

## Лекция V

### 1. Работа и тепло.

Обсудим физический смысл основного термодинамического тождества

$$dE = TdS - PdV \quad (\text{V.1.1})$$

Поскольку давление – это средняя сила, отнесенная к единице площади,  $P = \langle f_x \rangle / (i \text{ } \ddot{e} \text{ } i \text{ } \ddot{u} \text{ } \ddot{a} \text{ } \ddot{u})$ , а изменение объема  $\delta V = \delta x \cdot (i \text{ } \ddot{e} \text{ } i \text{ } \ddot{u} \text{ } \ddot{a} \text{ } \ddot{u})$ , то второе слагаемое в (V.1.1)

$$-PdV = \delta R \quad (\text{V.1.2})$$

является работой, производимой над телом. Поэтому

$$TdS = dE - \delta R = \delta Q, \quad (\text{V.1.3})$$

т.е. та часть энергии, которая сообщается телу не в виде работы, называется теплом. Тогда основное тождество термодинамики принимает вид:

$$dE = \delta Q + \delta R, \quad \delta Q = TdS, \quad \delta R = -PdV, \quad (\text{V.1.4})$$

т.е. является законом сохранения энергии и составляет содержание Первого начала термодинамики. Нулевым началом термодинамики называют иногда то обстоятельство, что в термодинамическом равновесии температура одинакова по всей системе.

Для интерпретации микроскопического смысла понятия “тепло” посмотрим, что будет происходить со средней энергией

$$E = \sum_i E_i w_i, \quad w_i = \exp\left\{\frac{F - E_i}{k_B T}\right\},$$

если адиабатически менять объем системы. Дифференциал средней энергии равен

$$dE = \sum_i E_i dw_i + w_i dE_i \quad (\text{V.1.5})$$

При медленном (адиабатическом) изменении объема квантовые числа состояния не меняются, не меняется число микроскопических состояний и, следовательно, не меняется энтропия. Согласно (IV.4.13) давление

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -\sum_i w_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_S$$

так что работа

$$\delta R = -P dV = -\sum_i w_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_S dV = -\sum_i w_i dE_i \quad (\text{V.1.6})$$

обусловлена изменением энергии  $E_i$  микросостояний.

Сравнение уравнений (V.1.4), (V.1.5) и (V.1.6) показывает, что тепло

$$\delta Q = TdS = \sum_i E_i dw_i \quad (\text{V.1.7})$$

обусловлено изменением вероятностей микроскопических состояний. В этом состоит микроскопический смысл тепловой энергии.

Следует подчеркнуть, что в отличие от полной энергии  $E$  работа и тепло не являются однозначными функциями состояния. Математически это выражается в том, что ни  $\delta R$ , ни  $\delta Q$  не являются полными дифференциалами. Действительно,

$$\int_1^2 dE = E(2) - E(1), \quad \oint dE = 0, \quad (\text{V.1.8})$$

т.е. при круговом (циклическом) процессе энергия не меняется. В то же время из тождества (V.1.4) не следует, вообще говоря, равенства нулю изменение тепла или работы по отдельности,

$$\oint \delta Q = -\oint \delta R \neq 0 \quad (\text{V.1.9})$$

Широко известными примерами, подтверждающими неравенство (V.1.9) являются тепловые машины, холодильники и тому подобные устройства.

Согласно (V.1.3) при обратимых процессах

$$dS = \delta Q/T \quad (V.1.10)$$

т.е. при сообщении телу тепла увеличивается его энтропия. Однако, при необратимых процессах энтропия может возрастать не только за счет тепла, а самопроизвольно, т.е.

$$\delta Q \leq TdS \quad (V.1.11)$$

В термодинамике рассматриваются только равновесные обратимые процессы.

Поскольку энергию тела (ее иногда называют внутренней энергией) нельзя однозначно разделить на тепловую энергию и работу, то при одном и том же изменении температуры тела количество подводимого тепла будет зависеть от характера термодинамического процесса. В частности следует различать теплоемкость

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left( \frac{TdS}{dT} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (V.1.12)$$

при постоянном объеме от теплоемкости

$$C_P = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \left( \frac{TdS}{dT} \right)_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (V.1.13)$$

при постоянном давлении.

## 2. Термодинамические потенциалы.

Если тело теплоизолировано,  $\delta Q = 0$ , и рассматриваются только равновесные процессы, то  $\delta S = \delta Q/T = 0$ , и

$$(dE)_S = -PdV = \delta R \quad (\text{V.2.1})$$

т.е. изменение энергии равно работе, которая считается положительной, если она совершается над телом. Такой процесс называют адиабатическим или изоэнтропическим. Найдется ли такая функция состояния, изменение которой давало бы прирост тепла?

$$\delta Q = dE + PdV = d(E + PV) = dH \quad (\text{V.2.2.})$$

Это равенство справедливо только при постоянном давлении,  $P = \text{const}$ , т.е. для изобарического процесса. Тепловая функция (или *энтальпия*)

$$H = E + PV \quad (\text{V.2.3})$$

постоянна для теплоизолированного тела (при  $P = \text{const}$ ), и является функцией независимых переменных  $S$  и  $P$ ,

$$dH = TdS + VdP, \quad T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \quad (\text{V.2.4})$$

Поэтому теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{V.2.4a})$$

в то время как

$$C_v = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (\text{V.2.4b})$$

Равенство (V.2.4) оправдывает название функции  $H$ . Посмотрим, найдется ли такая термодинамическая функция, изменение которой давало бы в отличие от (V.2.1) работу не в адиабатическом процессе. Действуя аналогично (V.2.2) имеем

$$\delta R = \delta E - \delta Q = dE - TdS = d(E - TS) \equiv dF \quad (\text{V.2.5})$$

Это равенство справедливо только при постоянной температуре, т.е. для изотермического процесса работа равна изменению свободной энергии Гельмгольца

$$F = E - TS, \quad (\text{V.2.6})$$

которая является функцией независимых переменных  $T$  и  $V$ ,

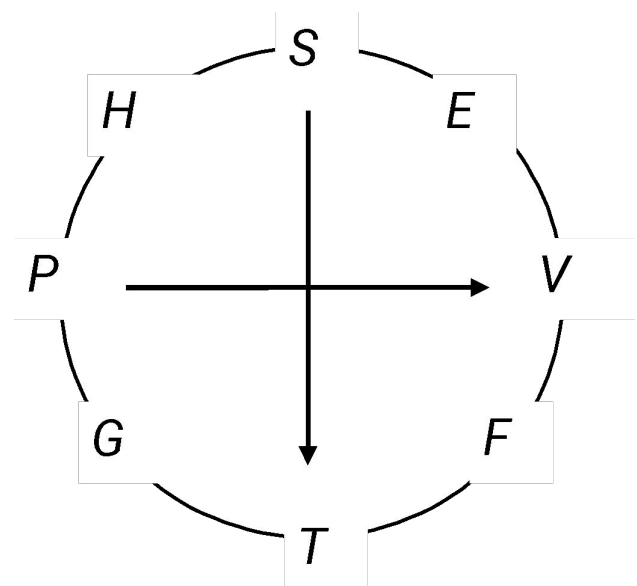
$$dF = -SdT - PdV, \quad S = -\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_v, \quad P = -\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (\text{V.2.7})$$

Соотношения (V.2.3) и (V.2.6), с помощью которых переходят от одних термодинамических потенциалов к другим, называются преобразованиями Лежандра. Переход к последней оставшейся паре независимых переменных  $T$  и  $P$  осуществляется с помощью преобразования

$$G = F + PV = E - TS + PV \quad (\text{V.2.7a})$$

определяющего термодинамический потенциал Гиббса (иногда функцию  $G$  называют свободной энергией Гиббса).

Для запоминания термодинамических равенств Борн придумал мнемоническое правило, требующее лишь рудиментарного знания английского языка:



Sun – солнце,      Tree – дерево  
 Valley – долина,      Path – путь

(V.2.8)

Рис. V.1

Заглавные буквы этих слов отвечают стандартным обозначениям возможных независимых переменных, которые следует расположить на концах диаметров окружности и провести стрелки, см. Рис. VI.1, в соответствии с тем, что

«Солнце освещает дерево», а «Путь ведет в долину».

После этого между этими символами написать в алфавитном порядке обозначения термодинамических потенциалов, начиная с правого верхнего квадранта:  $E, F, G, H$ .

Независимыми переменными для этих потенциалов являются переменные между которыми они расположены:

$$E = E(S, V); \quad dE = TdS - PdV \quad (V.2.9)$$

$$F = F(T, V); \quad dF = -SdT - PdV \quad (V.2.10)$$

$$G = G(T, P); \quad dG = -SdT + VdP \quad (V.2.11)$$

$$H = H(S, P); \quad dH = TdS + VdP \quad (V.2.12)$$

При этом знак «минус» стоит перед дифференциалом той независимой переменной, в которую упирается стрелка на Рис. V.1.



Важное физическое значение свободной энергии Гельмгольца  $F$  и потенциала Гиббса  $G$  состоит в следующем. При необратимых (самопроизвольных) процессах

$$\delta Q < TdS, \quad \delta Q = dE + PdV$$

поэтому

$$dE + PdV < TdS, \quad (\text{V.2.13})$$

причем энтропия  $S$  замкнутой системы ( $E = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ) максимальна в равновесии.

Если самопроизвольный процесс протекает при постоянной температуре (изотермически) и постоянном объеме ( $V = \text{const}$ , изохорический процесс), тогда согласно (V.2.13)

$$d(E - TS) = dF < 0 \quad (\text{V.2.14})$$

Таким образом, в ходе процесса свободная энергия  $F$  уменьшается и достигает минимума при установлении равновесия.

Аналогично при  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$  (изобарический процесс) имеем

$$d(E + PV - TS) = dG < 0, \quad (\text{V.2.15})$$

т.е. в равновесии потенциал Гиббса  $G$  минимален.

### 3. Термодинамические преобразования.

Уравнением состояния называется соотношение

$$P = P(V, T) \quad (\text{V.3.1})$$

Оно известно теоретически, если удастся вычислить свободную энергию

$$P = -\left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial V}\right)_T \quad (\text{V.3.2})$$

Через свободную энергию выражается и теплоемкость  $C_V$ :

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\frac{\partial}{\partial T}\left\{-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right\} = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \quad (\text{V.3.3})$$

Если известно уравнение состояния, то можно найти зависимость  $C_V$  от объема

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}\left\{-T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V\right\} = -T\frac{\partial^2 F}{\partial V\partial T^2} = -T\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left\{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right\} = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \quad (\text{V.3.4})$$

При получении этой формулы было использовано одно из соотношений Максвелла

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (\text{V.3.5})$$

которое является следствием равенств

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T}(-P) = \frac{\partial}{\partial V}(-S)$$

Можно получить немало соотношений такого типа. Выразим для примера разность  $C_p - C_v$  через уравнение состояния. В переменных  $(V, T)$  имеем

$$\begin{aligned} C_p &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)} \cdot \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} = \\ &= T \left\{ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right\} / \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V / \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \end{aligned}$$

отсюда окончательно получаем

$$C_p = C_v - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 / \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{V.3.6})$$

В переменных  $(T, P)$  имеем

$$\begin{aligned} C_v &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} / \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} = \\ &= T \left\{ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\} / \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P / \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \end{aligned}$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial P} \left\{ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \right\} = -\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \right\} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

получаем

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 / \left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (\text{V.3.7})$$

Вводя коэффициент теплового расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (\text{V.3.8})$$

и изотермическую сжимаемость

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

разность (V.3.7) представим в виде

$$C_p - C_v = TV\alpha^2 / \kappa_T \geq 0 \quad (\text{V.3.9})$$

Это неравенство является следствием положительности изотермической сжимаемости, что можно строго доказать, рассматривая флуктуацию числа частиц,  $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ , которая пропорциональна  $\kappa_T$ , см. ниже лекцию VII.

Равенство в (V.3.9) достигается, если равен нулю коэффициент теплового расширения. Такое равенство может достигаться у некоторых веществ только для отдельных значений температуры. Так, для воды  $\alpha = 0$  при  $t_0 = 4^\circ\text{C}$ , когда ее плотность максимальна.

Для идеального газа

$$PV = k_B NT, \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{k_B N}{P}, \quad - \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{k_B NT}{P^2} > 0 \quad (\text{V.3.10})$$

Поэтому для одного моля газа

$$C_p - C_v = R \quad (\text{V.3.11})$$

– соотношение Майера,  $R = k_B N_A$  - газовая постоянная.