

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-

тельно меньше средней скорости изменения этого же параметра при релаксации

$$\left| \frac{da}{dt} \right| \ll \frac{|\Delta a|}{\tau}, \quad (9.1)$$

где τ — время релаксации. Отсюда видно, что любой достаточно медленный процесс всегда близок к равновесному. В газах, где при нормальных условиях $\tau \leq 10^{-6}$ с, даже быстрые с обычной точки зрения изменения состояния все еще могут удовлетворять неравенству (9.1).

При равновесном процессе внутренняя энергия оказывается в каждый момент времени однозначной функцией состояния, т. е. функцией определенных внешних и внутренних параметров состояния. А это значит, что изменения энергии определяются изменениями этих параметров. Соотношения, найденные для равновесных процессов, часто пригодны и для описания произвольных процессов, неравновесных и нестатических.

9.2. Работа в термодинамике. Теплота

Любой способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров системы, называется работой. Например, расширение газа происходит при изменении объема. При этом на преодоление сопротивления внешних тел расходуется часть энергии системы. В данном случае понятие работы совпадает с аналогичным механическим понятием. Или при изменении напряженности электрического поля изменяется поляризация вещества. О передаче энергии свидетельствует охлаждение или нагревание диэлектрика. Количество энергии, переданной при совершении работы, также называется работой.

Для равновесных процессов работа A , совершенная при бесконечно малом изменении внешнего параметра λ , равна

$$\delta A = \Lambda d\lambda, \quad (9.2)$$

где Λ — обобщенная сила, сопряженная параметру λ .

Действительно, при равновесном адиабатическом переходе из состояния λ в состояние $\lambda + d\lambda$ энергия изменяется на

$$dU = \frac{\partial U}{\partial \lambda} d\lambda.$$

Убыль энергии равна работе. Отсюда

$$\Lambda = - \left(\frac{dU}{d\lambda} \right)_{\text{ад}}.$$

Величина Λ является внутренним параметром системы и поэтому представляет собой некоторую функцию от температуры и внешних параметров системы.

В качестве примера укажем элементарную работу расширения газа:

$$\delta A = PdV,$$

работу сил поверхностного натяжения:

$$\delta A = -\sigma d\Sigma, \quad (9.3)$$

где Σ — площадь поверхности жидкости, а σ — коэффициент поверхностного натяжения, и работу поляризации диэлектрика, рассчитанную на единицу объема:

$$\delta \vec{A} = -\vec{E} d\vec{D}. \quad (9.4)$$

В последней формуле \vec{E} — напряженность электрического поля, \vec{D} — электрическая индукция, тильда « \sim » указывает на удельный характер величины. (Вывод формулы (9.4) см. в задаче 3.6.)

Работа, произведенная при одновременном изменении нескольких внешних параметров, равна

$$\delta A = \sum_i \Lambda_i d\lambda_i.$$

В § 8.3 уже говорилось об изменении внутренней энергии системы без изменения внешних параметров, т. е. без совершения работы. Опыт показывает, что система может получать и отдавать энергию и при постоянных внешних параметрах. Такой способ передачи энергии от системы к системе называется теплопередачей или теплообменом. Количество энергии, переданное в результате теплообмена, называется теплотой. Теплота обозначается буквой Q . Элементарная теплота процесса часто выражается аналогичным (9.2) соотношением:

$$\delta Q = C dT, \quad (9.5)$$

где C — теплоемкость системы. Однако эта формула не всегда применима, так как система может отдавать и получать теплоту изотермически, без изменения температуры. (Общее выражение для δQ будет получено далее в § 10.1.)

Термины «работа» и «теплота» служат для указания способа перехода энергии от одних тел к другим. Следовательно, соответствующие величины A и Q являются характеристиками совершаемого процесса, а не состояния системы.

9.3. Первое начало термодинамики

В макроскопических процессах и явлениях наблюдается переход различных видов энергии во внутреннюю энергию систем и обратно. Количественная сторона этих взаимопревращений описывается первым началом термодинамики. Существует несколько эквивалентных формулировок этого закона. Но в принципе первое начало есть закон сохранения энергии: *энергия не исчезает и не возникает вновь, она лишь переходит из одной формы в другую и от одного тела к другому.*

Применение этого положения к тепловым процессам исторически означало открытие внутренней энергии как вида энергии. (До этого природу тепловых явлений видели в движении особой субстанции — теплорода.)

Внутренняя энергия любой системы изменяется только при взаимо-

действиях с внешними телами. Поэтому энергия замкнутой системы должна быть постоянной.

При переходах системы из одного состояния в другое энергия изменяется. Каждому состоянию системы соответствует одно и только одно значение энергии. (В противном случае могли бы происходить процессы, которые шли бы с нарушением закона сохранения энергии, поэтому и два последних выделенных утверждения представляют собой возможную формулировку первого начала термодинамики.)

Математическим выражением первого начала является уравнение

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (9.6)$$

Эта формула определяет бесконечно малое приращение внутренней энергии системы dU в некотором процессе. Символы δA и δQ обозначают бесконечно малые работу и теплоту. В формуле (9.6) работа δA положительна, если система совершает работу над внешними телами; теплота δQ положительна, когда система получает ее от других объектов.

Некогда установление факта, что теплота есть переданное количество энергии, а не особая субстанция, имело чрезвычайно важное значение в развитии термодинамики. Однако выяснение единой природы работы и теплоты не устраняет качественных различий этих двух способов передачи энергии. Путем совершения работы данный вид энергии можно преобразовать в любой другой. Теплообмен же служит только для превращения внутренней энергии одной системы во внутреннюю же энергию другой системы. (Другие стороны вопроса о неравноценности теплообмена и работы выяснятся при обсуждении второго начала термодинамики.)

Работа и теплообмен исчерпывают все пути передачи энергии для системы с постоянным числом частиц. Поэтому в левой части равенства (9.6) стоит полное изменение энергии при любом процессе. При конечном переходе из одного состояния в другое

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 dU; \quad A_{12} = \int_1^2 \delta A; \quad Q_{12} = \int_1^2 \delta Q \quad (9.7)$$

и

$$U_2 - U_1 = Q_{12} - A_{12}. \quad (9.8)$$

Поскольку энергия системы однозначно связана с ее состоянием, приращение $\Delta U = U_2 - U_1$ не зависит от пути перехода, оно определяется только начальным и конечным состоянием. С математической точки зрения это означает, что dU есть полный дифференциал некоторой функции состояния системы.

Напротив, значения Q_{12} и A_{12} существенно зависят от характера процесса. Для их вычисления недостаточно знать только начальное и конечное состояния: δA и δQ не являются полными дифференциалами какой-либо функции от параметров системы.

В круговых процессах, или циклах, система в итоге возвращается

в начальное состояние. В этом случае согласно (9.7) и (9.8)

$$\Delta U = 0; A = Q.$$

Отсюда следует еще одна формулировка первого начала: *невозможен вечный двигатель первого рода, т. е. периодически действующая машина, которая совершала бы работу, не заимствуя энергии извне.*

Действительно, при $Q = 0$ и $A = 0$. Чтобы совершать работу, машина должна получать теплоту от внешних тел.

Если известна функциональная зависимость обобщенных сил и теплоемкостей от внешних параметров и температуры, то совершенная системой работа и полученная теплота в ходе равновесного процесса могут быть вычислены по формулам (9.7) и (9.8). В частности, для идеального газа зависимость давления от объема и температуры выражается уравнением Менделеева — Клапейрона, а изохорическая и изобарическая теплоемкости являются постоянными величинами. Отсюда следуют известные формулы для теплоты и работы при различных процессах.

Для изучения равновесных процессов часто прибегают к графическим методам. Рассмотрим рисунок 10. Состояние газа в каждый момент времени изображается точкой на диаграмме ($P - V$), переходу из состояния 1 в состояние 2 соответствуют кривые $1a2$ или $1b2$. Заштрихованные площади под кривыми согласно формуле (9.7) равны работе процессов $1a2$ или $1b2$ соответственно. Переход $1a2b1$ представляет собой круговой процесс. Из графика следует, что площадь между кривыми $1a2$ и $1b2$ равна совершенной за цикл работе. Она положительна, если график прямого процесса $1a2$ идет выше графика обратного процесса $2b1$, т. е. если обход кривой цикла совершается по часовой стрелке.

§ 10. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

10.1. Связь изменения энтропии системы и теплоты

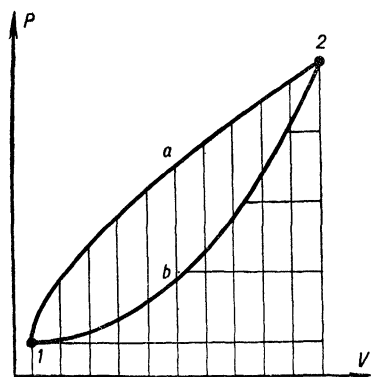


Рис. 10

Исходным определением энтропии в статистической физике служит формула Больцмана (6.10): она позволяет вычислить энтропию замкнутой системы, состояние которой задается совокупностью внешних параметров λ и энергией E :

$$S = k \ln \Omega(E, \lambda).$$

Рассмотрим теперь систему, у которой фиксирована не энергия, а температура. У такого объекта вероятности различных состояний находятся с помощью канонического распределения (7.5). Энергия системы не имеет определенного значения, и поэтому энтропия систе-