

Глава III

ЗАКОНЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 8. ОПИСАНИЕ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

8.1. Параметры термодинамического состояния

Исторически термодинамика как наука сложилась ранее выяснения сущности теплового движения, поэтому метод исследования в термодинамике не опирается на представления о внутреннем движении и называется феноменологическим.

Любой макроскопический объект может рассматриваться как термодинамическая система. Современная термодинамика изучает как системы, находящиеся в равновесии, так и системы, не находящиеся в равновесии. В данном курсе преимущественно рассматривается равновесная термодинамика. (Но при этом некоторые выводы оказывается возможным сделать и о неравновесных системах.)

Хотя особенностью термодинамического метода является отказ от исследования микроскопического движения внутри физического тела, такое движение существует. Термодинамика, ничего «не зная» о внутреннем движении, вынуждена постулировать его наличие, приписывать ему определенную энергию, делать какие-то заключения о его свойствах и макроскопических характеристиках. Все вводимые в этой науке положения основаны на изучении и обобщении экспериментальных данных. Мы же изучаем термодинамику, опираясь на статистические представления о природе теплового движения, тепловых явлений и свойств. На этой основе термодинамические понятия, величины и законы должны получить статистическое толкование. Поэтому наряду с термодинамическими понятиями и положениями далее будут даваться их статистические интерпретации.

Термодинамические системы отличаются друг от друга количеством вещества, объемом, химическим составом и внутренним строением, давлением, температурой, намагниченностью, электрическим состоянием, поверхностным натяжением и т. д. Разнообразные свойства веществ и явлений описываются с помощью физических величин, которые называются параметрами системы. Совокупность значений независимых параметров определяет состояние системы. Какими именно параметрами можно с достаточной полнотой описать конкретный объект или происходящий процесс, указывает опыт.

Параметры делятся на внешние и внутренние. Внутренние параметры зависят от свойств системы, внешние параметры целиком определяются действием тел, не входящих в систему. Если, например, газ

заключен в сосуд, то его объем есть внешний параметр, а давление — внутренний. Но указанное деление зависит от конкретной ситуации. Поэтому в иных условиях объем газа может оказаться внутренним параметром, а давление — внешним (например, если газ в цилиндре сжат поршнем).

Различают еще параметры интенсивные и экстенсивные. В первую группу входят величины, не зависящие непосредственно от массы или количества вещества в системе. Это, например, давление, температура. Параметры, пропорциональные массе или числу частиц, относятся ко второй группе. Экстенсивными величинами являются, например, энергия и объем системы. Если две одинаковые системы, находящиеся в одинаковых условиях, соединить вместе, то значения интенсивных факторов сохранятся, а объем и энергия объединенной системы будут вдвое больше, чем каждой из подсистем. Экстенсивные параметры характеризуют систему как целое и обладают свойством аддитивности, интенсивные же параметры принимают определенные значения в каждой точке.

Заметим еще, что часть параметров являются механическими характеристиками системы, таковы масса, объем, давление. К ним принадлежит фактически и энергия системы, складывающаяся из механических энергий входящих в нее частиц. Другие параметры описывают электрические или, скажем, оптические свойства. А третьи специфичны для термодинамики как науки о тепловых свойствах тел; это, например, температура, энтропия и др. Известно, что давление, энергия и другие характеристики систем зависят от температуры. Отсюда видно, что эти термодинамические величины не вполне тождественны со своими механическими аналогами.

8.2. Равновесное состояние в термодинамике

Если параметры системы постоянны во времени, то состояние называется стационарным. Изменение хотя бы одной характеристики свидетельствует об изменении состояния, о том, что происходит какой-то физический процесс.

Стационарное состояние системы, в котором достигнута полная однородность во всех возможных отношениях и отсутствуют любые потоки, называется равновесным.

Система, не обменивающаяся с внешними телами ни энергией, ни частицами, называется замкнутой. Опыт показывает, что во всех замкнутых системах, где температура, давление, концентрация какого-либо вещества и другие величины имеют не одинаковые значения в различных точках, происходит процесс выравнивания, продолжающийся до тех пор, пока система не станет однородной. *Замкнутая система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно из него не выходит.*

Статистическая интерпретация этого положения уже дана в главе II, — с этой точки зрения равновесное состояние есть наиболее вероятное. Системы, находящиеся в равновесном состоянии, в известном смысле являются простейшими: в статистической теории они описы-

ваются простыми и универсальными функциями статистического распределения — микроканоническим или каноническим распределением.

Физические величины, описывающие равновесное макроскопическое состояние, называются термодинамическими.

В статистической термодинамике все внутренние термодинамические параметры определяются как средние значения, вычисленные по распределению (см. § 5.2). Термодинамика не учитывает флуктуаций физических величин, однако в статистической теории их специально изучают (см. гл. VII).

Внешние термодинамические параметры считаются точно заданными, т. е. флуктуации здесь принципиально не учитываются.

Для равновесного состояния характерно наименьшее число параметров, описывающих систему. Кроме того, между ними существуют определенные зависимости, отражающие взаимосвязь свойств системы и происходящие в ней процессы. Изучение этих зависимостей входит в содержание термодинамики. В качестве примера таких зависимостей можно привести уравнение состояния идеального газа

$$PV = \frac{m}{\mu} RT,$$

выражение для его внутренней энергии

$$U = \frac{m}{\mu} C_v T$$

и т. д., которые известны из курса общей физики. Если в термодинамике подобные зависимости являются обобщением опыта, то статистическая термодинамика выводит их теоретически из своих исходных положений (см. § 14).

При этом оказывается, что *все внутренние параметры есть функции внешних параметров и температуры*. Это означает, например, что задание объема, температуры и числа частиц однозначно определяет состояние газа, так как энергия, давление, энтропия и другие величины находятся через V , T и N .

8.3. Внутренняя энергия

Выше выяснена особая роль энергии для описания статистических закономерностей системы микрочастиц. Обращалось внимание на то, что для применения статистического метода характерно равенство энергии системы сумме энергий ее частей.

Фундаментальная роль энергии сохраняется и в термодинамике. Поскольку и здесь движение системы как целого в пространстве не рассматривается, вся энергия системы отождествляется с внутренней энергией. Она является однозначной функцией состояния системы, которое определяется температурой и внешними параметрами.

Такая точка зрения на энергию подтверждается статистической физикой. Согласно ее законам внутреннюю энергию можно опреде-

лить как среднее от энергии системы по каноническому распределению Гиббса (7.16):

$$U = \bar{E} = \frac{\sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}}. \quad (8.1)$$

Термодинамика, как и статистика, изучает только такие системы, энергия которых есть аддитивная величина: энергия системы равна сумме энергий ее частей. Фактически это означает некоторую идеализацию реальных объектов. Энергия системы, состоящей из двух подсистем, равна, в общем случае, сумме энергий подсистем и энергии их взаимодействия в зоне непосредственного контакта. Для макроскопических тел последним слагаемым практически всегда можно пренебречь.

Важное значение внутренней энергии в термодинамике обусловлено законом сохранения энергии. Выяснение особенностей превращений внутренней энергии в другие виды или передачи ее другим телам составляет главную задачу термодинамики. (Некогда использование внутренней энергии в тепловых машинах послужило толчком к развитию термодинамики.)

8.4. Термодинамическая температура

Понятие температуры является фундаментальным для теории тепловых явлений. Мы уже рассматривали статистическую температуру $\theta = kT$ в § 7.2 — она характеризует равновесное состояние системы в целом, являясь мерой интенсивности внутреннего движения. От θ непосредственно зависит распределение частиц по энергиям: чем выше θ , тем больше частиц с большой энергией, и наоборот. Кроме того, параметр θ позволяет судить о наличии или отсутствии равновесия между двумя системами с различными или одинаковыми значениями этого параметра. Аналогичным образом в термодинамике понятие температуры связано с теплообменом между двумя системами.

Для уяснения понятия теплообмена проведем следующие рассуждения. Допустим, что можно изменить энергию системы микрочастиц без изменения спектра допустимых квантовых состояний системы, которые задаются внешними условиями (и видом частиц). Согласно формуле (8.1) это значит, что энергетические уровни системы остаются прежними, а изменение энергии системы происходит за счет изменения заселенности уровней — в одних состояниях она становится больше, а в других — меньше. Поскольку состояние системы осталось равновесным, в формуле канонического распределения изменится только модуль θ или температура. Такого рода процессы широко распространены в природе: при неизменных внешних параметрах изменяется энергия системы и ее температура. Это нагревание и охлаждение тел. В природе существует специфический атомно-молекулярный механизм передачи энергии от одного тела к другому за счет взаимодействия

частиц в зоне прямого контакта тел. Он носит название теплопередачи, а количество передаваемой энергии называется теплотой.

Пусть две системы имеют температуры T_1 и T_2 . Объединим их в одну. По виду канонического распределения не трудно заключить, что равновесное распределение сохранится только при условии $T_1 = T_2$ (см. § 7.2). В противном случае система окажется в неравновесном состоянии, между ее частями будет происходить теплообмен до тех пор, пока не установится равновесное состояние. При теплообмене температура одного тела уменьшается, а температура другого увеличивается до выравнивания. Следовательно, теплота передается от тела с большей температурой телу с меньшей температурой. (Этот вопрос будет подробнее обсужден в § 10.2.)

Указанные соображения о теплопередаче, понятные с точки зрения статистической физики, лежат в основе феноменологического определения температуры в термодинамике. Возьмем две системы с фиксированными внешними параметрами. Пусть каждая из них находится в равновесии. Если привести их в контакт, чтобы они могли взаимодействовать и обмениваться энергией, то произойдет одно из двух: либо обе системы останутся в равновесии и, следовательно, объединенная система тоже окажется в равновесии, либо равновесие систем нарушится, их состояние изменится. Таким образом, все макроскопические системы обладают свойством находиться или не находиться в равновесии друг с другом при указанных условиях. Возникает необходимость охарактеризовать состояние термодинамических систем специфической величиной, которая и получила название термодинамической температуры.

Объективное измерение температуры возможно благодаря транзитивности термодинамического равновесия. Пусть имеются три равновесные системы: A , B и C . Если при установлении контакта система C оказывается в равновесии с каждой из двух систем A и B в отдельности, то системы A и B при осуществлении контакта между ними будут также в равновесии друг с другом. Иными словами, если температуры систем A и C одинаковы и температуры систем B и C тоже одинаковы, то температуры систем A и B равны. Поэтому можно сравнивать температуры тел, не приводя их в непосредственный контакт друг с другом. Для измерений температуры надо взять систему тел в определенных состояниях и приписать им какие-то числовые значения температуры. Так может быть выбрана шкала температур.

Изменение температуры вызывает изменение других внутренних параметров системы. При фиксированных внешних параметрах эта связь однозначна, что позволяет судить о температуре тела по значениям соответствующей физической величины. На этом основано устройство всех термометров. В зависимости от конструкции термометра температура может быть определена: длиной столбика ртути, объемом газа, электрическим сопротивлением, термоэДС и т. д.

Температуру, которая эмпирически определяется показаниями конкретного термометра, называют эмпирической температурой. Следует заметить, что даже при одинаковом выборе шкалы термометры, если они устроены по-разному, дают совпадающие показания лишь в опорных точках.

Поэтому в термодинамике принципиальное значение имеет измерение температур, не зависящее от выбора того или иного термометра (см. § 10.6).

Широкое применение имеет шкала Кельвина

$$T = t + 273,15 \text{ К}, \quad (8.2)$$

где t — температура по шкале Цельсия (равномерная шкала, в которой значение 0°C приписывается тающему льду, а значение 100°C — воде, кипящей при нормальном атмосферном давлении).

При использовании шкалы Кельвина температуру T , измеряемую по газовому термометру, можно отождествить со статистической температурой в соответствии с формулой (7.15)

$$\theta = kT$$

и температуру измерять не в кельвинах, а в энергетических единицах — джоулях. Причем

$$1 \text{ К} \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж.}$$

§ 9. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

9.1. Равновесные процессы

Термодинамика изучает равновесные процессы. Если в ходе процесса система в каждый момент времени находится в равновесном состоянии, то процесс называется равновесным. Подчеркнем еще раз: и начальное, и конечное, и все промежуточные состояния должны быть равновесными.

В теоретических рассуждениях равновесные процессы обычно считаются протекающими бесконечно медленно, квазистатически. Каждое последующее состояние в ходе процесса бесконечно мало отличается от предыдущего. В каждый момент систему приближенно можно считать неизменяющейся, застывшей в равновесном состоянии. Равновесный процесс есть идеализация реальных физических явлений. Такие модельные представления имеются в каждом разделе физики. Вспомним, например, равномерное движение в механике.

Для выяснения существа приближения, или идеализации, рассмотрим сжатие газа в цилиндре под действием поршня. При движении поршня у его поверхности плотность газа увеличивается. Поэтому в принципе состояния газа при сжатии не равновесны. Однако если уплотнение невелико, захватывает малую часть вещества и рассасывается значительно быстрее, чем поршень проходит расстояние, равное толщине более плотного слоя газа, то отклонением от равновесия можно пренебречь. Другой пример: если системе сообщается теплота через одну из ее границ так, что она практически мгновенно рассеивается по всему объему, то температура в каждой точке будет одинаковой и равновесие сохраняется.

В общем случае процесс можно считать равновесным, если скорость изменения произвольного параметра $\frac{da}{dt}$ в ходе процесса значи-