

536  
К 59  
МИФИ

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Л. С. Кокорев В. П. Соколов



ФАКУЛЬТЕТ  
ТЕХНИЧЕСКОЙ  
ФИЗИКИ

**КРАТКОЕ РУКОВОДСТВО  
ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ**

Часть I

**РАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

Москва 1991

536  
к59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО НАРОДНОМУ ОБРАЗОВАНИЮ  
МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

---

Л.С. Кокорев В.П. Соколев

КРАТКОЕ РУКОВОДСТВО  
ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ

Часть I

РАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Утверждено  
редсоветом института  
в качестве учебного пособия



Москва 1991

Кокорев Л.С., Соболев В.П. Краткое руководство по термодинамике. Ч. I. Равновесная термодинамика. М.: МИФИ, 1991. - 32 с.

В сжатой форме приводится описание исходных понятий, основных законов и уравнений классической равновесной термодинамики в объеме, необходимом для самостоятельного решения задач.

Пособие предназначено для самостоятельной работы студентов, изучающих данный курс и связанные с ним специальные дисциплины, и может использоваться как вспомогательный материал по другим курсам, включающим разделы по термодинамике или использующим законы термодинамики.

---

С

Московский  
инженерно-физический  
институт, 1991

## Глава I. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

### I.1. Термодинамические системы

В термодинамике реальному объекту исследования сопоставляется эквивалентная ему модель, которая называется термодинамической системой (ТС). Если объектом является некоторое вещество, то количество образующих его частиц (молекул, атомов, ионов, электронов, фотонов) должно быть достаточно большим, чтобы к их совокупности можно было применять законы статистики.

На макроуровне ТС может представлять собой совокупность материальных тел и полей, находящихся в механическом и тепловом равновесии и обменивающихся между собой веществом и энергией. Молекулярная структура тел при этом не рассматривается.

В технических приложениях в качестве ТС рассматриваются энергетические установки, в которых осуществляются процессы преобразования внутренней энергии или теплоты в полезную работу, а также обратные процессы (примерами могут служить тепловые двигатели и холодильные установки).

Перечисленные уровни описания ТС составляют предмет исследования классической термодинамики, основные законы которой были установлены в XIX веке. В стадии становления находится неравновесная термодинамика, имеющая целью исследование различных ТС вдали от состояния термодинамического равновесия. Такие системы обнаруживают новые свойства, наиболее существенным из которых является способность к самоорганизации и обмену информацией.

Каждая конкретная ТС всегда является частью, подсистемой более полной системы. По отношению к выделенной подсистеме остальная часть более полной системы выполняет роль окружающей среды (ОС). Часто окружающей среде приписывают свойство термостата, который поддерживает постоянными некоторые из внешних по отношению к рассматриваемой подсистеме условий (температуру, давление, химический потенциал, напряженность внешних полей и т.п.).

Различные ТС обычно отделяются друг от друга оболочками или поверхностями раздела (ПР), которые в общем случае являются

самостоятельными ТС с особыми свойствами: способностью пропускать или не пропускать через себя вещество, импульс, энергию, информацию, быть жесткой или деформируемой, обладать собственной поверхностной энергией.

Во многих случаях ПР выполняет роль воображаемой поверхности, выделяющей некоторый объем вещества или пространства. Некоторые ТС вообще могут не иметь определенной ПР (например, подсистема электронного газа в неравновесной плазме, имеющая собственную электронную температуру, которая отличается от температуры ионов и атомов).

Взаимодействие ТС между собой и с ОС осуществляется путем обмена энергией (в форме теплоты и работы) и веществом (энергосносителем).

По характеру участия во взаимодействиях выделяют три основных типа ТС:

изолированная – независимая замкнутая ТС, совершенно не взаимодействующая с ОС и с другими ТС (т.е. не обменивающаяся энергией и веществом);

закрытая ТС, не обменивающаяся с ОС и другими ТС веществом (заключенная в непроницаемую для вещества оболочку или ПР);

открытая ТС, способная обмениваться с ОС и другими ТС веществом и энергией.

Свойства ТС в термодинамике описываются термодинамическими (ТД-) переменными, которые являются количественной мерой соответствующих свойств. Наибольшее распространение среди ТД-переменных получили давление ( $p$ ), температура ( $T$ ), объем ( $V$ ), энтропия ( $S$ ), внутренняя энергия ( $U$ ), хотя нередко используются и другие переменные; ТД-переменные, фиксированные в условиях рассматриваемой задачи, называются ТД-параметрами.

ТД-переменные разделяют на интенсивные и экстенсивные. Интенсивные ( $p, T$ ) отражают локальные свойства ТС, экстенсивные ( $V, S, U$ ) описывают свойства ТС в целом; они могут быть преобразованы к интенсивным переменным, если привести их к единице массы, единице объема, одному молю или к значениям, приходящимся на одну частицу.

Различают гомогенные и гетерогенные ТС. Гомогенные имеют в пределах своего объема одинаковые значения всех интенсивных ТД-переменных. Гетерогенные ТС состоят из отдельных частей, раз-

граничных ПР, причем на ПР хотя бы одна интенсивная ТД-переменная изменяется скачкообразно. Гомогенная часть гетерогенной ТС, ограниченная ПР, называется фазой.

ТС могут быть однокомпонентными (состоящими из одного вещества) и многокомпонентными (состоящими из двух или более индивидуальных веществ).

Другие необходимые определения, относящиеся к ТС, будут рассмотрены по ходу последующего изложения материала.

## I.2. Постулаты термодинамики

Совокупность интенсивных ТД-переменных ТС ( $p, T, V, S, U, \dots$ ), являющихся в общем случае функциями пространственных координат и времени, определяют ТД-состояние ТС.

Неравновесные ТД-состояния характеризуются наличием потоков вещества и энергии в пределах ТС. Особое значение в термодинамике имеют состояния ТД-равновесия, в которых ТД-переменные остаются неизменными во времени, а потоки вещества и энергии в ТС отсутствуют.

Классическая термодинамика основывается на принятии следующих двух постулатов.

Первый постулат: изолированная ТС, независимо от своего исходного состояния, с течением времени приходит в состояние ТД-равновесия.

Это исходное положение термодинамики, основанное на обобщении опыта, справедливо только для изолированной ТС.

**П р и м е ч а н и е.** Состояние ТД-равновесия ТС не исключает существования в малых ее подсистемах флуктуаций ТД-переменных, которые тем более значительны, чем меньшее число частиц содержится в подсистеме. Это означает, что ТД-переменные в малой подсистеме не имеют определенного значения в каждый момент времени, а состояние ТД-равновесия имеет вероятностную статистическую природу.

Второй постулат: если ТС, находящаяся в состоянии ТД-равновесия, разделить на произвольное число изолированных подсистем, то состояние ТД-равновесия в каждой из этих подсистем останется неизменным.

Отсюда следует, что должна существовать некоторая интенсивная ТД-переменная, характеризующая тепловое состояние и одинаковая для всех находящихся в ТД-равновесии подсистем ( $A, B, \dots$ ) рассматриваемой ТС. Это положение обычно называют нулевым началом

термодинамики, а указанную интенсивную ТД-переменную - температурой.

Из второго постулата следует также, что энергия взаимодействия между частями (А, В, ...) пренебрежимо мала по сравнению с их внутренней энергией, т.е. внутренняя энергия ТС обладает свойством аддитивности:

$$U = U_A + U_B + \dots \quad (I.1)$$

Этот вывод распространяется также и на другие экстенсивные ТД-переменные, например, на энтропию:

$$S = S_A + S_B + \dots \quad (I.2)$$

**Примечание.** Второй постулат также не является абсолютным: он не выполняется для больших гравитирующих систем вследствие дальнедействующего характера гравитационных сил. Кроме того, при разделении ТС на части (А, В, ...) затрачивается работа, которая частично аккумулируется на ограничивающих подсистемах поверхностях в форме поверхностной энергии, величина которой тем значительнее, чем на более мелкие части разделяется ТС.

Иногда в качестве подсистем (А, В, ...) рассматриваются компоненты в многокомпонентной ТС и их взаимодействие учитывается через энтропию смешения. Такие ТС называются идеальными (идеальные растворы, смеси идеальных газов, в том числе химически реагирующих и т.п.).

Принятие первого и второго постулатов ограничивает круг явлений, которые рассматриваются в линейной равновесной термодинамике. Оба постулата не применимы в неравновесной термодинамике. В самом деле, обладающие свойством самоорганизации (принципиально открытые) системы (например, биологические, социальные), будучи изолированными или разделенными на части, лишаются своих уникальных свойств.

### 1.3. Уравнения состояния

Физические особенности ТС и характер ее взаимодействия с ОС накладывают ограничения на число независимых ТД-переменных, которое должно быть равно числу степеней свободы ТС, т.е. числу независимых взаимодействий ее с ОС. Если состояние ТС определяется множеством независимых ТД-переменных  $(x_1, \dots, x_k)$ , то остальные, зависимые, ТД-переменные  $(x_{k+1}, x_{k+2}, \dots)$  будут их функциями или функциями состояния ТС:

$$x_{j>k} = f_j(x_1, \dots, x_k). \quad (I.3)$$

Соотношения, связывающие зависимые и независимые ТД-переменные ТС, называются уравнениями состояния.

**П р и м е ч а н и е.** Здесь и далее под состоянием ТС понимается состояние ее ТД-равновесия.

Один моль однородного вещества можно представить как ТС с двумя степенями свободы. Его внутреннее состояние можно изменить путем независимого изменения двух внешних переменных: объема  $V$  и давления  $p$ . Согласно нулевому началу термодинамики, мерой состояния равновесия является температура  $T$ . Поэтому между тремя интенсивными ТД-переменными  $(p, V, T)$ , которые принято называть термическими, должна существовать связь, описываемая уравнением вида

$$f(p, V, T) = 0, \quad (I.4)$$

которое называется термическим уравнением состояния.

Термическое уравнение состояния чаще записывается в форме

$$p = p(V, T), \quad (I.5)$$

где роль независимых переменных играют  $V$  и  $T$ , а  $p$  рассматривается как функция состояния.

Другие функции состояния для моля однородного вещества также определяются двумя независимыми ТД-переменными. Например, уравнение, связывающее внутреннюю энергию  $U$  с независимыми ТД-переменными  $(V, T)$ , представляет собой калорическое уравнение состояния:

$$U = U(V, T). \quad (I.6)$$

Конкретный вид термического уравнения состояния строго установлен лишь для идеального газа:

$$pV = RT, \quad (I.7)$$

где  $R = 8,314$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; единицы измерения  $(p, V, T)$ :  $[p] = \text{Па} = \text{Н/м}^2$ ,  $[V] = \text{м}^3/\text{моль}$ ,  $[T] = \text{К}$ ;  $T$  – абсолютная ТД-температура.

При описании поведения реальных газов часто используют уравнение состояния, полученное Ван-дер-Ваальсом:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (I.8)$$

где  $a$  и  $b$  – эмпирические константы, характеризующие индивидуальное вещество.

**П р и м е ч а н и е.** Для установления функциональной зависимости (I.7) понадобилось около 200 лет; при этом были исполь-

вованы работы Р. Бойля (1661 г.), Э. Мариотта (1676 г.), Ж. Гей-Люссака (1801 г.), Б. Клапейрона (1835 г.) и Д.И. Менделеева (1874 г.). Уравнение (1.8) предложено И. Ван-дер-Ваальсом в 1873 г. (Нобелевская премия 1910 г.). Оно имеет разнообразные практические приложения, в частности, позволяет обнаружить критическое состояние вещества.

#### 1.4. Термодинамические коэффициенты

Из самого факта существования термического уравнения состояния можно получить важные следствия. Действительно, рассматривая такие малые изменения состояния вещества, при которых фиксирована одна из ТД-переменных, мы получаем три ТД-коэффициента (изобарический коэффициент объемного термического расширения  $\alpha_p$ , изотермический коэффициент всестороннего сжатия  $\beta_T$  и изохорический коэффициент упругости  $\delta_V$ ):

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p ; \quad (1.9a)$$

$$\beta_T \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T ; \quad (1.9б)$$

$$\delta_V \equiv \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V . \quad (1.9в)$$

Нижние индексы при частных производных указывают ТД-параметр процесса — изобарического, изотермического или изохорического.

Общее уравнение состояния (1.5) позволяет получить соотношение, связывающее эти коэффициенты между собой:

$$\alpha_p = p \beta_T \delta_V . \quad (1.10)$$

Другие ТД-коэффициенты можно получить, рассматривая изменения термических переменных ( $p, V, T$ ) при подводе к ТС (например, к одному молю вещества) элементарного количества тепла  $\delta q$ . Поскольку ТД-состояние ТС определяется в рассматриваемом случае парой независимых ТД-переменных ( $V, T$ ) или ( $p, T$ ), мы имеем два дифференциальных уравнения:

$$\delta q = c_V dT + \lambda^V dV , \quad (1.11a)$$

$$\delta q = c_p dT + \lambda^p dp . \quad (1.11б)$$

ТД-коэффициенты  $c_V$  и  $c_p$  имеют смысл изохорной и изобарной теплоемкостей, а  $\lambda^V$  и  $\lambda^p$  — теплоты изотермического изменения ТД-переменных  $V$  или  $p$ .

Если ввести также адиабатический (при  $\delta Q = 0$ ) коэффициент всестороннего сжатия вещества:

$$\beta_{ад} \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{ад}, \quad (I.12)$$

то из уравнений (I.11) можно получить следующие три соотношения между ТД-коэффициентами:

$$c_p - c_V = V \alpha_p \lambda V; \quad (I.13)$$

$$c_p - c_V = -\rho \beta_V \lambda P; \quad (I.14)$$

$$\frac{\beta_{ад}}{\beta_T} = \frac{c_p}{c_V}. \quad (I.15)$$

## Глава 2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

### 2.1. Первое начало

Первое начало термодинамики выражает закон сохранения и превращения энергии в приложении к ТС и основывается на двух утверждениях:

1) внутренняя энергия ТС является однозначной функцией ее состояния;

2) произведенная в круговом процессе работа ТС равна количеству подведенной к ней теплоты.

Пусть состояние ТС определяется множеством независимых переменных – обобщенных ТД-координат  $(x_1, \dots, x_k)$ , число которых равно числу степеней свободы ТС, или числу ее независимых взаимодействий с ОС. Согласно первому утверждению, для ТС можно записать полный дифференциал внутренней энергии

$$dU(x_1, \dots, x_k) = \sum_{i=1}^k X_i dx_i, \quad (2.1)$$

где  $X_i = (\partial U / \partial x_i)_{j \neq i}$  – частные производные от внутренней энергии по обобщенным координатам, представляющие собой обобщенные ТД-силы, а  $X_i dx_i$  – элементарная работа силы  $X_i$  на перемещении  $dx_i$ .

Поскольку сумма внутренней энергии ТС  $U$  и энергии ОС  $E_{ОС}$  в соответствии с законом сохранения энергии остается неизменной ( $U + E_{ОС} = const$ ), то каждая элементарная работа  $X_i dx_i$  соответствует определенному виду обменного взаимодействия ТС с ОС.

Если в качестве обобщенных координат ТС рассматриваются ее объем  $V$ , поверхность  $\Sigma$ , электрический заряд  $Q_e$ , электростатическая ( $D$ ) или магнитная ( $B$ ) индукция, то соответст-

вукшими им обобщенными силами будут давление со знаком минус  $-p$ , поверхностное натяжение  $\sigma$ , электрический потенциал  $\varphi$ , напряженность электрического ( $E$ ) или магнитного ( $H$ ) полей. Среди обменных взаимодействий ТС с ОС в термодинамике выделяется особо обмен теплотой и веществом.

Пусть  $i$ -й член суммы в (2.1) равен элементарному количеству теплоты  $\delta Q = \chi_i dx_i$ , сообщаемому ТС от ОС. Первое начало не определяет свойственных теплоте обобщенных координаты  $x_i$  и силы  $\chi_i$ . Одна из переменных, например  $x_k$ , может представлять число частиц  $N$  (или число молей), содержащихся в ТС. Парная этой координате обобщенная сила  $(\partial U / \partial N) = \mu$ , равная приращению внутренней энергии ТС при увеличении на единицу числа частиц (или молей) в ТС, называется химическим потенциалом.

Далее через  $-\delta L$  обозначим оставшуюся сумму механических и немеханических видов работы:

$$\sum_{i=2}^{k-1} \chi_i dx_i = -\delta L.$$

Знак минус перед  $\delta L$  означает, что положительной считается работа, совершаемая в направлении ТС  $\rightarrow$  ОС. В принятых обозначениях уравнение (2.1) приобретает аналитическую форму первого начала:

$$dU = \delta Q - \delta L + \mu dN. \quad (2.2)$$

Из предыдущего обсуждения следует с очевидностью, что  $\delta Q$  и  $\delta L$  не являются полными дифференциалами, с чем и связано употребление знака вариации  $\delta$  в отличие от знака дифференциала  $d$ .

В термодинамике часто рассматривается закрытая ТС (с постоянным числом частиц  $N = \text{const}$ ), для которой  $i$ -е начало записывается в виде уравнения

$$dU = \delta Q - \delta L. \quad (2.3)$$

В круговом процессе изменения состояний, или цикле  $c$ , ТС получает полное количество теплоты

$$Q_c = \oint_c \delta Q \quad (2.4)$$

и совершает полную работу

$$L_c = \oint_c \delta L. \quad (2.5)$$

Так как после завершения цикла ТС возвращается в исходное состояние, то полное изменение внутренней энергии отсутствует:

$$\oint_c dU = 0. \quad (2.6)$$

Таким образом, для кругового процесса закрытой ТС уравнение I-го начала (2.3) приобретает форму

$$Q_c = L_c, \quad (2.7)$$

выражающую принцип эквивалентности теплоты и работы.

Если система переходит из состояния 1 в состояние 2, получая при этом теплоту  $Q$  и совершая работу  $L$ , то между этими состояниями изменение внутренней энергии

$$U_2 - U_1 = Q - L \quad (2.8)$$

не зависит от конкретного пути процесса.

Теплота и работа в отличие от внутренней энергии не являются функциями состояния, а представляют собой функции процесса, или функционалы.

**П р и м е ч а н и е.** Первое начало термодинамики в форме, выражающей независимость изменения внутренней энергии от пути процесса, было открыто Г.И. Гессом (1840 г.) в результате анализа теплот химических реакций. Принцип эквивалентности теплоты и работы был сформулирован в работах Ю. Майера (1841 г.), Д. Джоуля (1843 г.) и Г. Гельмгольца (1847 г.).

## 2.2. Второе начало

Второе начало термодинамики вводит понятия абсолютной термодинамической температуры и энтропии, и в рамках равновесной термодинамики имеет место следующая его формулировка: существует функция состояния ТС, называемая энтропией  $S$ , полный дифференциал которой  $dS$  равен отношению элементарного количества теплоты  $\delta Q$ , полученной ТС, к ее абсолютной температуре  $T$ .

Аналитическое выражение 2-го начала имеет вид

$$T dS = \delta Q. \quad (2.9)$$

Используя уравнение (2.9), можно определить абсолютную величину энтропии

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.10)$$

причем интеграл в уравнении (2.10) не должен зависеть от пути интегрирования.

**П р и м е ч а н и е.** Понятие абсолютной температуры ввел У. Томсон (Кельвин) в 1848 г. Аналитическое выражение 2-го начала получил Р. Клаузиус (1864 г.) путем применения теоремы Н. Карно (1824 г.) к произвольному круговому процессу ТС.

Сравнивая уравнения (2.9) и (2.2), можно заключить, что энтропия  $S$  выполняет роль обобщенной ТД-координаты, а абсолютная температура  $T$  — обобщенной ТД-силы в процессе теплового взаимодействия ТС с ОС. Объединение этих двух уравнений для I-го и 2-го начал приводит к основному уравнению термодинамики:

$$dU = TdS - \delta L + \mu dN. \quad (2.11)$$

В термодинамике обычно выделяют из элементарной работы  $\delta L$  в явном виде член с механической работой изменения объема  $p dV$ :

$$\delta L = p dV + \delta L_0, \quad (2.12)$$

где  $\delta L_0$  — сумма других видов элементарных работ, не связанных с изменением объема.

Если ТС состоит из различных компонент с численностью частиц или молей ( $N_1, \dots, N_n$ ), то основное уравнение (2.11) можно обобщить на случай многокомпонентной системы

$$dU = TdS - p dV + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j + \delta L_0. \quad (2.13)$$

Основное уравнение термодинамики (2.13) описывает обменные взаимодействия ТС с ОС в формах теплоты, механическим и немеханическим видами работы, а также обмен различными веществами (энергоносителями).

Из основного уравнения можно получить важные следствия. Одним из его примечательных свойств является объединение в одном уравнении двух независимых функций состояния ТС.

**Примечание.** Определение энтропии как новой функции состояния само по себе не вносит в термодинамику ничего трансцендентального. Особый смысл, который придается энтропии, связан с двумя ее уникальными свойствами.

Во-первых, Л.Больцман в 1872 г. установил связь между энтропией ТС и ТД-вероятностью ее состояния  $W$  (числом возможных состояний, или статистическим весом ТС):

$$S = k \ln W. \quad (2.14)$$

Уравнение Больцмана (2.14) сообщает энтропии, а вместе с ней и другим ТД-величинам статистические, вероятностные свойства.

Во-вторых, еще в работах У.Томсона и Р.Клаузиуса было установлено, что в изолированной неравновесной системе энтропия

возрастает с течением времени, достигая максимального значения в состоянии ТД-равновесия. Отсюда следует, что процесс установления ТД-равновесия необратим, причем увеличение энтропии может служить мерой необратимости процесса и, следовательно, мерой необратимости ТД-времени. Таким образом, в термодинамике, впервые в науке, был поставлен вопрос о направленности времени. Напомним, что в классической механике время обратимо, поскольку уравнения движения материальных тел инвариантны относительно замены  $t$  на  $-t$ .

Тем не менее, основные результаты в классической термодинамике получены в приближении обратимых процессов, основанном на понятии времени релаксации ТС к ее равновесному состоянию. Если изменение состояния ТС осуществляется квазистатически, т.е. столь медленно, что в каждом промежуточном состоянии все ТД-величины остаются практически постоянными в пределах объема ТС (т.е. ТС успевает релаксировать к этому промежуточному состоянию равновесия), то реальный необратимый процесс можно, в принципе, рассматривать сколь угодно (асимптотически) близким к равновесному (обратимому) процессу.

Время релаксации зависит от динамических свойств ТС и ее размера, уменьшаясь с сокращением размера. Поэтому в пределах большой неравновесной ТС всегда можно выделить ее малые подсистемы, состояние которых в каждый момент времени можно полагать равновесным (или близким к равновесному). Это замечательное свойство ТС: "неравновесность в большом, равновесность в малом" — составляет принцип локального термодинамического равновесия (ЛТР), который был предложен И. Пригожиным (1947 г.).

### 2.3. Третье начало

Современная формулировка третьего начала термодинамики основана на тепловой теореме Нернста (1906 г.) о стремлении энтропии всех ТС к предельному значению при  $T \rightarrow 0$  и на постулате Планка о равенстве этого предела нулю.

Третье начало термодинамики: при стремлении к нулю абсолютной температуры энтропия равновесной ТС и ее частные первые производные по другим ТД-переменным стремятся к нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 ; \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial x_i} \right) = 0. \quad (2.15)$$

Следствия из 3-го начала:

1) ТД-свойства равновесной ТС вблизи  $T=0$  перестают зависеть от температуры (закон вырождения);

2) вблизи  $T=0$  не выполняется уравнение состояния идеального газа  $pV=RT$ ;

3) при  $T \rightarrow 0$  теряется различие между обратимыми и необратимыми процессами;

4) с помощью конечной последовательности ТД-процессов нельзя охладить ТС до  $T=0$ .

Третье начало термодинамики представляет собой макроскопическое проявление квантовых свойств материи.

**П р и м е ч а н и е.** Из 3-го начала (2.15) и уравнения Больцмана (2.14) следует, что при  $T \rightarrow 0$  ТД-вероятность стремится к единице

$$\lim_{T \rightarrow 0} W = 1,$$

т.е. вблизи абсолютного нуля ТС пребывает в единственном состоянии. Состояние ТС при  $T \rightarrow 0$  является, по-существу, равновесным состоянием, а все ТД-процессы, протекающие при постоянном значении энтропии  $S=0$ , должны быть адиабатическими и обратимыми, включая обратимость времени. Обратимыми процессами при  $T \rightarrow 0$  являются сверхпроводимость металлов, сверхтекучесть гелия.

### Глава 3. МЕТОДЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

#### 3.1. Термодинамические потенциалы

Если ТС совершает только механическую работу ( $\delta L_g = 0$ ), основное уравнение термодинамики (2.13) перепишем в виде

$$dU = Tds - pdV + \sum_j \mu_j dN_j. \quad (3.1)$$

Дифференциальная форма уравнения (3.1) позволяет сделать следующий вывод: в состоянии термодинамического равновесия ТС ее внутренняя энергия  $U$  представляет собой функцию обобщенных ТД-координат  $(S, V, N_j)$ . ТД-переменные  $(T, p, \mu_j)$  выполняют при этом роль обобщенных ТД-сил, причем каждая из них выражается через частную производную от внутренней энергии по соответствующей этой силе координате

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_j}; \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_j}; \quad \mu_j = \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_{k \neq j}}. \quad (3.2)$$

Соотношения (3.2) определяют внутреннюю энергию равновесной ТС как ТД-потенциал или характеристическую функцию свойственных ей "естественных" обобщенных координат  $(S, V, N_j)$ .

При помощи тождественных преобразований  $Tds = d(ST) - SdT$  и  $p dV = d(pV) - Vdp$  могут быть получены еще три характеристические функции:

энтальпия  $H = U + pV$  в обобщенных координатах  $(S, p, N_j)$ ;

энергия Гельмгольца (свободная энергия)  $F = U - TS$  в координатах  $(V, T, N_j)$ ;

энергия Гиббса (изобарный потенциал, или просто ТД-потенциал)  $\Phi = U + pV - TS$  в координатах  $(p, T, N_j)$ .

Основное уравнение термодинамики для этих характеристических функций приобретает три формы записи:

$$\begin{aligned} dH &= Tds + Vdp + \sum_j \mu_j dN_j; \\ dF &= -SdT - pdV + \sum_j \mu_j dN_j; \\ d\Phi &= -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dN_j. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Отсюда вытекают выражения для обобщенных термодинамических сил:

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, N_j}; \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, N_j} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_{T, N_j}; \\ S &= - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_j} = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{p, N_j}; \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_j}; \\ \mu_j &= \left( \frac{\partial H}{\partial N_j} \right)_{p, S, N_{k \neq j}} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{V, T, N_{k \neq j}} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N_j} \right)_{p, T, N_{k \neq j}}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Энергия Гиббса (ТД-потенциал) выделяется из четырех характеристических функций тем, что зависит от интенсивных ТД-переменных  $(p, T)$ . Поскольку химический потенциал также определен как интенсивная переменная (в расчете на одну молекулу или один моль), последнее уравнение (3.3) можно преобразовать таким образом, чтобы в правой части оставались лишь интенсивные переменные:

$$d(\Phi - \sum_j \mu_j N_j) = -SdT + Vdp - \sum_j N_j d\mu_j. \quad (3.5)$$

Для однокомпонентной ТС уравнение (3.5) упрощается:

$$d(\Phi - \mu N) = -SdT + Vdp - N d\mu. \quad (3.6)$$

Согласно второму постулату термодинамики энергия Гиббса, подобно внутренней энергии, является экстенсивной величиной и должна обладать свойством аддитивности. Следовательно, функция  $\Phi(p, T, N)$  однородна по экстенсивной переменной  $N$ . Это означает, что увеличение  $N$  в  $\alpha$  раз приводит к увеличению  $\Phi$  во столько же раз:

$$\Phi(p, T, \alpha N) = \alpha \Phi(p, T, N).$$

Дифференцируя последнее равенство по  $\alpha$  и полагая  $\alpha = 1$ , имеем

$$\Phi = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{p, T} \cdot N = \mu N. \quad (3.7)$$

Таким образом, химический потенциал  $\mu$  представляет собой энергию Гиббса, отнесенную к одной молекуле (или одному молю вещества).

Из соотношений (3.6) и (3.7) следует дифференциальное уравнение для химического потенциала:

$$d\mu = -s dT + v dp, \quad (3.8)$$

где  $s = S/N$  и  $v = V/N$  — удельные величины энтропии и объема.

В случае многокомпонентной системы, пользуясь свойством однородности функции  $\Phi$  по переменным  $(N_1, \dots, N_L)$ , можно получить соотношение

$$\Phi = \sum_j \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N_j} \right)_{p, T, N_{k \neq j}} \cdot N_j = \sum_j \mu_j N_j, \quad (3.9)$$

подстановка которого в (3.5) приводит к уравнению

$$s dT - v dp + \sum_j N_j d\mu_j = 0. \quad (3.10)$$

Это уравнение известно как уравнение Гиббса — Дюгема, предложено Дж. Гиббсом (1876 г.), а его приложения в термодинамике растворов рассмотрены П. Дюгемом (1886 г.).

### 3.2. Дифференциальные уравнения термодинамики в частных производных

Ценным для практических приложений свойством характеристических функций является вытекающее из уравнений (3.1) и (3.3) соотношение взаимности для перекрестных производных от обобщенных ТД-сил по обобщенным координатам.

В самом деле, для потенциальной функции  $Z(x_1, x_2, \dots)$  из выражения для ее полного дифференциала

$$dZ = \sum X_i dx_i$$

и некоторой пары обобщенных сил

$$x_j = \frac{\partial Z}{\partial x_j}; \quad X_k = \frac{\partial Z}{\partial x_k}$$

следует соотношение взаимности

$$\frac{\partial X_j}{\partial x_k} = \frac{\partial X_k}{\partial x_j}. \quad (3.11)$$

Таким образом, из уравнений (3.3) для потенциалов  $F$  и  $\Phi$  получим соотношения взаимности, называемые уравнениями Максвелла:

$$\begin{aligned} \text{а) } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N_k} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N_k}, & \text{а') } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, N_k} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T, N_k}, \\ \text{б) } \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T}\right)_{V, N_{k \neq j}} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{V, T, N_{k \neq j}}, & \text{б') } \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T}\right)_{p, N_{k \neq j}} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{p, T, N_{k \neq j}}, \\ \text{в) } \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial V}\right)_{T, N_{k \neq j}} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial N_j}\right)_{V, T, N_{k \neq j}}, & \text{в') } \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial p}\right)_{T, N_{k \neq j}} &= \left(\frac{\partial V}{\partial N_j}\right)_{p, T, N_{k \neq j}}. \end{aligned}$$

Уравнения (1.11) и (2.9) дают еще два полезных соотношения для энтропии как характеристической функции в координатах  $(v, T)$  и  $(p, T)$  для одного моля вещества:

$$\dot{T}dS = c_v dT + \lambda^v dv = c_p dT + \lambda^p dp. \quad (3.12)$$

Отсюда для теплоемкостей  $c_p$ ,  $c_v$  и теплот  $\lambda^p$ ,  $\lambda^v$  изотермического изменения переменных  $p$  или  $v$  получим выражения

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p; \quad c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v; \quad (3.13)$$

$$\lambda^p = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p; \quad \lambda^v = T \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (3.14)$$

Уравнения (3.13) позволяют определить энтропию, используя экспериментальные данные по теплоемкостям вещества.

Из уравнений (3.12) получим соотношение

$$(c_p - c_v) dT = -\lambda^p dp + \lambda^v dv,$$

из которого, используя (3.14), находим уравнение связи между теплоемкостями:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (3.15)$$

Уравнение (3.15) пригодно для определения  $c_v$  по данным  $c_p$  и ТД-коэффициентов  $\alpha_p$ ,  $\beta_v$ .

Наконец, дифференцируя уравнения а) и а') по  $T$ , получаем

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T, \quad (3.16)$$

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T. \quad (3.17)$$

Уравнения (3.16), (3.17) дают возможность определять калорические ТД-коэффициенты  $c_p$ ,  $c_v$ , располагая прецизионными ( $p, v, T$ ) экспериментальными данными для исследуемого вещества.

С другой стороны, если каким-либо способом установлена зависимость  $c_v(v, T)$ , уравнение (3.16) можно рассматривать как дифференциальное уравнение состояния!

Рассмотрим в качестве примера простое вещество, молекулы которого обладают сферически симметричным потенциалом. К простым веществам обычно относят инертные газы, щелочные металлы. Внутренняя энергия такого вещества может быть представлена в виде суммы

$$u(v, T) = u^0(T) + u_m(v). \quad (3.18)$$

Здесь первое слагаемое представляет собой внутреннюю энергию одного моля вещества в невырожденном идеально-газовом состоянии, второе — энергию межмолекулярного взаимодействия, которая зависит от среднего расстояния между молекулами, т.е. от удельного объема. В таком случае изохорная теплоемкость не зависит от объема,  $(\partial c_v / \partial v)_T = 0$ , и тогда, интегрируя дважды уравнение (3.16), имеем

$$p = A(v)T + B(v), \quad (3.19)$$

где "постоянные" интегрирования  $A(v)$  и  $B(v)$  являются произвольными функциями объема.

Функция  $B(v)$  имеет физический смысл внутримолекулярного давления:  $B(v) = -du_m/dv \equiv p_m$ . Первое слагаемое в (3.19)

$$A(v)T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = A^v,$$

представляет собой теплоту изотермического изменения объема, и его часто называют кинетическим давлением. Окончательно вид функций  $A(v)$  и  $B(v)$  можно установить путем использования экспериментальных  $p, v, T$ -данных для конкретных веществ.

Располагая термическим уравнением состояния, нетрудно получить и калорическое уравнение. Например, свободная энергия одного моля вещества

$$f(v, T) = \int_v^{v_0} p dv + f^0(v_0, T),$$

где  $f^0(v_0, T)$  – свободная энергия в идеальном-газовом состоянии при стандартном давлении  $p_0 = 1 \text{ атм}$  ( $1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  $v_0 = RT/p_0$ ).

### 3.3. Термодинамическое подобие

Метод термодинамического подобия имеет целью получение единых обобщенных зависимостей, описывающих физические свойства определенного класса веществ, которые можно отнести к ТД-подобным по некоторым признакам: например, по признаку сходства молекулярного строения и формы молекулярного потенциала. В действительности, окончательный вывод о ТД-подобии удается сделать, когда свойства веществ сравниваются в соответственных состояниях.

Основным способом установления как соответственных состояний, так и ТД-подобия веществ, является метод анализа размерностей. Суть метода анализа размерностей заключается в следующем.

Первичные измерения свойств представляются обычно в системных единицах: первичных, или независимых (кг, м, с, К) и производных, или зависимых (Н, Па, Дж, Вт и др.).

С другой стороны, как само состояние вещества, так и любое его физическое свойство представляют собой следствие молекулярной динамики, межмолекулярных взаимодействий и структуры вещества. Естественными мерами, или масштабами, этих явлений служат масса молекул, средняя энергия межмолекулярных взаимодействий и среднее расстояние между молекулами. Структурные признаки, такие как форма молекул, их взаимная ориентация, свойства симметрии и др., не имеют явных мер. Представления о внутренних масштабах физического явления формируются в результате детального, углубленного изучения этого явления.

При описании свойств жидкостей, паров и парожидкостных систем наиболее характерным их соответственным состоянием является критическое состояние вещества, которое определяется набором критических параметров: температуры  $T_k$ , плотности  $\rho_k$  (или удельного объема  $v_k = 1/\rho_k$ ) и давления  $p_k$ . Эти параметры можно использовать в качестве масштабов ТД-переменных ( $T, v, p$ ) и перейти к приведенным (безразмерным) переменным:  $T/T_k = \tau$ ,  $v/v_k = \omega$ ,  $p/p_k = \pi$ .

С целью описания ТД-свойств можно принять в качестве независимых внутренних масштабов: молекулярный вес  $M$  как единицу измерения массы;  $(v_k)^{1/3}$  — единица измерения длины;  $RT_k$  — единица измерения энергии. Располагая независимыми масштабами массы, длины и энергии, можно построить масштабы других величин, в том числе и времени. Таким образом, можно перейти от первичных системных единиц измерения к характерным для данного вещества внутренним масштабам, которые и принимаются далее в качестве естественных для данного явления единиц измерения.

Как пример использования анализа размерностей рассмотрим преобразование уравнения состояния  $p = f(v, T)$  к приведенным ТД-переменным.

Физические величины ( $p, v, T$  и др.) в процессе измерения представляются в виде произведения численного значения ( $x_i$ ) на единицу измерения этой величины  $[x_i]$ :  $p = (p) \cdot [p]$ ,  $v = (v) \cdot [v]$ ,  $T = (T) \cdot [T]$ ,

Единицы измерения  $x$  определяются выбором системы единиц измерения. Например, в системе SI (в Международной системе единиц измерения) молекулярный вес и критические параметры для аргона мы запишем в такой форме:  $M = 39,944$  г/моль (кг/кмоль);  $p_k = 50,0 \cdot 10^5$  Па;  $v_k = 0,0745$  м<sup>3</sup>/кмоль (л/моль);  $T_k = 150,86$  К. Тогда уравнение состояния с учетом размерностей физических величин следует записать в такой форме:

$$(p) \cdot [p] = f \{ (v) \cdot [v], (T) \cdot [T] \}, \quad (3.20)$$

причем единица измерения давления  $[p]$  выражается через единицы измерения энергии  $[E]$  и объема  $[v]$ , а именно

$$[p] = [E] / [v].$$

Теперь в (3.20) переменные  $(p), (v), (T)$  представляют собой просто численные значения в системе единиц  $[E], [v], [T]$ . При этом мы, не без основания, предполагаем, что вид функциональной зависимости (3.20) не зависит от выбора единиц измерения. Тогда независимые единицы измерения энергии, объема и температуры для конкретного вещества (например, аргона) можно выбрать таким образом, чтобы в критической точке выполнялись соотношения

$$(RT_k)[E] = 1; (v_k)[v] = 1; (T_k) \cdot [T] = 1.$$

Единица измерения давления определится как производная от этих единиц:  $[p] = (v_k) / (RT_k)$ .

В итоге уравнение состояния (3.20) преобразуется к безразмерной форме

$$\sigma = \frac{1}{z_h} f(\omega, \tau), \quad (3.21)$$

где  $z_h = \rho_h v_h / (RT_h)$  – коэффициент сжимаемости вещества в критической точке, который можно рассматривать как параметр подобия, учитывающий индивидуальные свойства вещества.

Если функция  $f(\omega, \tau)$  определена для одного вещества, например аргона (подробно исследованного), то можно ожидать, что она будет справедлива и для других инертных газов (кроме гелия при низких температурах, где проявляются его квантовые свойства).

С помощью метода анализа размерностей можно построить обобщенные зависимости для коэффициентов теплоемкости  $c_p$ ,  $c_v$ , теплоты фазовых переходов, поверхностного натяжения, а также коэффициентов переноса: вязкости, теплопроводности, диффузии.

**Примечание.** Понятие о соответственных состояниях веществ впервые ввел Ван-дер-Ваальс (1873 г.). Метод ТД-подобия предложен И.И. Новиковым (1953 г.) и получил развитие в работах В.М. Боришанского, Л.П. Филлипова и др. В настоящее время этот метод служит одним из мощных средств в исследованиях теплофизических свойств веществ.

## Глава 4. РАВНОВЕСИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

### 4.1. Необходимые условия равновесия

Согласно первому постулату термодинамики процесс установления равновесия в изолированной ТС необратим. Это утверждение выражается в формулировках I-го и 2-го начал термодинамики, данных Р. Клаузиусом (1867 г.) применительно к неравновесной изолированной ТС:

энергия изолированной ТС постоянна ( $V = const$ );

энтропия изолированной ТС стремится к максимуму ( $\lim_{t \rightarrow \infty} S = S_{max}$ ).

Отсюда следует аналитическое выражение 2-го начала в форме неравенства Клаузиуса для изолированной ТС:

$$dS \geq 0, \quad (4.1)$$

где знак неравенства относится к неравновесным состояниям ТС, а знак равенства – к равновесному.

Рассмотрим изолированную ТС, состоящую из подсистем  $A, B, C, \dots$ , состояние каждой из которых описывается множеством обобщенных координат и сил  $(x_i^A, \chi_i^A), (x_i^B, \chi_i^B), (x_i^C, \chi_i^C), \dots$ . Нижний ин-

декс  $i = 1, \dots, k$  обозначает тип обменного взаимодействия данной подсистемы со всеми остальными.]

[Пусть каждая совокупность координат  $(x_i^A, x_i^B, x_i^C, \dots)$ , отвечающих  $i$ -му типу взаимодействия, удовлетворяет условию сохранения:

$$x_i^A + x_i^B + x_i^C + \dots = x_i. \quad (4.2)$$

Условие (4.2) может быть справедливым лишь в том случае, если в качестве переменных  $x_i$  выбраны экстенсивные переменные, такие как объем  $V$ , число частиц  $j$ -го сорта  $N_j$ , энтропия в состоянии ТД-равновесия ТС, когда  $S = S_{max}$ ,  $dS = 0$ .

В соответствии с первым началом термодинамики, внутренняя энергия изолированной ТС постоянна:

$$U = U_A + U_B + U_C + \dots = const, \quad (4.3)$$

а ее полный дифференциал равен нулю:

$$dU = \sum_i x_i^A dx_i^A + \sum_i x_i^B dx_i^B + \sum_i x_i^C dx_i^C + \dots = 0. \quad (4.4)$$

Поскольку на множество ТД-переменных  $(x_i^A, x_i^B, x_i^C, \dots)$  накладывается уравнение связи (4.2), то одна из них, например  $x_i^A$ , является функцией остальных, независимых ТД-переменных  $(x_i^B, x_i^C, \dots)$ , а ее дифференциал дается соотношением

$$dx_i^A = -(dx_i^B + dx_i^C + \dots). \quad (4.5)$$

Сопоставляя уравнения (4.4) и (4.5), получим

$$\sum_i (x_i^B - x_i^A) dx_i^B + \sum_i (x_i^C - x_i^A) dx_i^C + \dots = 0.$$

Так как переменные  $(x_i^B, x_i^C, \dots)$  независимы, то последнее уравнение приводит к необходимым условиям равновесия в обобщенной форме:

$$x_i^A = x_i^B = x_i^C = \dots \quad (i = 1, 2, \dots, k), \quad (4.6)$$

которые выражают равенство однотипных ТД-сил обменного взаимодействия.

Условия ТД-равновесия применительно к ТС, в которой осуществляются тепловые, механические и химические (обмен веществом) обменные взаимодействия, а в качестве обобщенных координат используются энтропия  $S$ , объем  $V$  и количество частиц  $j$ -го сорта  $N_j$ , имеют следующий вид:

$$T^A = T^B = T^C = \dots, \quad (4.7)$$

$$p^A = p^B = p^C = \dots, \quad (4.8)$$

$$\mu_j^A = \mu_j^B = \mu_j^C = \dots \quad (4.9)$$

Входящие в условия термодинамического равновесия (4.7), (4.8), (4.9) ТД-силы являются интенсивными ТД-переменными, тогда как экстенсивные переменные выполняют роль ТД-координат.

#### 4.2. Устойчивость равновесия

Равновесные состояния могут быть устойчивыми (стабильными) или неустойчивыми (лабильными). Для того чтобы устойчивую систему вывести из состояния равновесия, необходимо затратить некоторую конечную положительную работу  $\delta L'_{min}$  от внешнего источника. Поэтому в качестве критерия устойчивости равновесия ТС обычно принято рассматривать условие

$$\delta L'_{min} > 0. \quad (4.10)$$

Рассмотрим закрытую ТС, состояние которой в равновесии описывается совокупностью независимых экстенсивных переменных ( $x_1, x_2, \dots$ ).

При отклонении ТС от состояния равновесия независимые ТД-переменные испытывают элементарные изменения ( $\delta x_1, \delta x_2, \dots$ ). Изменение внутренней энергии, соответствующее этим изменениям независимых переменных, дается выражением

$$\delta U = \sum_i \frac{\partial U}{\partial x_i} \delta x_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \delta x_j + \dots \quad (4.11)$$

Ограничимся в дальнейшем в выражении (4.11) членами второго порядка малости.

Первые частные производные от внутренней энергии представляют собой ТД-силы  $X_i = \partial U / \partial x_i$ , а первая сумма в правой части выражения (4.11) — элементарную обобщенную работу, производимую ТС при малом изменении ее обобщенных ТД-координат. Поэтому дополнительная минимальная положительная работа, выполняемая внешним источником по осуществлению элементарных изменений ТД-координат ТС:

$$\delta L'_{min} = \delta U - \sum_i X_i \delta x_i = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_j \delta x_i > 0. \quad (4.12)$$

Таким образом, условие устойчивости ТС эквивалентно положительной определенности квадратичной формы в (4.12).

Используя свойства коммутативности операций суммирования, дифференцирования и нахождения вириала, можно преобразовать соотношение (4.12) к виду:

ренцирования и нахождения вириала, можно преобразовать соотношение (4.12) к виду:

$$\begin{aligned} 2\delta L'_{\text{mln}} &= \sum_i \delta x_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \sum_j \frac{\partial U}{\partial x_j} \delta x_j \right) = \sum_i \delta x_i \frac{\partial}{\partial x_i} (\delta U) = \\ &= \sum_i \delta x_i \delta \left( \frac{\partial U}{\partial x_i} \right) = \sum_i \delta x_i \delta \chi_i > 0. \end{aligned} \quad (4.13)$$

В таком виде условие устойчивости сводится к положительной определенности суммы произведений вириалов от обобщенных ТД-координат и ТД-сил.

Неравенство (4.13) накладывает ограничение на совместные изменения ТД-переменных в устойчивой ТС. При изменении одной из переменных одновременно изменяются и другие переменные, таким образом, что положительная определенность суммы  $\sum_i \delta x_i \delta \chi_i$  сохраняется.

Рассматривая в качестве независимых ТД-переменных энтропию  $S$  и объем  $V$ , для которых ТД-силами являются температура  $T$  и давление (со знаком минус)  $-p$ , можно записать условие устойчивости (4.13) в виде

$$\delta S \delta T - \delta p \delta V > 0. \quad (4.14)$$

Отсюда для каждого из четырех частных случаев ( $V = \text{const}$ ,  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  или  $S = \text{const}$ ) получим четыре неравенства:

$$C_V > 0; \quad (4.15)$$

$$C_p > 0; \quad (4.16)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0; \quad (4.17)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S < 0. \quad (4.18)$$

Таким образом, условие устойчивости ТС соответствует положительной определенности теплоемкостей  $C_V$ ,  $C_p$ , а также изотермического и адиабатического коэффициентов сжимаемости  $\beta_T$ ,  $\beta_S$ .

### 4.3. Равновесие в гетерогенной системе

Для ТС, состоящей из  $n$  компонентов и  $m$  фаз ( $J, B, C, \dots$ ), условия ТД-равновесия описываются уравнениями (4.7), (4.8), (4.9). Условия химического равновесия фаз

$$\mu_j^A = \mu_j^B = \mu_j^C = \dots, \quad (j=1, \dots, n) \quad (4.19)$$

дают  $(m-1)n$  уравнений для определения мольных долей  $z_j^k$  компонент в каждой из фаз ( $k=1, \dots, m$ ). Мольная доля  $j$ -го вещества в  $k$ -й фазе определяется уравнением

$$z_j^k = \frac{N_j^k}{\sum_i N_i^k}. \quad (4.20)$$

Сумма мольных долей всех компонент в каждой фазе равна единице:

$$\sum_{j=1}^n z_j^k = 1. \quad (4.21)$$

Учитывая наличие  $m$  уравнений связи (4.21), можно прийти к выводу, что число независимых переменных  $z_j^k$  равно  $(n-1)m$ . Совместно с двумя внешними переменными ( $p, T$ ) число независимых переменных составит  $(n-1)m+2$ , тогда как число уравнений вида (4.19) равно  $(m-1)n$ . Отсюда можно найти число независимых ТД-переменных  $f_n^m$  (число степеней свободы) гетерогенной ТС, которые можно изменять не нарушая ее равновесия:

$$f_n^m = (n-1)m+2 - (m-1)n = n-m+2. \quad (4.22)$$

Соотношение (4.22) известно как правило фаз Гиббса и позволяет подсчитать количество фаз, способных одновременно находиться в равновесии.

Однокомпонентная ТС. Число степеней свободы однокомпонентной ТС

$$f_1^m = 3-m. \quad (4.23)$$

При  $m=1$  (в однофазной системе) состояние однокомпонентной системы определяется двумя ТД-переменными  $f_1^1 = 2$  (например,  $p$  и  $T$ ).

Однокомпонентная двухфазная система. При  $m=2$  (двухфазная ТС) однокомпонентная ТС имеет лишь одну степень свободы:  $f_1^2 = 1$ .

В этом случае остается одно уравнение химического равновесия:

$$\mu^{(1)}(p, T) = \mu^{(2)}(p, T). \quad (4.24)$$

Уравнение (4.24) для дифференциалов химического потенциала вдоль линии фазового равновесия  $d\mu^{(1)}(p, T) = d\mu^{(2)}(p, T)$  с учетом вида дифференциальной формы (3.8) для химического потенциала, позволяет получить дифференциальное уравнение фазового равновесия:

$$-s^{(1)}dT + v^{(1)}dp = -s^{(2)}dT + v^{(2)}dp.$$

Отсюда получается соотношение.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}}, \quad (4.25)$$

известное как уравнение Клапейрона - Клаузиуса.

Уравнение (4.25) описывает фазовое равновесие в двухфазных системах "жидкость-пар", "твердое тело-жидкость" или "твердое тело-пар", где фазовый переход от одной фазы к другой сопровождается скачком плотности, энтропии, внутренней энергии и т.п., а также поглощением теплоты фазового перехода  $r = T(s^{(2)} - s^{(1)})$ .

Фазовые переходы, сопровождающиеся скачкообразным изменением ТД-переменных, называются фазовыми переходами первого рода.

В некоторых случаях при фазовых переходах не наблюдается скачка ТД-переменных; они изменяются непрерывно, а скачок испытывают их первые производные. Такие переходы называют фазовыми переходами второго рода.

Воспользовавшись условиями для фазового перехода второго рода  $s^{(1)}(v, T) = s^{(2)}(v, T)$  и дифференцируя это уравнение вдоль линии фазового равновесия:

$$\left(\frac{\partial s^{(1)}}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s^{(1)}}{\partial v}\right)_T dv = \left(\frac{\partial s^{(2)}}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s^{(2)}}{\partial v}\right)_T dv,$$

можно получить соотношение, связывающее скачки ТД-коэффициентов:

$$\delta\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dv} \cdot \delta c_v, \quad (4.26)$$

где  $\delta c_v = c_v^{(2)} - c_v^{(1)}$  - скачок теплоемкости при фазовом переходе второго рода.

Аналогичное условие в переменных  $(p, T)$  приводит к уравнению:

$$\delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \frac{dT}{dp} \cdot \delta c_p. \quad (4.27)$$

Последнее уравнение является аналогом уравнения Клапейрона - Клаузиуса применительно к фазовым переходам второго рода.

Критическая точка. В двухфазной однокомпонентной ТС, подчиняющейся закономерностям фазовых переходов первого рода, существует единственное состояние, называемое критическим состоянием (или критической точкой), в котором исчезает различие между ТД-переменными находящимися в равновесии фаз.

В критической точке выполняются следующие условия:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0; \quad (4.28a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0; \quad (4.28б)$$

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_T > 0. \quad (4.28в)$$

Последние два условия вытекают из определения устойчивости критического состояния.

Поскольку в критической точке изотермический коэффициент сжимаемости вещества становится бесконечным  $((\partial v/\partial p)_T \rightarrow \infty)$ , то в критическом состоянии наблюдаются значительные флуктуации плотности и других ТД-переменных.

Критическая точка рассматривается как предельное состояние однокомпонентной двухфазной ТС.

#### 4.4. Термодинамические флуктуации

Если состояние ТС устойчиво, то при кратковременном и небольшом отклонении ее от состояния равновесия, согласно принципам механики, в ней должны возникнуть колебания. Большая ТС, по определению Клаузиуса (4.1), стремится к состоянию равновесия монотонно, увеличивая свою энтропию.

Между тем малая подсистема в составе большой ТС может иметь состояния, близкие к равновесному в соответствии с принципом локального ТД-равновесия (ЛТР).

Противоречия между этими принципами разрешаются при помощи теории ТД-флуктуаций.

Формула Больцмана:  $S = k_B \ln W$  ( $k_B$  - постоянная Больцмана,  $W$  - статистический вес данного ТД-состояния) позволяет найти вероятность отклонения ТС от состояния равновесия (равновесное состояние помечено индексом "eq" - *equilibrium*):

$$p_c = \frac{W}{W_{eq}} = \exp\left(\frac{S - S_{eq}}{k_B}\right). \quad (4.29)$$

В изолированной ТС внутренняя энергия  $U$  и объем  $V$  имеют постоянные значения, поэтому отрицательное отклонение энтропии  $\delta S = -(S_{eq} - S)$  от состояния равновесия потребует компенсирующей внешней работы

$$\delta L'_{min} = -T \delta S. \quad (4.30)$$

Здесь предполагается, что температура системы заметно не отличается от равновесной вследствие малости флуктуаций.

Подставляя (4.30) в (4.29), получим

$$p_c = \exp\left(-\frac{\delta L'_{min}}{k_B T}\right). \quad (4.31)$$

Величина  $\delta L'_{min}$  определяется уравнением (4.13) и для малой подсистемы, характеризующейся объемом  $V_c$ , энтропией  $S_c$  и постоянным числом частиц  $N_c$ , она равна

$$\delta L'_{min} = \delta T \cdot \delta S_c - \delta p \delta V_c. \quad (4.32)$$

Происхождение элементарной работы  $\delta L'_{min}$  применительно к малой подсистеме может быть обусловлено флуктуационным обменным взаимодействием с остальной большой частью ТС, выполняющей по отношению к рассматриваемой подсистеме роль ОС.

Используя в качестве независимых ТД-переменных объем и температуру ( $V, T$ ):

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

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \delta T;$$

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

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

получим выражение для вероятности состояния подсистемы в виде

$$p_c = \exp\left\{-\frac{1}{2k_B T} \left[-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \delta V_c^2 + \frac{C_V}{T} \delta T^2\right]\right\}. \quad (4.33)$$

Уравнение (4.33) имеет форму двумерного распределения Гаусса:

$$p_c = \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\delta V_c^2}{\overline{\delta V_c^2}} + \frac{\delta T^2}{\overline{\delta T^2}}\right)\right], \quad (4.34)$$

где средние квадраты флуктуаций температуры и объема имеют вид

$$\overline{\delta T^2} = \frac{k_B T^2}{C_V}, \quad (4.35a)$$

$$\overline{\delta V_c^2} = -k_B T \left(\frac{\partial V_c}{\partial p}\right)_T. \quad (4.35b)$$

Если перейти в уравнениях (4.34), (4.35) к интенсивным ТД-переменным в расчете на одну частицу:  $v = V_c/N_c$ ,  $s = S_c/N_c$ ,  $c_v = C_V/N_c$ , то можно определить в явном виде зависимость величины флуктуаций

температуры и объема от числа частиц, содержащихся в подсистеме:

$$\overline{\Delta T^2} = \frac{1}{N_c} \cdot \frac{k_B T^2}{c_V} ; \quad (4.36a)$$

$$\overline{\Delta v^2} = -\frac{1}{N_c} k_B T \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T . \quad (4.36b)$$

В частности, в критической точке, где  $(\partial v / \partial p)_T \rightarrow \infty$ , величина флуктуаций удельного объема (или плотности) может быть велика даже при большом числе частиц  $N_c$  в подсистеме.

#### СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. К о к о р е в Л. С., С о б о л е в В. П. Сборник задач по термодинамике ЯЭУ. М.: МИФИ, 1988.
2. Б а з а р о в И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1983.
3. К у б о Р. Термодинамика/Пер. с англ. М.: Мир, 1970.
4. Н о в и к о в И. И. Термодинамика. М.: Машиностроение, 1984.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. Основные понятия.....	3
1.1. Термодинамические системы.....	3
1.2. Постулаты термодинамики.....	5
1.3. Уравнения состояния.....	6
1.4. Термодинамические коэффициенты.....	8
Глава 2. Основные законы термодинамики.....	9
2.1. Первое начало.....	9
2.2. Второе начало.....	11
2.3. Третье начало.....	13
Глава 3. Методы термодинамики.....	14
3.1. Термодинамические потенциалы.....	14
3.2. Дифференциальные уравнения термодинамики в частных производных.....	16
3.3. Термодинамическое подобие.....	19
Глава 4. Равновесие термодинамических систем.....	21
4.1. Необходимые условия равновесия.....	21
4.2. Устойчивость равновесия.....	23
4.3. Равновесие в гетерогенной системе.....	24
4.4. Термодинамические флуктуации.....	27
Список рекомендуемой литературы.....	29

Лев Сергеевич Кокорев  
Виталий Петрович Соболев

КРАТКОЕ РУКОВОДСТВО  
ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ

Часть I

РАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Редактор Е.Г. Станкевич  
Техн. редактор Е.Н. Кочубей  
Корректор Е.Т. Щудло

Тем. план 1991 г., поз. 38

---

Подписано в печать 7.05.91	Формат 60x84 1/16	
Печ.л. 2,0	Уч.-изд.л. 2,0	Тираж 200 экз.
Заказ 40	Цена 15 коп.	Изд. № 012-1

---

Московский инженерно-физический институт. Типография МИФИ.  
115409, Москва, Каширское шоссе, 31