

## Лекция VI

### 1. Температурная зависимость плотности энергии равновесного (черного) излучения.

Если для какой-либо системы удастся найти связь между давлением, объемом и энергией, т.е. аналог уравнения состояния, то можно вычислить все ее термодинамические величины. Для излучения, запертого в объеме  $V$ , такое соотношение имеет вид

$$P = \frac{1}{3}u, \quad u = \frac{E(T, V)}{V} \quad (\text{VI.1.1})$$

( $u$  – плотность энергии). Это соотношение можно получить, используя формулу  $P = -(\partial E / \partial V)_S$  и рассматривая электромагнитное поле, как набор нормальных мод с частотой  $\omega = ck$ , где волновой вектор  $\vec{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ ,  $n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$ . При адиабатическом (медленном) изменении объема число колебаний (состояний) не меняется,  $k \propto 1/L$ ,  $\omega \propto 1/V^{1/3}$ , так что энергия каждой моды

$$\varepsilon = \hbar \omega \propto V^{-1/3} \quad (\text{VI.1.2})$$

отсюда

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial V} = -\frac{1}{3} \frac{\varepsilon}{V} \quad (\text{VI.1.3})$$

Полная энергия поля – это сумма энергий нормальных колебаний, поэтому

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -\frac{1}{3} \frac{E}{V} \quad (\text{VI.1.4})$$

Это равенство полностью совпадает с соотношением (VI.1.1).

Дифференцируя основное термодинамическое тождество

$$TdS = dE + PdV \quad (\text{VI.1.5})$$

имеем

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P. \quad (\text{VI.1.6})$$

Отсюда, учитывая соотношение Максвелла (V.3.5), получаем

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P, \quad (\text{VI.1.7})$$

Что совместно с (VI.1.1) дает уравнение для определения  $u(T)$ :

$$T \frac{du}{dT} = 4u. \quad (\text{VI.1.8})$$

Решение этого уравнения

$$u(T) = aT^4 \quad (\text{VI.1.9})$$

определяет температурную зависимость плотности черного излучения. Постоянную Стефана  $a$  нельзя определить термодинамически. Ее записывают в виде

$$a = \frac{4}{c}\sigma, \quad \sigma = 5.67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Г}}{\text{с}^3\text{К}^4} \quad (\text{VI.1.10})$$

где постоянная Стефана-Больцмана  $\sigma$  будет вычислена позднее.

Таким образом, энергия равновесного электромагнитного излучения

$$E = \frac{4\sigma}{c} T^4 V. \quad (\text{VI.1.11})$$

Используя соотношение Гиббса

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right)_V \quad (\text{VI.1.12})$$

получаем свободную энергию

$$F = -\frac{4\sigma}{3c} T^4 V, \quad (\text{VI.1.13})$$

а также энтропию и давление

$$S = \frac{16\sigma}{3c} T^3 V, \quad P = \frac{4\sigma}{3c} T^4, \quad (\text{VI.1.14})$$

что полностью соответствует соотношению (VI.1.1).

Равенства (VI.1.14) дают уравнение адиабаты

$$PV^{4/3} = \left( \frac{3}{1024} \cdot \frac{c}{\sigma} \right)^{1/3} S^{4/3} = \text{const}, \quad (\text{VI.1.15})$$

а также значение теплоемкостей

$$C_V = 16 \frac{\sigma}{c} T^3 V, \quad C_P = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \infty, \quad (\text{VI.1.16})$$

поскольку при  $P = \text{const}$ , также и  $T = \text{const}$ , т.е.  $dT = 0$ .

## 2. Термодинамическая шкала температур.

Свяжем абсолютную температуру  $T$  с произвольной шкалой  $t$ , определяемой произвольно градуированным термометром, т.е. телом, уравнение состояния которого неизвестно.

Экспериментально измеряемая величина

$$\left( \frac{\delta Q}{dP} \right)_t = \left( \frac{\delta Q}{dP} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -T \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -T \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_P \cdot \frac{dt}{dT} = - \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_P \cdot \frac{dt}{d \ln T}$$

Следовательно, производная

$$\frac{d(\ln T)}{dt} = -\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p / \left(\frac{\delta Q}{dP}\right)_t \quad (\text{VI.2.1})$$

выражается через экспериментально измеряемые величины. При этом  $\ln T$  определяется с точностью до аддитивной константы, а сама абсолютная температура с точностью до множителя, что связано выбором единиц измерения. В качестве примера, приведем связь шкалы Цельсия  $^{\circ}\text{C}$ , Фаренгейта  $^{\circ}\text{F}$  и Реомюра  $^{\circ}\text{R}$  со шкалой Кельвина  $K$ :

$$\begin{aligned} t(^{\circ}\text{C}) &= T(K) - 273.15, \\ t(^{\circ}\text{F}) &= \frac{9}{5}T(K) - 459.67, \\ t(^{\circ}\text{R}) &= \frac{4}{5}[T(K) - 273.15] = \frac{4}{5}t(^{\circ}\text{C}). \end{aligned} \quad (\text{VI.2.2})$$

В дальнейшем, если не оговорено особо, будет использоваться только абсолютная шкала температур  $T = T(K)$  (в литературе известна также абсолютная шкала Ренкина, градус  $R = \frac{9}{5}K$ ).

### 3. Теорема Нернста.

По определению, энтропия

$$S = k_B \ln \Delta\Gamma \geq 0. \quad (\text{VI.3.1})$$

Для любых квантовых систем существует наинизшее по энергии (основное) состояние. Если плотность системы остается конечной, то при стремлении энергии к основному значению энтропия стремится к постоянному значению,  $S \rightarrow S_0$ , ни от объема  $V$ , т.е. от размеров системы, ни от каких-либо других внешних параметров;  $S_0 = 0$  только если  $\Delta\Gamma = 1$ . В реальных системах  $\Delta\Gamma = 1$  не всегда. Когда происходит «замораживание» системы, т.е. процессы релаксации сильно замедляются,  $S_0 \neq 0$  (примером может быть стекло). Таким образом, при  $T \rightarrow 0$  энтропия  $S \rightarrow S_0$ , т.е. постоянному значению, не зависящему от внешних воздействий на систему.

Рассмотрим, как ведет себя при этом теплоемкость. Пусть сначала внешним параметром является объем. Тогда согласно (V.2.6) и (V.2.10)

$$TS = E - F, \quad dF = -SdT - PdV, \quad (\text{VI.3.2})$$

так что

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S = \frac{E - F}{T} \quad (\text{VI.3.3})$$

При  $T \rightarrow 0$  энтропия  $S \rightarrow S_0$ , поэтому  $E \rightarrow F$ . Из (VI.3.3) по правилу Лопиталья получаем

$$S|_{T \rightarrow 0} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = C_V(T \rightarrow 0) + S_0.$$

отсюда следует, что

$$C_V \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0. \quad (\text{VI.3.4})$$

Если же внешним параметром служит давление, то вместо (VI.3.2) используем соотношение

$$TS = H - G, \quad dG = -SdT + VdP. \quad (\text{VI.3.5})$$

Аналогично предыдущему имеем при  $T \rightarrow 0$

$$-\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = S_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{H - G}{T} = \left\{ \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right\} \Big|_{T \rightarrow 0} = C_P(T \rightarrow 0) + S_0$$

Поэтому

$$C_P \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0, \quad (\text{VI.3.6})$$

т.е. теплоемкость тела стремится к нулю при стремлении абсолютной температуры к нулю.

Таким образом, при  $T \rightarrow 0$  остужать тело, т.е. отнимать у него тепло становится все труднее и труднее, поскольку  $\delta Q = CdT$ , а теплоемкость  $C \rightarrow 0$  вне зависимости от внешних условий.

Поэтому можно сформулировать вывод, что абсолютный нуль температуры недостижим. Это утверждение составляет содержание теоремы Нернста, или Третьего начала термодинамики.

Итак, сформулируем четыре Начала термодинамики.

***«Нулевое» начало.***

0. Температура одинакова по всей системе, находящейся в термодинамическом равновесии.

***Первое начало.***

1. Закон сохранения энергии.

***Второе начало.***

2. Закон возрастания (неубывания) энтропии.

***Третье начало.***

3. Невозможность достижения нуля абсолютной температуры.



#### 4. Максимальная работа.

Согласно Первому началу термодинамики

$$dE = \delta Q + \delta R = TdS + \delta R \quad (\text{VI.4.1})$$

невозможно построить вечный двигатель (первого рода) в силу закона сохранения энергии. В то же время, при обратимых процессах  $\oint dE = 0$  и

$$\oint \delta R = -\oint TdS = -T \oint dS = 0, \quad \text{если } T = \text{const} \quad (\text{VI.4.2})$$

Таким образом, невозможно производить работу за счет среды, если температура рабочего тела постоянна, т.е. невозможно построить вечный двигатель второго рода. Поэтому Второе начало термодинамики в формулировке Кельвина-Планка гласит: «Невозможно построить такую периодически действующую машину, которая могла бы только поглощать тепло из некоторого резервуара и совершать эквивалентное количество работы, не вызывая при этом никаких других эффектов»

Однако, теплоизолированная система, состоящая из частей, не находящихся в тепловом равновесии, может совершать работу при постоянном объеме за счет неравновесности. Обсудим, как должен идти процесс установления равновесия, чтобы работа была максимальной.

Пусть в начальный момент  $E(S, V) = E_0$ , а объем остается все время постоянным,  $V = \text{const}$ . Тогда в любой момент времени  $E = E(S)$  и в силу теплоизолированности системы,  $\delta Q = 0$ , работа, совершаемая системой равна

$$|R| = E_0 - E(S). \quad (\text{VI.4.3})$$

Так как производная

$$\frac{\partial |R|}{\partial S} = -\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = -T < 0, \quad (\text{VI.4.4})$$

то с увеличением энтропии работа уменьшается. Поэтому работа максимальна при  $S = \text{const}$ , т.е. при равновесном (обратимом) процессе.

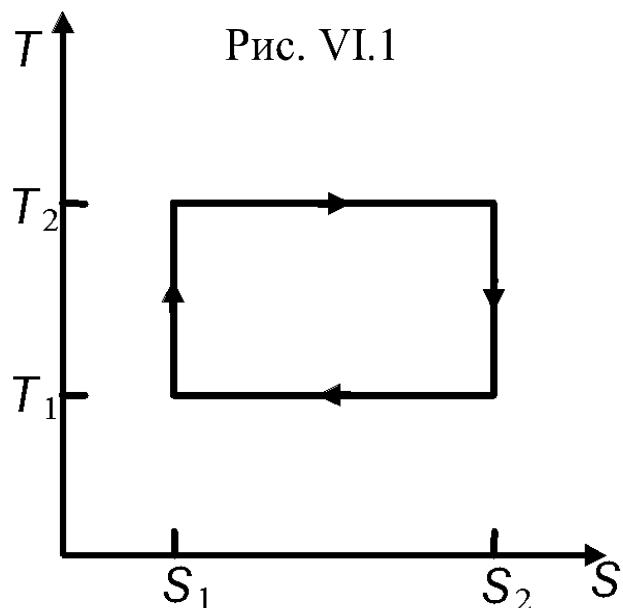
Так как согласно (VI.4.2) при постоянной температуре вообще не может быть произведена никакая работа, то в системе должны быть тела при различной температуре. Рассмотрим два таких тела при разных температурах,  $T_2 > T_1$ . вычислим максимальную работу, которая может быть совершена при обмене этими телами небольшими порциями энергии.

При непосредственном соприкосновении, т.е. тепловом контакте, работа просто не будет произведена, а энтропия увеличится

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = \frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} = -\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\delta E > 0. \quad (\text{VI.4.5})$$

Чтобы получить хоть какую-либо работу, нужно ввести третью систему – рабочее тело. Для получения максимальной работы это рабочее тело должно совершать обратимый круговой процесс. Непосредственная передача энергии должна происходить при одинаковой температуре тела и рабочего тела, иначе согласно (VI.4.5) увеличится энтропия, и процесс не будет обратимым.

Рассмотрим процесс, в ходе которого рабочее тело получает энергию изотермически при температуре  $T_2$ . Потом адиабатически охлаждается до температуры  $T_1$ , отдает энергию при этой температуре и адиабатически возвращается в первоначальное состояние с температурой  $T_2$ . Этот круговой процесс называют *циклом Карно* (см. Рис. VI.1).



Рабочее тело фактически является катализатором процесса и его можно не рассматривать, сосредоточив внимание только на «горячем» и «холодном» телах.

Пусть нагретое тело теряет энергию

$$\delta E_2 = \delta Q_2 = T_2 \delta S_2 \quad (\text{VI.4.6})$$

а холодное тело получает энергию

$$\delta E_1 = \delta Q_1 = T_1 \delta S_1$$

Поскольку процесс должен быть обратимым, то изменение полной энтропии равно нулю,

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = 0, \quad \delta S_1 = -\delta S_2 \quad (\text{VI.4.7})$$

Работа, совершенная системой равна изменению полной энергии  $\delta E = \delta E_1 + \delta E_2$ :

$$\begin{aligned} |\delta R|_{\max} &= \delta E_2 + \delta E_1 = T_2 \delta S_2 + T_1 \delta S_1 = \\ &= (T_2 - T_1) \delta S_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \cdot T_2 \delta S_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \cdot \delta E_2 \end{aligned} \quad (\text{VI.4.8})$$

Коэффициентом полезного действия  $\eta$  называется отношение совершенной работы к затраченной энергии, поэтому максимальный коэффициент полезного действия тепловой машины равен

$$\eta_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_1}, \quad (\text{VI.4.9})$$

где  $T_2$  - температура нагревателя, а  $T_1$  - температура холодильника. В соответствии с этой формулой Второе начало термодинамики в формулировке Клаузиуса звучит так:

«Невозможно создать такое периодически действующее устройство, которое могло бы осуществлять перенос тепла от более нагретого тела к менее нагретому, не оказывая при этом никаких дополнительных эффектов».