

ной логики. В то же время не следует забывать, что систематическая формулировка теории иногда может быть очень полезна, позволяя ясно понять, какие факты являются наиболее существенными и какое место занимают логические выводы при построении физической теории. В конце XIX столетия, когда физика стала царицей точных наук, по крайней мере некоторые физики придерживались взгляда, что конечной целью теоретической физики является строгое аксиоматическое построение физических теорий. Такая точка зрения развивалась под очень сильным влиянием аксиоматического подхода, которого придерживались в то время почти все математики во главе с великим Давидом Гильбертом.

Из всех физических теорий термодинамика, по-видимому, лучше всех подходит для подобного аксиоматического построения, идеальным примером которого является евклидова геометрия. Действительно, даже в классической физике термодинамика занимает особое положение, выделяясь своим строго логическим построением, опирающимся на несколько фундаментальных законов. Эти законы являются абстракцией нашего опыта и принимаются за аксиомы. По своей простой структуре термодинамика напоминает геометрию.

Среди многочисленных попыток аксиоматического построения термодинамики наиболее известной и наиболее успешной, по-видимому, является теория Каратеодори [2]. Он заменил традиционное выражение для второго закона очень простым утверждением, которое приводилось в § 3. Это утверждение основывается на следующей математической теореме: пфаффа форма

$$d'Q = X dx + Y dy + Z dz$$

имеет интегрирующий множитель в том и только в том случае, когда в любой окрестности точки P существует хотя бы одна точка P' , которая не может быть достигнута из точки P вдоль какой-либо кривой, лежащей на поверхности, определяемой условием $d'Q = 0$. Критический обзор теории Каратеодори, написанный доступно для студентов-физиков, содержится в старой статье Борна [3] (см. также [4]).

ПРИМЕРЫ

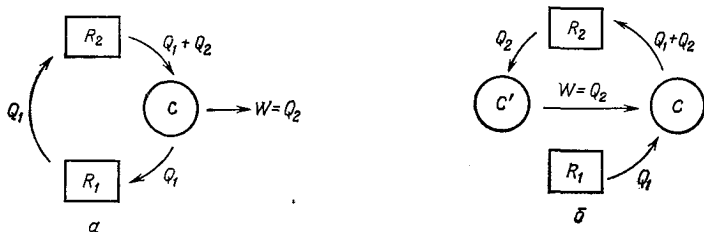
1. Вывести принцип Клаузиуса из принципа Томсона, а также принцип Томсона из принципа Клаузиуса.

РЕШЕНИЕ

Чтобы доказать, что принцип Клаузиуса можно вывести из принципа Томсона, достаточно доказать, что если принцип Клаузиуса нарушается, то принцип Томсона также нарушается. Принцип Клаузиуса будет нарушен, если от низкотемпературного теплового резервуара R_1 будет взято количество тепла Q_1 ($Q_1 > 0$) и передано более горячему тепловому резервуару R_2 без каких-либо других изменений системы. Предположим, что такой процесс возможен. Объединим его с циклом Карно C , действующим между двумя тепловыми резервуарами R_2 и R_1 . От резервуара R_2 берется тепло $Q_1 + Q_2$ (величина Q_2 также положительна), а резервуару R_1 передается тепло Q_1 , при этом производится работа, эквивалентная Q_2 (фиг. 26, а). Тогда суммарным результатом дей-

ствия двух процессов будет полное преобразование в работу количества тепла Q_2 , взятого от резервуара R_2 . Это является нарушением принципа Томсона.

Докажем теперь, что в случае нарушения принципа Томсона принцип Клаузиуса также нарушается. При нарушении принципа Томсона возможно, как указывалось выше, получить положительное количество тепла Q_2 ($Q_2 > 0$) от теплового резервуара R_2 и полностью преобразовать это тепло в работу (без других изменений системы). Объединим этот процесс с циклом Карно, при котором от холодного резервуара R_1 берется количество тепла



Ф и г. 26.

Q_1 (> 0) и резервуару R_2 передается тепло $Q_1 + Q_2$ (фиг. 26, б). При этих двух процессах не происходит никаких других изменений, кроме передачи тепла Q_1 от холодного резервуара R_1 к горячему резервуару R_2 . Это противоречит принципу Клаузиуса.

2. Показать, что внутренняя энергия вещества с уравнением состояния в форме $p = f(V) T$ не зависит от объема. Здесь p — давление, T — абсолютная температура, $f(V)$ — функция только от V .

РЕШЕНИЕ

В соответствии с (2.16) внутренняя энергия U и энтропия S удовлетворяют соотношениям

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV), \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T}, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (3)$$

Из уравнения $\partial^2 S / \partial T \partial V = \partial^2 S / \partial V \partial T$ (условие того, что dS

является полным дифференциалом) имеем

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial V} \right) + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right).$$

Так как $\partial^2 U / \partial T \partial V = \partial^2 U / \partial V \partial T$, то

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right)_V, \quad (4)$$

или

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (5)$$

Подставим $p = f(V)T$; тогда правая часть соотношения (4) обращается в нуль, следовательно,

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

т. е. U не зависит от V .

3. Внутренняя энергия u единицы объема газа является функцией только от T , а уравнение состояния газа имеет вид $p = u(T)/3$. Определить функциональную форму $u(T)$.

РЕШЕНИЕ

Рассмотрим газ, имеющий температуру T и заключенный в объеме V . Внутреннюю энергию U можно записать в форме

$$U = Vu(T). \quad (1)$$

Подставляя в соотношение (5) примера 2 соотношение (1) и уравнение состояния $p = u(T)/3$, получаем

$$u(T) = \frac{1}{3} T \frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3} u(T), \quad T \frac{du(T)}{dT} - 4u(T) = 0. \quad (2)$$

Интегрируя, находим

$$\ln u(T) - 4 \ln T = \text{const}, \quad u(T) = \text{const} \cdot T^4,$$

т. е. внутренняя энергия u пропорциональна четвертой степени температуры. (Таким газом является поле теплового излучения, т. е. газ квантов света — фотонов.)

4. Пусть цикл Карно действует между тепловыми резервуарами с температурами T_1 и $T_2 = T_1 - dT$, а рабочим веществом служит газ. Используя этот цикл, доказать следующее уравнение:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right],$$

где p — давление, V — объем и U — внутренняя энергия.

РЕШЕНИЕ

Пусть V_i — объем газа в состоянии i ($i = 1, 2, 3, 4$), Q_1 и Q_2 — количество тепла, поглощенного при изотермических процессах $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 4$ (фиг. 27). Из первого закона термодинамики (2.19) следует

$$Q_1 = \int_1^2 \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV, \quad (1)$$

$$Q_1 + Q_2 = \int_1^2 p dV + \int_2^3 p dV + \int_3^4 p dV + \int_4^1 p dV. \quad (2)$$

Так как цикл Карно предполагается идеальным, справедливо соотношение (2.6)

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (3)$$

Поскольку разность температур $dT = T_1 - T_2$ бесконечно мала, мы можем считать $V_2 \approx V_3$ и $V_4 \approx V_1$ и отбросить в уравнении (2) второй и четвертый члены. Кроме того, разность давлений p в соответствующих точках (т. е. точках, отвечающих одинаковым значениям объема) изотерм $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 4$ бесконечно мала и ее можно положить равной $(\partial p / \partial T)_V \times (T_2 - T_1) = -(\partial p / \partial T)_V dT$. При этом соотношение (2) принимает вид

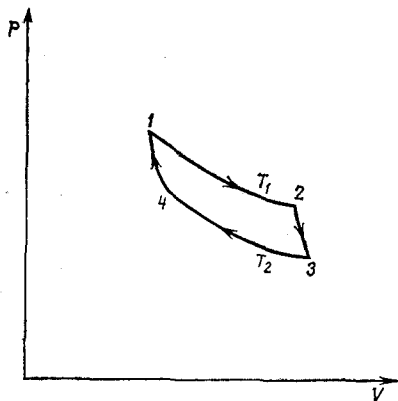
$$Q_1 + Q_2 = \int_1^2 p dV + \int_3^4 p dV = \int_1^2 p dV - \int_4^3 p dV = dT \int_1^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (4)$$

Теперь соотношение (3) можно переписать в виде

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{1}{T_2} (Q_1 + Q_2) - \frac{dT}{T_2^2} Q_1 = 0, \quad (5)$$

ИЛИ

$$Q_1 + Q_2 = \frac{dT}{T_2} Q_1. \quad (6)$$



Ф и г. 27.

Из соотношений (4), (6) и (1) находим

$$\int_1^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = \frac{1}{T_2} \int_1^2 \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (7)$$

Так как состоянием 2 может быть любая точка изотермы, проходящей через состояние 1, из соотношения (7) следует

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]. \quad (8)$$

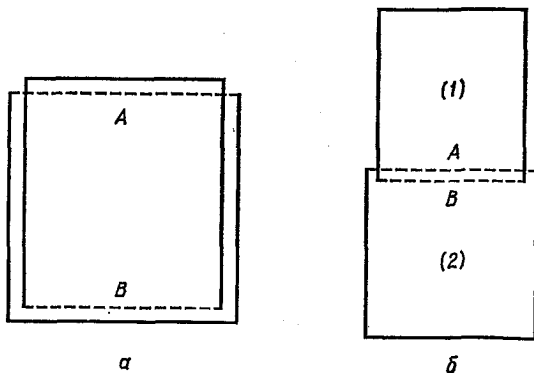
5. Происходит диффузионное смешение идеальных газов двух сортов, первоначально находившихся в двух сосудах и имевших одинаковые давления и температуры. Показать, что при этом энтропия возрастает на величину

$$\Delta S = -R \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right), \quad (1)$$

где n_1 и n_2 — число молей компонентов. Принять, что в процессе диффузии не происходит изменения давления и температуры, а парциальное давление каждого компонента смеси пропорционально молярной концентрации.

РЕШЕНИЕ

Вначале газы 1 и 2 занимали объемы $V_1 = n_1 RT/p$ и $V_2 = n_2 RT/p$ и были разделены перегородками. После устранения



Ф и г. 28.

перегородки они перемешиваются за счет диффузии. Вместо того чтобы обсуждать диффузионный процесс, сначала рассмотрим процесс, который обратимым образом разделяет смесь газов

в состоянии $(V = V_1 + V_2, T, p)$ на чистые газы, находящиеся в состояниях (V, T, p_1) и (V, T, p_2) . Такой процесс может быть реализован с помощью устройства, изображенного на фиг. 28. Контейнер объемом V состоит из двух контейнеров, причем полупроницаемая стенка B пропускает только частицы газа 2, в то время как полупроницаемая стенка A пропускает только частицы газа 1. Давление, которое оказывает на полупроницаемую перегородку не пропускаемый ею газ, равно его парциальному давлению. Отсюда следует, что при разделении двух контейнеров стенки контейнера с газом 1 испытывают парциальное давление p_1 , так что полная сила, действующая на контейнер, равна нулю. Следовательно, при адиабатическом процессе работа не совершается, и внутренняя энергия и температуры остаются неизменными. Соответственно не происходит и изменения энтропии. Чтобы вернуть газы в исходные состояния, разделенные газы изотермически сжимаются от объема V до объемов V_1 и V_2 соответственно. Интегрируя выражение $dS = d'Q/T = pdV/T = nRdV/V$, получаем приращение энтропии для каждого компонента

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1}{V}, \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_2}{V}. \quad (2)$$

Таким образом, сумма $\Delta S_1 + \Delta S_2$ представляет собой изменение энтропии при обратимом разделении смешанных газов. Следовательно, увеличение энтропии при диффузии должно быть равно

$$\begin{aligned} \Delta S &= -(\Delta S_1 + \Delta S_2) = -R \left(n_1 \ln \frac{V_1}{V} + n_2 \ln \frac{V_2}{V} \right) = \\ &= -R \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right). \end{aligned}$$

6. Показать, что для адиабатического изменения абсолютной температуры T магнетика, подчиняющегося закону Кюри $M = CH/T$ (M — намагниченность, H — магнитное поле, C — константа), справедливо соотношение

$$dT = \frac{CH}{C_H T} dH,$$

где C_H — теплоемкость на единицу объема при постоянном магнитном поле.

РЕШЕНИЕ

Обозначим внутреннюю энергию, энтропию и намагниченность на единицу объема соответственно через u , s и M (изменение объема не учитываем). Энтропия s является функцией от T и H ,

поэтому имеет место равенство

$$T ds = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_H dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial H} \right)_T dH. \quad (1)$$

Согласно определению, $C_H = T (\partial s / \partial T)_H$. Кроме того, имеет место соотношение

$$\left(\frac{\partial s}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H, \quad (2)$$

которое доказывается следующим образом: из равенства $du = T ds + H dM$ вытекает

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_H &= T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_H + H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H, \\ \left(\frac{\partial u}{\partial H} \right)_T &= T \left(\frac{\partial s}{\partial H} \right)_T + H \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T. \end{aligned} \quad (3)$$

Продифференцируем первое из этих соотношений по H , а второе по T ; после этого, приравняв их правые части, приходим к соотношению (2). Подставляя (2) в (1), с учетом определения C_H находим

$$T ds = C_H dT + T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH.$$

При адиабатических условиях ($ds = 0$) отсюда получается требуемое соотношение

$$dT = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH = \frac{CH}{C_H T} dH.$$

7. Доказать, что если не происходит обмен веществом между системой и термостатом, то минимальная работа dW_{\min} равна:

а) приращению свободной энергии dF при постоянных температуре и объеме;

б) приращению термодинамического потенциала Гиббса dG при постоянных температуре и давлении.

РЕШЕНИЕ

При изотермическом процессе температура системы равна температуре $T^{(e)}$ термостата, поэтому (2.24) принимает вид

$$dW_{\min} = dU - T ds + p^{(e)} dV = dF + p^{(e)} dV. \quad (1)$$

Здесь мы воспользовались определением свободной энергии (2.22). При постоянном объеме ($dV = 0$) соотношение (1) означает, что $dW_{\min} = dF$. Если давление системы постоянно и равно внешнему давлению $p^{(e)}$, то соотношение (1), согласно определению термодинамического потенциала Гиббса (2.23), дает $dW_{\min} = dG$.