac{\delta Q}{dT} = M \frac{\delta Q}{dT}$$

с учетом известного со школы выражения для количества вещества $\nu = \frac{m}{M}$.

Часто при записи теплоемкости индексы опускают и различают их по единицам измерения: теплоемкости $[C] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$, удельной

теплоемкости $[c_m] = \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ и молярной теплоемкости

$$[c_v] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

В отличие от твердых тел (теплоемкость твердых будет рассмотрена позже), расширением которых можно пренебречь, теплоемкость газов зависит от *процесса*, в котором газ получает теплоту. Поэтому для газов различают **теплоемкость при постоянном объеме C_V** и **теплоемкость при постоянном давлении C_p** . Эти понятия применимы для каждой из рассмотренных выше «разновидностей» теплоемкости.

Вычислим теплоемкость идеального газа при *постоянном объеме* (постоянную величину здесь и ниже будем обозначать нижним индексом) $C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{dW_{\text{вн}} + \delta A}{dT} \right)_V = \frac{dW_{\text{вн}}}{dT} = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R$,

так как при постоянном объеме газ не совершает работу $\delta A = (pdV)_V = 0$. Здесь также учтено выражение для внутренней энергии идеального газа, полученное в первом параграфе.

Теплоемкость газа при постоянном давлении равна

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dW_{\text{вн}} + \delta A}{dT} \right)_p =$$

$$= \frac{dW_{\text{вн}}}{dT} + \frac{\delta A}{dT} = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R + \left(\frac{pdV}{dT} \right)_p = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R + \frac{m}{M} R = \frac{i+2}{2} \frac{m}{M} R \quad \text{с}$$

учетом уравнения Менделеева–Клапейрона. Тогда отношение теплоемкостей газа при постоянном объеме и постоянном давлении (ниже мы увидим, что эта величина является показателем адиабаты) равно $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$. В таблице приведены значения

показателя адиабаты для инертных (одноатомных) газов, для двухатомных газов и для трех- и многоатомных газов. Из таблицы видно, что экспериментальные значения показателя адиабаты хорошо согласуются с теорией, учитывающей степени свободы молекулы газа.

газ	γ	газ	γ	газ	γ
He	1,66	H ₂	1,410	H ₂ O(пар)	1,32
Ne	1,64	HCl	1,400	CO ₂	1,30
Ar	1,67	N ₂	1,404	C ₂ H ₄ (этилен)	1,25
Kr	1,68	CO	1,404	CH ₄ (метан)	1,31
Xe	1,67	O ₂	1,401	NH ₃ (аммиак)	1,31

Для молярных теплоемкостей можно записать $C_{vV} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{i}{2} R$ и $C_{vp} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \frac{i+2}{2} R$. Отсюда их разность, очевидно, будет равна $C_{vp} - C_{vV} = R$. Эта формула называется *уравнением Майера* и отражает физический смысл газовой постоянной: *газовая постоянная равна разности молярных теплоемкостей идеального газа при постоянном давлении и постоянном объеме*.

3. Адиабатный процесс.

Адиабатным называется процесс, происходящий в системе без теплообмена с окружающей средой.

Уравнение Пуассона. Получим уравнение такого процесса как зависимость давления газа от объема $p = f(V)$. Для упро-

щения запишем возьмем газ в количестве одного моля, тогда уравнение Менделеева–Клапейрона примет вид $pV = RT$. Продифференцируем его обе части по температуре $\frac{d(pV)}{dT} = p \frac{dV}{dT} + V \frac{dp}{dT} = R$ и получим $pdV + Vdp = RdT$. С дру-

гой стороны первый закон термодинамики для адиабатного процесса $\delta Q = dW_{\text{вн}} + \delta A = 0$, так как нет теплопередачи по определению рассматриваемого процесса, или $C_v dT + pdV = 0$. Отсюда $dT = \frac{-pdV}{C_v}$. Подставляя эту формулу в выражение, полученное

из уравнения Менделеева–Клапейрона, имеем $pdV + Vdp = R \frac{-pdV}{C_v}$. Или $pdV + R \frac{pdV}{C_v} + Vdp = 0$. Вынесем в

правой части за скобку pdV , получим $pdV \left(1 + \frac{R}{C_v} \right) + Vdp = 0$.

Выражение в скобках равно $\left(1 + \frac{R}{C_v} \right) = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma$ в соот-

ветствии с формулой Майера. В результате получилось дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными $\gamma pdV = -Vdp$, интегрирование которого $\gamma \int \frac{dV}{V} = - \int \frac{dp}{p} + const$

приводит к формуле $\gamma \ln V + \ln p = const$. Потенцируя, окончательно получаем уравнение адиабатного процесса $pV^\gamma = const$, которое называется уравнением Пуассона. Используя уравнение Менделеева–Клапейрона, его можно переписать для других пар термодинамических координат $TV^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = const$ и $Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = const$ (сделать самостоятельно!).

Работа газа в адиабатном процессе численно равна площади под графиком адиабаты в координатах (p, V) и определяет-

ся по формуле $A = \int_1^2 p dV$, где зависимость давления от объема

определяется уравнением Пуассона $pV^\gamma = const$. Тогда

$$A = \int_1^2 p dV = const \int_1^2 \frac{1}{V^\gamma} dV = const \frac{1}{1-\gamma} V^{1-\gamma} \Big|_1^2 = \\ = \frac{1}{\gamma-1} \left(\frac{const}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{const}{V_2^{\gamma-1}} \right) = \left\{ \text{умножим уравнение Менделеева-}$$

Клапейрона на $V^{\gamma-1}$ слева и справа: $pV \cdot V^{\gamma-1} = \frac{m}{M} RT \cdot V^{\gamma-1}$ или

$$pV^\gamma = \frac{m}{M} RT V^{\gamma-1} = const = p_1 V_1^\gamma = \frac{m}{M} RT_1 V_1^{\gamma-1} = p_2 V_2^\gamma = \frac{m}{M} RT_2 V_2^{\gamma-1}$$

согласно уравнению Пуассона; заменяя константу на равные ей выражения, получим}

$$= \frac{1}{\gamma-1} \left(\frac{m}{M} \frac{RT_1 V_1^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{m}{M} \frac{RT_2 V_2^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} \right) = \frac{1}{\gamma-1} \frac{m}{M} R (T_1 - T_2) =$$

{преобразуем дробь $\frac{1}{\gamma-1} = \frac{1}{\frac{C_{vp}}{C_{vV}} - 1} = \frac{C_{vV}}{C_{vp} - C_{vV}} = \frac{C_{vV}}{R}$, где учтено

уравнение Майера $C_{vp} - C_{vV} = R$, и окончательно полу-

чим} $= \frac{m}{M} C_{vV} (T_1 - T_2)$. Полученная формула совершенно понят-

на, если вспомнить первый закон термодинамики и определение адиабатного процесса. Из формулы видно, что работа совершается только за счет убыли внутренней энергии.

4. Второй закон термодинамики.

Энтропия. Рассмотрим газ под поршнем и проведем с ним два различных процесса. Пусть сначала газ находится в цилиндре *теплопроводящими* стенками, которые имеют надежный тепловой контакт с термостатом. При медленном проведении про-

цесса в газе он будет успевать обмениваться энергией с термостатом, что обеспечит *изотермический* процесс. Пусть сначала температура термостата T_1 . проведя процесс сжатия и расширения газа при этой температуре, получим изотерму T_1 . Увеличив температуру термостата и вновь проведя процесс сжатия и расширения, получим изотерму T_2 . Прделав то же самое еще раз, получим очередную изотерму T_3 . Этот процесс можно продолжить ... В результате получится сетка *непересекающихся* кривых (изотерм), каждая из которых характеризуется своей температурой и, соответственно, своей функцией состояния: внутренней энергией.

Изменим условия эксперимента и сделаем стенки цилиндра *теплоизолирующими*. Очевидно, что процесс сжатия и расширения газа теперь будет *адиабатным*. Чтобы получить семейство кривых, необходимо на время разрушать теплоизолирующую оболочку цилиндра, нагревать газ, передавая ему теплоту, а затем вновь восстанавливать непроницаемость стенок для теплоты и проводить процесс сжатия и расширения газа. В результате получится сетка *непересекающихся* кривых (адиабат), каждой из которых, очевидно (по аналогии с первой частью эксперимента), *соответствует определенное значение какой-то пока неизвестной нам функции состояния* S , которая называется *энтропией*.

Рассмотренный эксперимент уже позволяет описать некоторые свойства энтропии. Во-первых, *энтропия не меняется в адиабатном процессе, то есть остается постоянной, если система не обменивается теплотой с окружением* (напомним, что мы рассматривали идеализированные медленные процессы, в каждой точке которых газ находился в равновесном состоянии). Во-вторых, *энтропия изменяется тогда, когда система обменивается теплотой с окружающей средой*.

Чтобы установить вид этой функции состояния, воспользуемся первым законом термодинамики, разделив обе его части на температуру $\frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$. Подставляя сюда $\frac{p}{T} = \frac{m}{M} \frac{R}{V}$, полученное из уравнения Менделеева–Клапейрона, и замечая,

что по правилам дифференцирования $\frac{dT}{T} = d \ln T$ и $\frac{dV}{V} = d \ln V$,

приходим к выражению $\frac{\delta Q}{T} = d \left(C_V \ln T + \frac{m}{M} R \ln V \right)$, внося кон-

станты под знак дифференциала. Поскольку правая часть этого равенства оказалась полным дифференциалом, то и левая часть также является полным дифференциалом: полным дифференциалом некоторой термодинамической функции рассматриваемой системы. Легко видеть, что эта функция не меняется, если нет передачи теплоты, и изменяется при теплообмене с окружением. Эта неизвестная функция и есть энтропия, полный дифференциал которой равен $dS = \frac{\delta Q}{T}$. Очевидно, что выражение

$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{1}{T} \delta Q$ определяет изменение энтропии при

переходе системы из состояния 1 в состояние 2. Из формулы видно, что *изменение энтропии зависит* не только от количества переданной теплоты, но и от *температуры системы, при которой она получает теплоту*. В заключение заметим, что по записанной формуле можно вычислить лишь *изменение* энтропии, а не *значение* энтропии для данного состояния системы. Говорят, что в термодинамике энтропия определена с точностью до аддитивной постоянной (такая же ситуация наблюдается для потенциальной энергии в механике, где начало отсчета потенциальной энергии можно выбрать произвольно). Другими словами, термодинамика не позволяет установить начало отсчета энтропии.

Формула Больцмана, физический и статистический смысл энтропии. Для простоты рассмотрим расширение газа в изотермическом процессе. Тогда полученный выше промежу-

точный результат $\frac{\delta Q}{T} = d \left(C_V \ln T + \frac{m}{M} R \ln V \right)$ можно переписать

в виде $dS = R d \ln V$, если к тому же взять 1 моль вещества. Ин-

тегрируя, получим $S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}$. Но в начале прошлой лекции

мы говорили, что статистическую систему можно не только макропараметрами, но и микропараметрами. Действительно, число Авогадро частиц N_A рассматриваемой системы (а их именно столько в 1 моле) будет в первом состоянии распределе-

но по $N_1 = \frac{V_1}{d^3}$ ячейкам, а во втором состоянии – по $N_2 = \frac{V_2}{d^3}$ ячейкам, где d – диаметр молекулы. Количество микросостояний, которым может быть реализовано как состояние 1, так и состояние 2, то есть статистический вес каждого из этих состояний, можно вычислить по хорошо известным формулам

$G_1 = \frac{N_1!}{(N_1 - N_A)!}$ и $G_2 = \frac{N_2!}{(N_2 - N_A)!}$. Используя формулу Стирлинга,

для их отношения $\frac{G_2}{G_1} = \frac{N_2!(N_1 - N_A)!}{N_1!(N_2 - N_A)!}$ получим

$\frac{G_2}{G_1} \approx \frac{(N_2/e)^{N_2} [(N_1 - N_A)/e]^{(N_1 - N_A)}}{(N_1/e)^{N_1} [(N_2 - N_A)/e]^{(N_2 - N_A)}} \approx \left(\frac{N_2}{N_1} \right)^{N_A} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{N_A}$. Здесь уч-

тено, что число ячеек много больше числа частиц, что позволило в основаниях степеней пренебречь числом Авогадро по сравнению с числом ячеек. Логарифмируя левую и правую стороны этого равенства, получим $\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{N_A} \ln \frac{G_2}{G_1}$. Тогда полученную в

начале этого пункта формулу можно продолжить $S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{R}{N_A} \ln \frac{G_2}{G_1} = k \ln G_2 - k \ln G_1$, где $k = \frac{R}{N_A}$ есть уже

знакомая постоянная Больцмана. Глядя на полученную формулу, можно заключить, что $S = k \ln G$, то есть *энтропия системы пропорциональна логарифму числа микросостояний, которыми реализуется данное макросостояние системы*. В этом заключается *физический смысл энтропии*, а формула $S = k \ln G$ называется *формулой Больцмана* и является, пожалуй, наиболее важ-

ным результатом научного труда выдающегося австрийского ученого. Несмотря на то, что был рассмотрен частный случай, и на множество приближений, сделанных при получении этой формулы, формула Больцмана является точной и носит всеобщий характер.

В чем смысл этой формулы? Число неразличимых N частиц можно разместить по N ячейкам *единственным* способом. Это случай *абсолютно упорядоченной* системы. Статистический вес такого состояния $G = 1$, а энтропия $S = 0$. С увеличением числа доступных системе ячеек, система будет становиться все более хаотичной, статистический вес будет возрастать вместе с энтропией. Таким образом, *энтропия является мерой беспорядка в статистической системе!* В этом заключается *статистический смысл энтропии*.

Расчет энтропии (пример будет рассмотрен на практике).

Необратимые процессы. Все, что обсуждалось выше, рассматривалось в предположении, что система находится в *равновесном состоянии*, то есть в состоянии, в котором без внешних воздействий система может находиться сколь угодно долго. Если же обсуждался процесс, в котором участвует термодинамическая система, то всякий раз явно или неявно предполагалось, что это очень медленный процесс, настолько медленный, что в каждой точке, в каждом состоянии этого процесса система успевала прийти в равновесное состояние. Так, если поршень, под которым в цилиндре находится газ, очень быстро опустить вниз, то концентрация молекул непосредственно под поршнем возрастет и возрастет и давление в тонком слое газа под поршнем, в то время как давление остального газа не успеет измениться. Если же процесс движения поршня производить медленно, то давление по всему объему газа в цилиндре будет успевать выравниваться. Такие медленные идеализированные модельные процессы называются обратимыми. Суть в том, что если процесс провести в обратном направлении, все термодинамические параметры системы в каждой точке процесса будут такими же, как и при прямом направлении процесса.

Но существуют и процессы другого вида. Например, длинный стержень можно нагреть с одной стороны. Через какое-то время температура всего стержня выровняется. Однако никаким образом не удастся провести этот процесс в обратном направлении. Да, можно снова нагреть тот же конец стержня, но нельзя сделать так, чтобы один из концов стержня, имеющий такую же температуру, как и другой, стал нагреваться, а другой конец стал остывать! Такого типа процессы называются необратимыми. Примеров необратимых процессов очень много: это и остывание горячей чашки кофе на столе, и разрушение зданий с течением времени, и старение человека. Обратите внимание, что такие необратимые процессы самопроизвольно идут всегда в одном направлении и никогда не идут в обратном! А почему?

Уже из сказанного в этом пункте можно увидеть, что *необратимый процесс всегда происходит тогда, когда система не находится в равновесном состоянии, и всегда идет в направлении установления равновесия в термодинамической системе*.

Заметим, что абсолютно обратимых процессов в природе не бывает. Так при движении поршня из-за трения о стенки сосуда часть энергии перейдет в тепло, а этот процесс уже не является обратимым, так как самопроизвольно тепло никогда не перейдет обратно в механическую энергию!

Второе начало термодинамики. На прошлой лекции мы говорили, что каждое макросостояние системы реализуется огромным числом равновероятных микросостояний, однако различным макросостояниям отвечает разное число микросостояний. Мы видели, что система стремится занять то макросостояние, которому соответствует большее число микросостояний, то есть статистический вес или термодинамическая вероятность которого больше. Согласно формуле Больцмана $S = k \ln G$ *энтропия системы пропорциональна логарифму термодинамической вероятности, то есть логарифму числа микросостояний, которыми реализуется данное макросостояние системы*. Следовательно, система, стремясь занять состояние с наибольшей термодинамической вероятностью, стремится занять состояние с наибольшей энтропией. В этом и есть суть второго начала тер-

модинамики: *изолированная система, предоставленная самой себе, движется в направлении равновесного состояния, в направлении наибольшего значения энтропии, то есть энтропия не уменьшается в предоставленной самой себе изолированной системе* (в равновесном состоянии энтропия не изменяется: достигнув максимума при установлении равновесия, далее она остается неизменной).

Наряду со сформулированным выше вторым началом термодинамики, отражающим суть этого закона, исторически известны и другие формулировки: Уильяма Томсона, за научные заслуги удостоенного титула барона Кельвина, и Рудольфа Клаузиуса.

Формулировка Томсона: невозможен циклический процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу; часть тепла обязательно должна быть передана холодильнику.

Формулировка Клаузиуса: невозможен циклический процесс, единственным результатом которого была бы передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

4. Третий закон термодинамики.

Третье начало термодинамики, называемое также *теоремой Нернста*, устанавливает начало отсчета энтропии. Оно гласит: *энтропия любой термодинамической системы стремится к нулю при стремлении к нулю абсолютной температуры системы*, то есть $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$.

Обсуждая в предыдущем параграфе *формулу Больцмана*, мы говорили, что *энтропия системы становится равной нулю для однозначно упорядоченной системы*. Из теоремы Нернста следует, что именно к абсолютной упорядоченности стремится термодинамическая система при стремлении ее температуры к абсолютному нулю. Это означает, что *частицами системы будут заняты все доступные системе состояния*. На прошлой лекции мы говорили, что такое состояние системы называется вырожденным. Следовательно, именно наличие внутренней

энергии, температуры увеличивает число доступных системе состояний как в подпространстве импульсов, так и в подпространстве координат фазового пространства.

Напомним, что к вырожденному состоянию нельзя применить классические статистики, и что такое состояние описывается квантовыми статистиками. Действительно, при стремлении температуры к абсолютному нулю тепловое движение молекул прекращается, однако из квантовой физики мы знаем, что остаются так называемые нулевые колебания, энергия частиц становится минимальной, но не нулевой, и меньше уже быть не может. Одним словом, при изучении вещества, находящегося при сверхнизких температурах, вместо классической физики необходимо пользоваться законами квантовой физики.

Неравенство Клаузиуса (прочсть самостоятельно).

Литература.

1. Матвеев А. Н. Молекулярная физика, М., Высш. шк., 1987
2. Трофимова. Курс физики
3. Савельев. Курс физики, т.1