

§ 44. Различные понимания второго начала термодинамики

Термин «второе начало термодинамики» употребляется в физике уже более ста лет. Однако до сих пор разные авторы вкладывают в него различное содержание. Хотя этот вопрос и чисто терминологический, имеет смысл коротко остановиться на нем.

Наиболее логично поступают те авторы, которые понимают под вторым началом основной постулат: постулат Томсона — Планка, постулат Клаузиуса или эквивалентные им утверждения.

Другие авторы сводят содержание второго начала термодинамики к двум положениям, являющимся следствиями основного постулата: 1) существованию энтропии S как функции состояния системы; 2) принципу возрастания энтропии. Эти два положения, как впервые отметила Т. А. Афанасьева-Эренфест (1876—1964), логически независимы друг от друга. В самом деле, существование функции S совершенно не зависит от необратимости естественных процессов, отраженной в формулировке основного постулата. Это видно уже из того, что в основу доказательства существования энтропии S можно было бы положить прямо противоположный постулат, например, такой: «Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы нагревание теплового резервуара за счет механической работы». Доказательство же возрастания энтропии существенно опирается именно на основной постулат, а не на обратное ему утверждение. Если бы было справедливо обратное утверждение, то энтропия адиабатически изолированной системы не возрастала бы, а убывала.

Наконец, многие авторы по примеру Афанасьевой-Эренфест понимают под вторым началом термодинамики только одно следствие основного постулата, а именно существование энтропии как функции состояния системы. Основанием для такого понимания может служить замечание, что все соотношения, имеющие характер равенств, выводимые из второго начала термодинамики, используют лишь одно свойство энтропии — ее бесконечно малое приращение является полным дифференциалом.

§ 45. Термодинамические функции

1. Наряду с энтропией можно пользоваться множеством других, связанных с ней функций состояния. Рассмотрим главнейшие из них.

Если процесс — квазистатический, то $\delta Q = TdS$. Для такого процесса уравнение первого начала

$$\delta Q = dU + P dV \quad (45.1)$$

можно переписать в виде

$$dU = T dS - P dV. \quad (45.2)$$

Если ввести энтальпию $I = U + PV$, то можно исключить U и получить

$$dI = T dS + V dP. \quad (45.3)$$

Так как $TdS = \delta Q$, то при постоянном давлении $dI = \delta Q$. Отсюда видно, что энтальпия есть такая функция состояния, приращение которой в квазистатическом процессе при постоянном давлении дает количество тепла Q , полученное системой. По этой причине

энтальпию называют также *тепловой функцией* или *теплосодержанием*.

Особенно важное значение в термодинамике имеют две функции состояния: *свободная энергия* Ψ , введенная Гельмгольцем, и *термодинамический потенциал* Φ , введенный Гиббсом. Эти функции состояния определяются выражениями

$$\Psi = U - TS, \quad (45.4)$$

$$\Phi = \Psi + PV = U - TS + PV. \quad (45.5)$$

Для их дифференциалов легко получить

$$d\Psi = -S dT - P dV, \quad (45.6)$$

$$d\Phi = -S dT + V dP. \quad (45.7)$$

При изотермическом процессе $dT = 0$, а потому $d\Psi = -PdV = -\delta A$. Отсюда $A = \Psi_1 - \Psi_2$. Следовательно, *свободная энергия есть функция состояния системы, убыль которой в квазистатическом изотермическом процессе дает работу, произведенную системой*.

Соотношения (45.2), (45.3), (45.6) и (45.7) наводят на мысль рассматривать внутреннюю энергию U как функцию аргументов S и V , энтальпию I — как функцию S и P , свободную энергию Ψ — как функцию T и V , термодинамический потенциал Φ — как функцию T и P :

$$\begin{aligned} U &= U(S, V), \\ I &= I(S, P), \\ \Psi &= \Psi(T, V), \\ \Phi &= \Phi(T, P). \end{aligned} \quad (45.8)$$

Такого рода соотношения называются *каноническими уравнениями состояния вещества*. Они были систематически введены в термодинамику Гиббсом. Гиббс отметил, что каждое из канонических уравнений состояния дает более богатую информацию о свойствах вещества, чем термическое или калорическое уравнения состояния в отдельности. *Каноническое уравнение состояния, в какой бы из четырех форм (45.8) оно ни было взято, содержит полные сведения о термических и калорических свойствах вещества*. Действительно, из уравнений (45.8) получаем

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV,$$

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_S dP,$$

$$d\Psi = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T dV,$$

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T dP.$$

Сравнение этих соотношений с соотношениями (45.2), (45.3), (45.6) и (45.7) дает

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad (45.9)$$

$$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial I}{\partial P} \right)_S, \quad (45.10)$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_T, \quad (45.11)$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T. \quad (45.12)$$

Отметим два следствия выведенных уравнений. Из определения функций Ψ и Φ следует $U = \Psi + TS$, $I = \Phi + TS$. Подставив сюда выражения для энтропии из формул (45.11) и (45.12), получим

$$U = \Psi - T \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V, \quad (45.13)$$

$$I = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P. \quad (45.14)$$

Эти уравнения называются *уравнениями Гиббса — Гельмгольца*. Сразу можно отметить пользу, которую можно извлечь из этих уравнений. Часто бывает легко найти свободную энергию Ψ с точностью до слагаемого, зависящего только от температуры. Это можно сделать, вычислив изотермическую работу, совершаемую системой. Тогда формула (45.13) позволяет с той же неопределенностью найти и внутреннюю энергию системы.

Если известна функция $U = U(S, V)$, то дифференцированием ее по S и V можно найти температуру и давление системы, т. е. получить полные сведения о ее термических свойствах. Затем по формуле (45.1) можно найти δQ и соответствующие теплоемкости, т. е. получить полные сведения также и о калорических свойствах системы. То же самое можно сделать с помощью любого из оставшихся трех канонических уравнений состояния.

2. Далее, вторичным дифференцированием из соотношений (45.9) находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = - \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}.$$

Отсюда на основании известной теоремы анализа о перемене порядка дифференцирования следует

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V. \quad (45.15)$$

Аналогично,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad (45.16)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (45.17)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (45.18)$$

Эти и подобные им соотношения называются *соотношениями взаимности* или *соотношениями Максвелла*. Они постоянно используются для вывода различных соотношений между величинами, характеризующими термодинамически равновесные состояния системы. Такой метод вывода называется *методом термодинамических функций* или *термодинамических потенциалов*, в отличие от *метода циклов*, о котором говорилось в § 34. Поясним его на двух примерах.

Пример 1. Рассмотрим бесконечно малый квазистатический изотермический процесс. Поделив соотношение (45.2) на dV , найдем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P,$$

или на основании соотношения (45.17)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (45.19)$$

Пример 2. Для такого же процесса делением на dP из формулы (45.3) получаем

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V,$$

или на основании соотношения (45.18)

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (45.20)$$

Соотношения (45.19) и (45.20) были получены в § 34 методом циклов. Формально метод термодинамических функций проще метода циклов.

3. Термодинамические функции I , Ψ и Φ были введены нами для систем с *двумя степенями свободы*, т. е. таких систем, внутреннее состояние которых определяется двумя параметрами. Все сказанное нетрудно обобщить и на *системы со многими степенями свободы*. Надо только во всех соотношениях выражение для элементарной работы $\delta A = PdV$ заменить выражением (12.5). В результате получаются следующие определения:

$$I = U + \sum A_i a_i \quad (\text{энтальпия}), \quad (45.21)$$

$$\Psi = U - TS \quad (\text{свободная энергия}), \quad (45.22)$$

$$\Phi = \Psi + \sum A_i a_i \quad (\text{термодинамический потенциал}). \quad (45.23)$$

Для дифференциалов соответствующих функций получаем

$$dU = T dS - \sum A_i da_i, \quad (45.24)$$

$$dI = T dS + \sum a_i dA_i, \quad (45.25)$$

$$d\Psi = -S dT - \sum A_i da_i, \quad (45.26)$$

$$d\Phi = -S dT + \sum a_i dA_i. \quad (45.27)$$

§ 46. Термодинамическая теория эффекта Джоуля — Томсона

1. Об эффекте Джоуля — Томсона мы говорили в § 19. Рассмотрим теперь термодинамическую теорию этого явления. Пусть по разные стороны пробки в опыте Джоуля — Томсона (см. рис. 18) поддерживается малая разность давлений ΔP . Соответствующая ей разность температур ΔT измеряется в опыте. Течение газа предполагается установившимся. Задача теории состоит в том, чтобы, зная ΔP и уравнение состояния газа, вычислить ΔT . Как было показано в § 19, при прохождении через пробку энтальпия газа I не меняется: $\Delta I = 0$. Пренебрегая величинами высшего порядка малости, можно написать

$$\Delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T \Delta P = 0.$$

Так как $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P = C_P$, а $\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T$ определяется выражением (45.20), то отсюда находим

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_I = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}. \quad (46.1)$$

Значок I в левой части, как всегда, указывает, что в ходе процесса энтальпия I не меняется.

Если газ — идеальный, то $V = \frac{RT}{P}$, $T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V$, а потому $\Delta T = 0$. Таким образом, для идеальных газов эффект Джоуля — Томсона не имеет места. Но для реальных газов, вообще говоря, происходит либо нагревание, либо охлаждение. Этот вопрос мы подробно разберем в § 104 после того, как в нашем распоряжении будет приближенное уравнение состояния реальных газов (уравнение Ван-дер-Ваальса).

2. Повышение или понижение температуры реального газа при стационарном течении его через пробку называется *дифференциальным эффектом Джоуля — Томсона*. Этим названием хотя бы подчеркнуть, что величины ΔT и ΔP , входящие в формулу (46.1), являются малыми, так что их отношение можно заменить частной производной $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I$. Наряду с дифференциальным эффектом разл-