

движения и квантовых состояний системы. Конкретизации найденных закономерностей будут посвящены следующие главы, в которых общие законы статистической физики будут применены к различным физическим системам.

Та общность, с которой мы формулировали статистические законы, имеет очень существенные преимущества. Именно, благодаря общности статистических законов, найденных первоначально для систем, подчиняющихся законам классической механики, они и поныне нисколько не устарели и подверглись лишь незначительным видоизменениям, связанным с заменой классических систем квантовыми. Эта же общность законов статистической механики позволила не ограничивать круг ее рассмотрения чисто тепловыми процессами, которые составили первоначальную основу статистики, но включить в него самые разнообразные свойства вещества — электрические, магнитные, химические и т. п. Эти свойства вещества будут рассмотрены в ч. IV книги. Пока же мы ограничимся изучением тепловых свойств вещества.

§ 33. Определение термодинамических величин из опытных данных

Рассмотрим теперь общие методы нахождения термодинамических величин из опытных данных. Прежде чем перейти к термодинамическим потенциалам, обсудим вопрос об установлении шкалы абсолютной температуры. Для получения этой шкалы необходимо найти некоторую взаимосвязь между абсолютной температурой и эмпирической температурой, измеряемой в произвольной шкале любым термометром.

Найдем связь между величинами $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$, воспользовавшись формулой (31,7):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

Пользуясь (24,6) и (30,7), имеем

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Пусть теперь температура измеряется в произвольной эмпирической шкале температур t , для которой можно написать

$$t = f(T) \quad \text{или} \quad T = \varphi(t).$$

где f — неизвестная функция. Тогда, очевидно,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_t, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V \frac{dt}{dT}.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_t = -p + \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V \frac{dt}{d \ln T},$$

откуда

$$\frac{d \ln T}{dt} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V}{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_t + p} = \psi(t, V). \quad (33,1)$$

В правой части уравнения (33,1) стоят только непосредственно измеряемые величины, выражаемые через объем V и эмпирическую температуру t . Поэтому, определив на опыте функцию $\psi(t, V)$, можно, проинтегрировав (33,1), найти зависимость T от t . Фактически для установления абсолютной шкалы температур, например, при температурах, близких к абсолютному нулю или очень высоких, пользуются не только тепловыми, но и магнитными или оптическими методами измерений.

Перейдем теперь к методам нахождения термодинамических величин. Проще всего определение энтальпии.

При постоянном давлении

$$dH = T dS = C_p dT.$$

Интегрируя, имеем

$$H = \int_{T_1}^T C_p(T) dT + H_1. \quad (33,2)$$

Для экспериментального нахождения $H(T)$ необходимо измерить теплоемкость C_p во всем интервале температур и знать H_1 при некоторой температуре. Если, как это обычно бывает, нас интересуют изменения теплосодержания, то

$$\Delta H = H(T) - H(T_1) = \int_{T_1}^T C_p(T) dT$$

и постоянная H_1 выпадает.

Для абсолютного измерения H необходимо воспользоваться свойствами H при абсолютном нуле, устанавливаемыми третьим началом термодинамики (см. ниже § 35).

При плавлении и парообразовании происходит рост энтальпии при фиксированной температуре (см. § 62).

Нахождение энтропии производится по тем же значениям теплоемкости

$$S = \int_{T_1}^T \frac{C_p dT}{T} + S_1 = \int_{T_1}^T C_p d \ln T + S_1.$$

Значение S получается графическим интегрированием кривой $C_p = f(\ln T)$. Изменение энтропии

$$\Delta S = S(T) - S(T_1) = \int_{T_1}^T C_p d \ln T. \quad (33,3)$$

Значение $S(0)$ определяется третьим началом термодинамики (см. § 35).

Для нахождения энтропии жидкости и пара необходимо учитывать изменение энтропии при поглощении скрытого тепла плавления и парообразования (см. § 62).

Зависимость энтропии от давления определяется из формулы (30,8):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -V\alpha.$$

Интегрируя, находим

$$S(T, p) = - \int_{p_1}^p \alpha V dp + S(T, p_1) \quad (33,4)$$

или для изменения энтропии

$$S(T, p) - S(T, p_1) = - \int_{p_1}^p \alpha V dp. \quad (33,5)$$

Зная уравнение состояния $V = V(T, p)$, можно найти коэффициент теплового расширения α и по формуле (33,5) — зависимость энтропии от давления.

Зная H , S и уравнение состояния, можно найти все остальные термодинамические потенциалы:

$$E = H - pV,$$

$$F = E - TS.$$

$$\Phi = F + pV.$$

Таким образом, для нахождения всех термодинамических потенциалов данного вещества необходимо:

1) измерить теплоемкость во всем интересующем интервале температур,

2) измерить коэффициент теплового расширения и

3) определить уравнение состояния.

При этом H , E и S определяются с точностью до некоторой постоянной, представляющей значение этих величин при некоторой температуре, F и Φ — с точностью до линейной функции температуры.

В заключение следует остановиться на термодинамических потенциалах химических соединений. При образовании химического соединения происходят изменения энтальпии ΔH и энтропии $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ (§ 67). Соответственно термодинамические потенциалы химических соединений аддитивно слагаются из их значений для исходных веществ и их изменений в ходе реакции.

Введение термодинамических потенциалов позволяет в принципе определить термодинамические потенциалы любых сложных веществ, если известны термодинамические потенциалы входящих в них элементов и теплоты химических реакций образования соединений.

§ 34. Дросселирование

Важную роль в современной технике играет процесс, при котором газ, занимавший первоначально объем V_1 при постоянном давлении p_1 , выходит из сосуда и переходит, снова при постоянном давлении p_2 , в сосуд с объемом V_2 . Этот процесс получил название процесса дросселирования или процесса Джоуля — Томсона.

Процесс дросселирования является одним из основных методов получения низких температур в современной криогенной технике. Фактически процесс дросселирования осуществляется путем медленного продавливания газа из одного сосуда в другой через систему тонких капилляров, представляющих большое гидродинамическое сопротивление протеканию газа. Большое гидродинамическое сопротивление обеспечивает малую макроскопическую скорость движения газа. Продавливание газа производится в адиабатических условиях, для чего аппарат покрывается теплоизолирующим материалом.

Поскольку к системе не подводится тепло, а диссипацией энергии из-за трения (ввиду малой скорости движения газа) можно пренебречь, изменение внутренней энергии газа ΔE равно механической работе, производимой над газом,

$$\Delta E = E_2 - E_1 = W,$$

где E_1 и E_2 соответственно энергия газа в начальном и конечном состояниях. Последняя складывается из производимой над газом работы сжатия при давлении p_1 (от начального объема V_1 до конечного объема, равного нулю) и производимой газом работы расширения при давлении p_2 (от начального объема, равного нулю, до конечного объема V_2), т. е.

$$W = - \left(\int_{V_1}^0 p_1 dV + \int_0^{V_2} p_2 dV \right) = -(p_2 V_2 - p_1 V_1).$$