

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ И ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА****§ 21. Внутренняя энергия макроскопической системы
Первое и второе начала термодинамики**

Располагая аппаратом гиббсовской статистики, мы можем перейти к последовательному построению теории тепловых свойств вещества. Прежде чем перейти к выполнению этой программы, необходимо кратко остановиться на истории развития теории тепла.

Развитие техники и повсеместное распространение тепловых машин в первой половине XIX века настоятельно требовали развития теории тепловых процессов. Между тем, представления о природе тепла были еще весьма туманными. Физика первой половины XIX века была еще очень далека от построения теории тепловых процессов на основе молекулярных представлений. Поэтому развитие теории пошло по весьма своеобразному пути.

Экспериментальное установление Джоулем механического эквивалента тепла и неудача всех попыток создания вечного двигателя (*perpetuum mobile*), с помощью которого можно было бы получать полезную работу без каких-либо изменений в окружающих телах, позволили сформулировать некоторый общий принцип, получивший название первого начала термодинамики. Первое начало термодинамики представляет частный случай закона сохранения энергии в применении к тепловым процессам.

Если количество тепла, получаемое системой и выраженное в механических единицах, равно δQ , то первое начало термодинамики гласит:

$$\delta Q = -\delta W + \delta E, \quad (21,1)$$

где $\{-\delta W\}$ — механическая работа, которую производят внешние силы над системой, получающей тепло. Разность $\delta Q - (-\delta W)$ между полученным теплом и произведенной работой представляет часть тепла, затрачиваемую на изменение внутреннего со-

стояния системы. Заметим, что выбор знаков при работе и количестве тепла является условным.

Величина E , представляющая функцию внутреннего состояния системы, получила название внутренней энергии. При так называемом круговом процессе, при котором система после всех изменений возвращается в первоначальное состояние, алгебраическая сумма всех теплот и произведенной работы равна нулю. Это означает, что при круговом процессе система получает извне столько же тепла и механической работы, сколько и отдает. Отсюда следует, что изменение внутренней энергии системы при круговом процессе равно $\oint dE = 0$. Последнее равенство означает, что внутренняя энергия является однозначной функцией состояния системы. Таким образом, соотношение (21,1) выражает закон сохранения энергии. Его записывают обычно в виде

$$dE = \delta Q + \delta W.$$

Второе основное положение феноменологической термодинамики, получившее название второго начала термодинамики, также представляет обобщение результатов многочисленных опытных данных. Второе начало термодинамики гласит, что невозможно систематически отнимать тепло от системы и полностью превращать его в работу без того, чтобы в системе или окружающих ее телах одновременно не произошли какие-то другие изменения.

Машина, которая, отнимая тепло от тела, систематически превращала бы его в работу, получила название вечного двигателя II рода. Ясно, что если бы такая машина могла быть построена, окружающие нас большие тела, например океаны, служили бы практически неиссякаемым резервуаром работы. Между тем, все попытки создания такого рода машины не увенчались успехом.

Таким образом, второе начало термодинамики, как и первое, опиралось на многочисленные и достоверные опытные факты. Ниже будет показано, как из приведенной качественной формулировки второго начала можно перейти к его количественной формулировке. Оказалось, что, опираясь на математические формулировки первого и второго начал термодинамики, можно построить феноменологическую теорию тепловых процессов, получившую название термодинамики. Все выводы термодинамики обладали той же степенью достоверности, что и положенные в их основу первое и второе начала, что делало их совершенно бесспорными.

В достоверности и общности выводов заключается важнейшее достоинство термодинамических методов исследования. Недостаток их заключается в том, что они не раскрывают

физической, молекулярной сущности тепловых процессов. Поэтому построение молекулярной теории тепла и выяснение молекулярной сущности термодинамических понятий явились важнейшим этапом развития теории тепла и физики в целом.

В настоящее время термодинамика и молекулярная теория тепловых процессов — статистическая термодинамика — составляют неразрывное целое.

Ниже на конкретных примерах мы будем иметь возможность убедиться в том, что феноменологическая и статистическая термодинамика не противоречат, а взаимно дополняют друг друга.

В основу молекулярной теории тепловых свойств вещества мы положим следующее, весьма естественное допущение:

«Внутренняя энергия макроскопического тела тождественна со средней энергией $\bar{\epsilon}$, вычисленной по законам статистической физики».

В дальнейшем мы будем рассматривать тепловые свойства макроскопических систем, содержащих весьма большое число частиц и находящихся в состоянии статистического равновесия. Поскольку в системе, содержащей весьма большое число частиц и находящейся в состоянии статистического равновесия, средняя энергия $\bar{\epsilon}$ практически точно совпадает с ее истинной энергией, это допущение можно сформулировать иначе:

«Внутренняя энергия всякого макроскопического тела представляет энергию теплового движения молекул, из которых построено тело».

Нужно заметить, что в настоящее время это положение настолько обосновано экспериментально и теоретически, что термин «предположение» кажется излишним.

Мы считали, однако, не лишним подчеркнуть что отождествление средней энергии движения молекул $\bar{\epsilon}$ с термодинамической энергией E является основой дальнейшего изложения. Все другие утверждения, имеющие менее очевидный характер, например, статистическая трактовка второго начала термодинамики, которую мы будем разбирать в следующих параграфах, не требуют для своего обоснования каких-либо новых допущений или ссылок на опыт, а являются прямым следствием этого единственного допущения.

Для фактического вычисления средней энергии системы мы должны воспользоваться общим правилом § 16 (уравнение (16,16)). В применении к энергии оно гласит:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum \epsilon_i e^{-\frac{\epsilon_i}{\theta}} \Omega(\epsilon_i)}{\sum e^{-\frac{\epsilon_i}{\theta}} \Omega(\epsilon_i)}$$

суммирование ведется по всем уровням энергии системы,

Выражение для средней энергии $\bar{\epsilon}$ можно переписать в более компактном виде. Именно, из очевидного тождества

$$\frac{\partial}{\partial \left(-\frac{1}{\theta}\right)} \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{\theta}} \Omega(\epsilon_i) = \frac{\partial Z}{\partial \left(-\frac{1}{\theta}\right)} = \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{\theta}} \epsilon_i \Omega(\epsilon_i)$$

следует, что $\bar{\epsilon}$ можно написать в виде

$$\bar{\epsilon} = \frac{\partial}{\partial \left(-\frac{1}{\theta}\right)} \ln Z = \theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta}. \quad (21,2)$$

Из формулы (21,2) следует, что для нахождения средней энергии системы достаточно знать ее функцию состояний Z . В силу сделанного нами предположения о тождестве средней и термодинамической энергии системы мы будем всегда писать

$$E = \frac{\partial}{\partial \left(-\frac{1}{\theta}\right)} \ln Z = \theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta}. \quad (21,3)$$

Из приведенных формул следует, что состояние макроскопической системы, и в частности ее внутренняя энергия, зависит от температуры термостата θ . В состоянии статистического равновесия температура системы равна температуре ее окружения (термостата), так что можно говорить о зависимости энергии тела от его собственной температуры.

Внутренняя энергия макроскопической системы обладает важным свойством аддитивности: энергия сложной системы равна сумме энергий ее макроскопических частей. Это утверждение имеет, разумеется, приближенный характер. Оно предполагает, что энергией взаимодействия между частями можно пренебречь. В случае макроскопических частей это обычно можно пренебречь, поскольку она имеет характер поверхностной энергии (см., впрочем, § 65).

§ 22. Работа и давление

Помимо температуры, состояние тела, находящегося в статистическом равновесии, зависит от внешних условий. Внешние условия, в которых находится тело, определяются значением внешних полей, действующих на тело.

Согласно сказанному в начале § 8, объем тела также определяется силовыми полями, действующими на поверхность тела; стенки сосуда представляют поле сил, изображенное на рис. 34.

Внешние условия можно характеризовать заданием некоторых величин, носящих название внешних параметров. Внешние