

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
фізичний факультет

В.В. ДАЦЮК

ТЕРМОДИНАМІКА ТА СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА

Конспект лекцій

Київ - 2018

Передмова

Конспект лекцій призначено для студентів 3-го – 4-го курсу фізичного факультету. Мета конспекту — допомогти зробити перший крок у вивченні термодинаміки та статистичної фізики. Наступними кроками мають бути розв'язки задач і більш глибоке вивчення курсу за допомогою підручників. Автор цього конспекту пропонує задачі збірника [1]. Список рекомендованих підручників і збірників задач містить 18 найменувань [1–18]. Звичайно, є багато інших гарних підручників і довідників. Можна використовувати також і їх.

У конспекті важлива, нейтральна та додаткова інформація друкується по-різному. Пояснення дано наприкінці списку скорочень.

Список позначень

- A — робота;
- \mathbf{B} — вектор індукції магнітного поля;
- c — теплоємність;
- C_P — теплоємність за сталого тиску;
- C_V — теплоємність за сталого об'єму;
- C_X — теплоємність за сталого параметра X ;
- c_P, c_V, c_X — питомі теплоємності; d — знак диференціала;
- $D(\varepsilon)$ — густина станів однієї частинки;
- e — заряд електрона, $e = 1.602 \times 10^{-19}$ Кл;
- e — число $e = \exp(1) = 2.718$;
- E_n — енергія системи N частинок, яка перебуває у стані n ;
- \mathbf{E} — вектор напруженості електричного поля;
- g — кратність виродження енергетичного рівня, найчастіше $g = 2s + 1$, де s — спин частинки;
- F — вільна енергія Гельмгольца;
- \mathcal{F} — сила;
- G — потенціал Гіббса;
- h — стала Планка, $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Дж·с, $\hbar = h/(2\pi)$;
- $\hbar\omega$ — коливальний квант;
- H — ентальпія;
- \mathcal{H} — функція Гамільтона;
- \mathbf{H} — вектор напруженості магнітного поля;
- k — стала Больцмана, $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж·К;
- kT — теплова енергія;
- m — маса частинки;
- m_e — ефективна маса електрона провідності у твердому тілі;
- m_p — ефективна маса дірки в напівпровіднику;
- \mathbf{M} — магнітний момент середовища;
- $\langle n_\tau \rangle$ — середня кількість частинок у стані τ ;
- N — кількість частинок;
- N_A — число Авагадро, $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль $^{-1}$;
- n_e — концентрація електронів, $n_e = N_e/V$;
- P — тиск;
- \mathcal{P} — вектор поляризації середовища;

Q — кількість тепла;
 R — універсальна газова стала, $R = 8.314$ Дж/(К·моль);
 s — питома ентропія, $s = S/N$;
 S — ентропія;
 \mathfrak{S} — площа поверхні, позначена літерою S шрифту Fraktur (Fraktur);
 T — абсолютна температура;
 u — питома внутрішня енергія, $u = U/N$;
 U — внутрішня енергія;
 \mathcal{U} — потенціал взаємодії між частинками;
 \mathbf{v} — вектор швидкості частинки;
 v — питомий об'єм;
 V — об'єм;
 Z — статистичний інтеграл або статистична сума системи N частинок;
 z_1 — статистичний інтеграл або статистична сума, знайдені для однієї частинки;
 α_P — коефіцієнт об'ємного розширення;
 β — коефіцієнт стисливості;
 γ — показник адиабати, $\gamma = C_P/C_V$;
 γ_V — ізохорний коефіцієнт тиску;
 ϵ — діелектрична проникність;
 ϵ_0 — діелектрична стала, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$;
 ϵ_τ — енергія частинки, що перебуває в стані τ ;
 ϵ_F — енергія Фермі;
 η — коефіцієнт корисної дії;
 χ — парамагнітна сприйнятливість;
 λ_{dB} — довжина хвилі де Бройля;
 μ — хімічний потенціал;
 μ_B — магнетон Бора, $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}$ Дж/Т;
 Ξ — велика статистична сума;
 σ — коефіцієнт електропровідності;
 ς — коефіцієнт поверхневого натягу;
 τ — час вільного пробігу частинки;
 Ω — великий термодинамічний потенціал.

$A \Rightarrow B$ — з A впливає B .

Важлива інформація

Важливу інформацію, яку потрібно запам'ятати, окреслено рамкою.

Додаткова інформація

Додатковий або допоміжний матеріал відокремлено від основного тексту зубчастими смугами та надруковано іншим шрифтом.

Розділ 1

Термодинаміка

Лекція 1. Аксиоматика термодинаміки

1.1 Методи термодинаміки та статистичної фізики

Термодинаміка і статистична фізика — окремі розділи фізики, що вивчають процеси в макроскопічних тілах.

Об'єкт термодинаміки і статистичної фізики — макроскопічні тіла, які складаються з великої кількості частинок. Наприклад, число Лошмідта, — кількість молекул у кубічному см за $0\text{ }^\circ\text{C}$ і нормального атмосферного тиску ($101,3\text{ кПа} = 760\text{ Торр}$), дорівнює $N_L = 2.69 \times 10^{19} \frac{1}{\text{см}^3}$. Число Авагадро — кількість частинок в одному молі речовини — $N_A = 6.022 \times 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$.

У курсі „Термодинаміка та статистична фізика” вивчатимуться макроскопічні системи, — в основному, гази, але також і конденсовані речовини, електрони та квазічастинки в твердих тілах, гетерофазні системи.

Внаслідок того, що кількість частинок (атомів, молекул) у макроскопічних системах є великою, для їх вивчення не можна застосувати методи класичної і квантової механіки. 1) По-

перше, це зв'язано з тим, що кінематична задача про сумісний рух системи частинок стає пекельно складною. 2) Однак, існує і інша, важливіша, причина. Зі збільшенням кількості частинок в системах виникають нові явища. Наприклад, термодинаміка й статистична фізика використовують поняття тепла, ентропії, яких немає ані в класичній, ані в квантовій механіці. Для моделювання в рамках класичної і квантової механіки кількість частинок N не повинно бути великою. Навпаки, явища, що вивчають термодинаміка і статистична фізика, спостерігаються лише в системах з великою кількістю частинок. Умову $N \rightarrow \infty$ називають *термодинамічною границею*.

Термодинаміка і статистична фізика вивчають однакові об'єкти але відрізняються *методами* дослідження.

Означення

Термодинаміка вивчає процеси взаємоперетворення тепла, роботи, енергії хімічних реакцій, а також стани систем, що складаються з різних речовин, які можуть перебувати в різних агрегатних станах. Термодинаміку можна віднести до феноменологічних моделей, тобто моделей, які ґрунтуються на узагальненні дослідних даних.

Статистична фізика — розділ фізики, в якому властивості термодинамічних систем встановлюються за допомогою статистичних усереднень, використовуючи моделювання руху окремих частинок відповідно до законів класичної або квантової механіки.

У другій половині XVIII ст. в Англії розпочалася індустріальна революція, яка впродовж першої половини XIX ст. поширилася на інші країни Західної Європи та США. Важливою складовою частиною індустріальної революції було масове використання теплових машин. Наслідками індустріалізації були буржуазні революції: Велика французька революція (1789-

1799), революція в Німеччині (1848-1849), революція в Італії (1848-1849), буржуазні революції в Австрії та Угорщині. Особливо гостро наслідки промислового перевороту відчувалися в 30–40-их роках XIX століття. У 1848-1849 рр. у Парижі, Відні, Берліні, Римі та ін. європейських столицях відбулися революційні виступи. Виникли нові суспільні рухи, було створено нові політичні партії. Зокрема, в той час було засновано комуністичну партію і виник марксизм. Одним з наслідків індустріальної революції було створення і розвиток нової фізики, зокрема молекулярної фізики і термодинаміки. До перших робіт з термодинаміки можна віднести видану в 1824 році брошуру Саді Карно (Nicolas Léonard Sadi Carnot, 1796–1832) [23]. Вагомий внесок в розвиток термодинаміки в 40–60-их роках XIX століття зробили Клаузіус (Rudolf Julius Emanuel Clausius, 1822–1888), він першим дав точні формулювання першого і другого принципів термодинаміки, а також Томсон (William Thomson, 1824–1907), який за наукові досягнення у 1892 році отримав титул Лорда Кельвіна (Baron Kelvin), Джоуль (James Prescott Joule, 1818–1889), Майєр (Julius Robert von Mayer, 1814 – 1878), Гельмгольц (Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz, 1821–1894), Максвелл (James Clerk Maxwell, 1831–1879) та інші фізики й не лише фізики.

Імператорський університет святого Володимира у Києві (нині Київський національний університет імені Тараса Шевченка) відзначився працями Михайла Петровича Авенаріуса (1835–1895) [19, 20] і Миколи Миколайовича Шиллера (1848 – 1910) [21, 22]. Авенаріус вивчав термоелектричні явища, явища молекулярної фізики, зокрема критичні явища, в 1875 році заснував лабораторію експериментальної фізики. Шиллер проводив дослідження з електродинаміки, термодинаміки, молекулярної фізики, визначив розвиток теоретичної фізики в Україні.

Михайло Петрович Авенаріус, 1835–1895

Народився 7 (19) вересня 1835 р. в Царському Селі.

У 1858 р. закінчив Санкт-Петербурзького університет. Після закінчення університету працював викладачем у гімназії.

У 1862–1864 роках відряджений Міністерством народної освіти до Німеччини для підготовки до професорської діяльності. Стажувався спочатку в лабораторії професора Магнуса в Берліні, а потім у професора Кірхгофа в Гейдельберзі.

З 1865 р. працює в Імператорському університеті Святого Володимира в Києві.

У 1866 р. призначається екстраординарним професором фізики після захисту докторської дисертації „Об электрических разностях металлов при различных температурах” в Санкт-Петербурзькому університеті.

У 1867 р. отримує посаду ординарного професора фізики.

У 1875 р. заснував першу в Україні лабораторію експериментальної фізики та фізичний лабораторний практикум. У 1876 р. обраний членом-кореспондентом Санкт-Петербурзької Академії наук.

У 1881 році був нагороджений найвищою нагородою Французької республіки – орденом Почесного Легіону.

Микола Миколайович Шиллер, 1848 – 1910

Народився 1 (13) березня 1848 р. в Москві.

У 1868 р. закінчив математичне відділення фізико-математичного факультету Московського університету. Після закінчення університету працював лаборантом фізичної лабораторії.

У 1872-1874 р. відряджений до Німеччини. Навчається і працює в лабораторії професора фон Гельмгольца в Берліні. В цей час пропонує і розробляє метод вимірювання діелектри-

чної проникності в змінних полях.

У 1875 р. переїжджає до Києва, де працює в Імператорському університеті Святого Володимира:

у 1876 р. отримує ступінь доктора за дисертацію „Електромагнітні свойства концев разомкнутых токов и диэлектриков” і призначається екстраординарним професором теоретичної фізики;

у 1884 р. отримує посаду ординарного професора теоретичної фізики.

З 1903 р. — директор Харківського технологічного інституту
1905 року увійшов до складу Ради міністра народної освіти.

Найбільш важливі праці присвячено а) вивченню основних понять и законів термодинаміки, б) електромагнітним явищам, в) дослідженню пружності насиченої пари (ефекту Томсона-Шиллера), г) теорії розчинів.

Термодинаміка — феноменологічна модель. Термін феноменологічний походить від двох грецьких слів $\varphi\alpha\iota\nu\omicron\rho\epsilon\upsilon\omicron\nu$ і $\lambda\omicron\gamma\iota\chi\omicron\varsigma$. Перше слово позначає явище, яке ми познаємо через почуття. Друге слово вказує на розуміння того, що називається словом $\lambda\omicron\gamma\omicron\varsigma$, яке перекладається як дух, ідея, причина, принцип. Отже, будь-яка феноменологічна теорія ґрунтується на знаннях, отриманих з дослідів. Прикладами феноменологічних моделей є електродинаміка Максвелла (два томи „A Treatise on Electricity and Magnetism” було надруковано в 1873 році). Загалом, у фізиці ХІХ століття використання феноменологічних підходів було дуже поширеним. Прикладами феноменологічних законів є закон Дюлонга-Пті для теплоємності твердого тіла, закон Ома, закони Кірхгофа в електротехніці, оптиці та хімії, закони Фіка та багато інших. Узагальнення експериментальних результатів у вигляді феноменологічних законів, як правило, не встановлювали природу явищ. Їх теоретичне пояснення відбувалося через деякий час. Наприклад, теорію теплоємності твердого тіла, яка б передбачала закон

Дюлонга і Пті, оприлюднений у 1825 році, намагався створити Ейнштейн у 1905 році, а зміг побудувати Дебай у 1912 році.

Закони термодинаміки пояснюються статистичною механікою, яку, як і термодинаміку, було розвинуто в XIX столітті.

1.2 Параметри стану термодинамічних систем

Термодинаміка використовує невелику кількість параметрів, що визначають стан рівноважних термодинамічних систем і називаються *параметрами стану*. Існують екстенсивні та інтенсивні параметри стану. Екстенсивні параметри (ентропія S , об'єм V , кількість частинок N , вектори поляризації та намагніченості середовища) залежать від кількості частинок в системі, інтенсивні (температура T , тиск P , хімічний потенціал μ , напруженості електричного й магнітного полів) — не залежать.

Таблиця 1.1. Параметри стану

X	x
S	T
V	P
N	μ

Серед параметрів стану термодинамічної системи виділяють величини, що мають розмірність енергії. Ці величини називають *термодинамічними потенціалами*.

Будь-який параметр стану, наприклад, об'єм V або внутрішня енергія U , визначає поточний стан і не залежить від того, як було створено цей стан. Іншою мовою, зміна будь-якого параметру стану залежить від кінцевого і початкового станів системи й не залежить від шляху, по якому система переходила з початкового в кінцевий стан:

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1. \quad (1.1)$$

Для циклічних процесів, коли кінцевий стан співпадає з початковим, маємо

$$\oint dU = U_1 - U_1 = 0. \quad (1.2)$$

Крім внутрішньої енергії U , використовують інші термодинамічні потенціали, наведені у Табл. 2.

Таблиця 1.2. Термодинамічні потенціали

$U(S, V, N)$	внутрішня енергія,
$F(T, V, N)$	вільна енергія (Гельмгольца),
$H(S, P, N)$	теплова функція, або ентальпія,
$G(P, T, N)$	потенціал Гіббса,
$\Omega(T, V, \mu)$	великий термодинамічний потенціал.

Далі буде дано означення всіх термодинамічних параметрів в такий послідовності: T, V, P , робота A , кількість тепла Q , $U = U(A, Q)$, $N, S, U = U(S, V, N)$, F, H, G, μ . В термодинаміці параметри стану термодинамічних систем визначають на основі деяких законів, які називають *принципами* (або *началами* [2]).

Таблиця 1.3. Застосування принципів термодинаміки для визначення термодинамічних параметрів

Параметр	Принцип
T	нульовий принцип термодинаміки
Q	розмірність Q визначається за допомогою принципу еквівалентності тепла й роботи
U	перший принцип термодинаміки
S	другий принцип термодинаміки
μ	принцип Гіббса-Дюгема

Принципи термодинаміки є узагальненням великої кількості дослідних фактів.

1.3 Температура

Нульовий принцип термодинаміки

Ізольована система, тобто система, яка не обмінюється частинками і теплом з зовнішнім середовищем, на яку не діють зовнішні сили, з часом переходить в стан з якого вона не може самодовільно вийти. Цей стан називається рівноважним, а параметром, що описує цей стан - температурою.

У стані рівноваги температура усіх підсистем системи повинна бути однаковою:

$$T_1 = T_2 = T_3 = \dots = T. \quad (1.3)$$

Ця властивість дозволяє визначати температуру за допомогою спеціальних пристроїв, які називають термометрами. Температуру, знайдену за допомогою термометра, називають *емпіричною температурою*.

Термометри використовувалися задовго до виникнення термодинаміки. Перший прибор, термоскоп, який реагував на зміни температури, було створено в 1597 році Галілеєм. Шкали температури було запропоновано

у 1714 р. — Фаренгейтом,

у 1730 р. — Реомюром,

у 1742 р. — Цельсієм.

Галілео **Галілей** (Galileo di Vincenzo Bonaiuti de Galilei, 1564 – 1642) видатний італійський вчений, астроном, філософ, математик, поет і літературний критик. Вважається засновником фізики, як науки, що поєднує експериментальні дослідження та математичне моделювання. Експериментальні та теоретичні роботи Галілея є фундаментом класичної механіки. Крім

телескопа і мікроскопа винайшов термоскоп. Пристрій використовував той факт, що вода при нагріванні розширюється. Найпростіший термоскоп — це посудина з водою, в яку занурено поплавці. Поплавці повинні мати різну середню густину, трохи більше або трохи менше за густину води. Отже, частина поплавців буде занурена у воду, інші перебуватимуть на поверхні. Якщо температуру, наприклад, зменшити, то густина води зросте, деякі поплавці опустяться з поверхні на дно. Таким чином, температуру можна визначити за кількістю поплавців поблизу поверхні води. Головний недолік термоскопа Галілея — відсутність шкали температури.

Фаренгейт (Daniel Gabriel Fahrenheit, 1686 – 1736) — польсько-німецько-голландський фізик. Винайшов спиртовий (1709) та ртутний (1714) термометри, запропонував температурну шкалу (1724), яку називають його іменем. Шкала має три опорні точки: 0°F — температура суміші вода-лід-нашатирий спирт, 96°F — температурі тіла здорової людини, в якості контрольної температури використано значення 32°F для температури танення льоду. Температура кипіння чистої води за Фаренгейтом складає 212° .

Цельсій (Anders Celsius, 1701 – 1744) — шведській вчений, що працював у галузі астрономії, фізики та географії, викладав математику в Упсальському університеті. Створив термометр зі стоградусною шкалою. Цельсій визначив, що нуль градусів — це температура кипіння води за нормального атмосферного тиску, а 100 градусів — температура танення льоду. Зворотній відлік температури, що починається з температури танення льоду, почали використовувати після смерті Цельсія.

Реомюр (René-Antoine Ferchault de Réaumur, 1683 – 1757) — французький вчений, відомий роботами в галузях металургії та біології комах. У 1730 році запропонував температурну шкалу для спиртового термометра. Шкала має дві опорні точки: 1) температуру танення льоду — нуль градусів Реомюра (0°R) і 2) температуру кипіння води — 80°R . Такий вибір шкали

пояснюється тим, що суміш вода-спирт під час нагрівання від однієї опорної температури до іншої розширюється на 8 %.

Шкала Кельвіна. У 1848 році Томсон запропонував абсолютну шкалу з двома опорними точками. Абсолютний нуль визначається за допомогою інтерполяції оберненого коефіцієнта об'ємного розширення ідеального газу $\alpha_P^{-1}(T) =$

$$\left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]^{-1} = T, \text{ 0 К відповідає значенню } \alpha_P^{-1}(T) = 0.$$

Друга опорна точка – температура потрійної точки води, яку в 1968 р. було прийнято рівною 273.16 Кельвінам (К), так що $1 \text{ К} = 1 \text{ }^\circ\text{С}$. Кельвін – одна з основних одиниць міжнародно системи СІ.

Термодинамічна система переходить у рівноважний стан за деякий час τ . Якщо цей час набагато менший за характерний час змін у системі Δt , то система завжди перебуває в стані рівноваги. У цьому випадку процеси є оборотними: система із стану 1 може перейти в стан 2 і повернутися тим же шляхом у вихідний стан 1. У курсі „Термодинаміка та статистична фізика” вивчатимуться лише рівноважні системи, тобто системи, в яких відбуваються лише оборотні процеси.

Слід зазначити, що для встановлення термодинамічної рівноваги в системі повинна існувати взаємодія певного типу. Отже, не всі системи, що складаються з великої кількості частинок є термодинамічними.

1.4 Перший принцип термодинаміки

У таблиці 1.1 V – об'єм, геометрична міра розміру термодинамічної системи; P – тиск – сила, з якою частинки (атоми або молекули) термодинамічної системи діють на одиницю поверхні. Залежність P від V дозволяє знайти механічну роботу, що виконується термодинамічною системою. Розглянемо роботу теплового двигуна теплової машини. В ньому газ,

розширюючись, виконує механічну роботу. Нехай газ перемістив поршень на довжину δl . Тоді механічна робота буде дорівнювати $\delta A = \mathcal{F} \delta l$, де \mathcal{F} — сила, яка переміщує поршень. Але $\mathcal{F} = P \mathcal{S}$, де \mathcal{S} — площа поперечного перерізу поршня, $\mathcal{S} \delta l = \delta V$. Отже, $\delta A = P \delta V$, у випадку нескінченно малої зміни об'єму, тиск вважається сталим. Якщо система переходить із стану 1 в стан 2, виконується робота

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV. \quad (1.4)$$

Оскільки інтеграл в (1.4) залежить від того, як змінюється тиск, робота A не є параметром стану термодинамічної системи. Щоб підкреслити цей факт, для позначення нескінченно малої роботи використовують символ δ а не d : $\delta A = P \delta V$ — робота, яка виконується газом. Відповідно $\delta A = -P \delta V$ — величина на яку зменшується енергія газу, або робочого тіла теплового двигуна, внаслідок виконання механічної роботи. Тепловий двигун виконує роботу завдяки тому, що отримує тепло Q . Тепло, яке отримує робоче тіло, також залежить від особливостей переходу системи з одного стану в інший. Зокрема,

$$\delta Q = C_X dT \quad (1.5)$$

де C_X -теплоємність за сталого параметра X , наприклад, $X = V$ або $X = P$. В тепловому двигуні, схему якого представлено на рис. 1.1, тепло що отримується робочим тілом за цикл, дорівнює $Q = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$, де $Q_1 > 0$ — кількість тепла, яке передається від нагрівача до робочого тіла, $Q_2 < 0$ — кількість тепла, яке робоче тіло передає охолоджувачу, для того щоб після виконання роботи A повернутися у вихідний стан.

Отже, зміна енергії термодинамічної системи внаслідок механічного руху — це робота. Тепло — енергія, зміна якої не пов'язана з виконанням механічної роботи. Зміна енергії не зв'язана з механічним рухом і зміною кількості речовини — теплопередача.

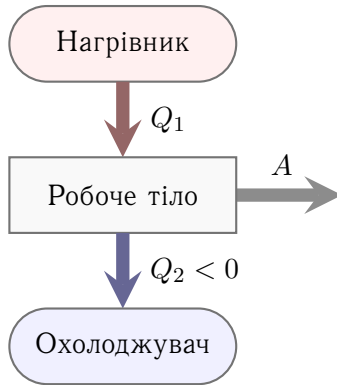


Рис. 1.1: Схема теплового двигуна

1.5 Принцип еквівалентності тепла та роботи

У 1842 р. Майєр сформулював принцип взаємоперетворення механічного і теплового рухів і оцінив термомеханічний еквівалент; у 1843 р. Джоуль поміряв; у 1847 р. Гельмгольц сформулював принцип збереження енергії і за допомогою цього принципу відзначив еквівалентність механічної енергії, тепла, енергії хімічних реакцій, електрохімічної енергії гальванічних елементів, енергії електричного, магнітного і електромагнітного полів [25].

принцип еквівалентності тепла й роботи

Тепло можна перетворити в механічну роботу, а роботу – в тепло. Під час теплопередачі до системи одної калорії тепла або виконання над системою 4.185 Дж механічної роботи, сумарна енергія системи збільшується на однакову величину,

$$1 \text{ кал} = 4.185 \text{ Дж.} \quad (1.6)$$

Тут 1 калорія — кількість енергії, необхідна для нагрівання одного граму вільної від повітря води від 14,5 °С до 15,5 °С за нормального атмосферного тиску (101,325 кПа).

Отже, тепло і роботу можна вимірювати в однакових одиницях. Краще використовувати Джоуль, хоча б тому, що він є одиницею енергії системи СІ.

Ані Майер, ані Джоуль, ані Гельмгольц у формулюваннях принципу еквівалентності роботи й тепла не посилалися на властивості теплового двигуна. Проте, в літературі використовують таке формулювання цього принципу [2]:

В тепловому двигуні відношення виконаної роботи A до одержаної теплоти $Q = Q_1 - |Q_2|$ не залежить ні від виду циклу, ні від речовини. $A/Q = 4,185$ Дж/кал - механічний еквівалент тепла.

Термомеханічний еквівалент Майєра

У 1842 році лікар з військового вітрильника Майєр, повернувшись з експедиції на Яву [6], зміг надрукувати статтю „Завваження про сили неживої природи” в маловідомому навіть у XIX столітті журналі „Аннали хімії та фармації” [24]. [До цього в 1841 році Майєр надіслав статтю „Про кількісне та якісне визначення сил” в журнал „Аннали фізики и хімії” (Annalen der Physik und Chemie). Проте, редактор журналу Поггендорф (Johann Christian Poggendorff, 1796 – 1877) не прийняв статтю до друку, а залишив рукопис у себе в письмовому столі. Цю статтю було знайдено після смерті Поггендорфа і Майєра і оприлюднено в 1881 році.]

Стаття [24] закінчується такими висновками:

”... якщо прийняти що відношення теплоємності повітря за сталого тиску до його теплоємності за сталого об’єму дорівнює 1.421, то нагрівання певної маси води від 0 до 1 градуса за Цельсієм відповідає падінню цієї ж маси з висоти близько трьохсот шістдесяти п’яти метрів. Якщо порівнювати з цим результатом роботу наших найкращих парових двигунів, ми

бачимо, що лише мала частина тепла, що нагріває котел, дійсно перетворюється на рух або підняття ваги; і це може служити підставою для спроб більш корисного виробництва руху якимось іншим способом, ніж за допомогою використання хімічної різниці між вуглецем і киснем, особливо шляхом перетворення у рух електричної енергії, отриманої хімічними засобами.”

Завдання для самостійної роботи. За допомогою формули

$$\frac{mgh}{Q} = 4.185 \frac{\text{Дж}}{\text{кал}} \quad (1.7)$$

перевірте наскільки точним є термомеханічний еквівалент Майєра: $h = 365$ м/кал — висота, на якій потенціальна енергія одного грама води, дорівнює кількості тепла, що нагріває один грам води на один градус.

У 1843 р. Джоуль поміряв кількість тепла, яке виділяється внаслідок тертя води у вузьких трубах, і кількість тепла, що виникає в посудинах, коли рух води створюється колесом з лопатками (див. рис. 2 на с. 235 [2]). Для першого експерименту Джоуль знайшов, що тепла, яке підвищує температуру одного кілограма води на 1°C , достатньо для підйому 452 кг води на 1 м. В іншому випадку вага води дорівнювала 521 кг.

1.6 Перший принцип термодинаміки

З принципу еквівалентності роботи і теплоти можна зробити припущення, що й робота, й тепло є мірою однієї величини. Виявляється, що таке припущення добре узгоджується з великою кількістю дослідних даних. Отже, за допомогою першого принципу термодинаміки вводимо внутрішню енергію:

Перший принцип термодинаміки

Внутрішня енергія ізольованої термодинамічної системи є однозначною функцією стану системи і може змінюватися лише внаслідок зовнішнього впливу. Величина, на яку змінюється внутрішня енергія ізольованої термодинамічної системи, dU , дорівнює різниці кількості тепла δQ , що надається системі, і механічної роботи $\delta A = PdV$, що виконується системою,

$$dU = \delta Q - PdV. \quad (1.8)$$

Згідно з означенням (1.8), U є термодинамічним потенціалом, тобто має властивості (1.1) і (1.2).

Зауваження. Не слід вважати, що рівняння (1.8) застосовне для будь-яких термодинамічних систем. Згідно з означенням воно визначає термодинамічний потенціал ізольованої, або замкненої системи, тобто системи, яка не обмінюється теплом і частинками з зовнішнім середовищем, на ізольовану систему не діють зовнішні сили. Якщо внутрішня енергія може змінюватися внаслідок зміни N —кількості частинок в системі, (1.8) модифікують, додаючи в праву частину член μdN . Якщо на систему впливають зовнішнє електричне або магнітне поле, в правій частині (1.8) враховують енергію взаємодії частинок з полем.

У 1850 р. Клаузіус вперше сформулював перший принцип термодинаміки у вигляді рівняння (1.8) і дав відповідне пояснення: „In a thermodynamic process involving a closed system, the increment in the internal energy is equal to the difference between the heat accumulated by the system and the work done by it” [26]. У літературі можна зустріти інші формулювання, наприклад, таке:

Якщо системі передати кількість тепла δQ , то, у загальному випадку, зміниться її внутрішня енергія U та може бути

виконана робота проти зовнішніх сил δA :

$$\delta Q = dU - \delta A. \quad (1.9)$$

Недолік цього формулювання полягає в тому, що воно не визначає величину, яка є параметром стану системи.

Перший принцип термодинаміки називають законом збереження енергії для термодинамічних систем. Проте, перший принцип термодинаміки і закон збереження енергії — дещо різні твердження. Перший принцип термодинаміки вводить термодинамічний потенціал U , а закон збереження — ні.

Також першим принципом термодинаміки називають твердження про неможливість створення вічного двигуна першого роду. Вічним двигуном першого роду називають такий періодично діючий пристрій, що виконує механічну роботу без запитань енергії зовні. Коефіцієнт корисної дії такого двигуна $\eta > 1$.

Тепловий двигун, у якому надане йому тепло повністю перетворюється у механічну роботу, $\eta = 1$, назвали вічним двигуном другого роду. Коефіцієнт корисної дії $\eta = 1$ будемо мати, якщо $Q_2 = 0$, двигун працює без охолодження. Але, чи можна побудувати тепловий двигун без охолоджувача? Відповідь на це питання буде дано на наступній лекції.

Лекція 2. Другий принцип термодинаміки. Фізичний зміст хімічного потенціалу

1.7 Другий принцип термодинаміки

Другим принципом термодинаміки називають

- а) твердження про існування параметру стану термодинамічної системи, який називають ентропією,
- б) закон зростання ентропії в ізольованих термодинамічних системах

в) наслідки існування ентропії і закону її зростання.

Робота по формулюванню другого принципу термодинаміки тривала дуже довго — майже століття, починаючи з публікації роботи Карно [23] і завершуючи формулюванням Планка у трактаті з термодинаміки [27].

Перші формулювання належать Карно. Його, видана у 1824 році, [23] робота розвиває нову теорію, що розглядає тепло як одну з форм енергії. Зараз ця теорія називається термодинамікою, а ідея про тепло як одну з форм енергії — першим принципом термодинаміки. Метою дослідження Карно є визначення максимально можливого коефіцієнта корисної дії η теплового двигуна. Для того, щоб обчислити η , потрібно скористатися не лише першим, але і другим принципом термодинаміки. Карно отримує такий результат: найбільшу ефективність має термодинамічний цикл що складається з двох адіабат і двох ізотерм. Ефективність цього циклу не залежить від властивостей робочого тіла і дорівнює

$$\eta_{\text{К}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.10)$$

де T_2 , T_1 — найнижча та найвища абсолютна температура робочого тіла, відповідно. Формулу (1.10) можна розглядати як одне з формулювань другого принципу термодинаміки, хоча під час виведення цією формули ентропію введено не було. (Так само, Карно в 1824 р. не міг використовувати абсолютну температуру T , яку було визначено Кельвіним в 1848 році. Проте Карно дав докладний якісний опис температурної залежності $\eta_{\text{К}}$ і навів кількісні оцінки.)

Існування ентропії було встановлено Клаузіусом в 1854 р., коли він сформулював другий принцип термодинаміки для рівноважних процесів. Термін ентропія було запропоновано Клаузіусом пізніше, в 1865 р., після формулювання другого принципу термодинаміки для нерівноважних процесів.

Другий принцип термодинаміки для рівноважних процесів

Існує параметр стану S термодинамічної системи, зміна якого у рівноважному процесі дорівнює відношенню кількості тепла δQ , що передається системі або відводиться від неї, до температури системи T :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.11)$$

Параметр S , як і інші параметри стану, є потенціалом. Отже, для всіх оборотних циклічних процесів повинна виконуватися *рівність Клаузіуса*:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (1.12)$$

З означення (1.11) випливає, що ентропія зберігається в рівноважних адіабатичних процесах, коли $\delta Q = 0$.

Покажемо, що формула (1.11) випливає з (1.10). Згідно з означенням ККД η — це відношення роботи A , що виконується робочим тілом, до наданої цьому тілу кількості тепла Q_1 :

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (1.13)$$

Відповідно до першого принципу термодинаміки, маємо

$$A = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2| \quad (1.14)$$

тут Q_2 від'ємна величина. Підстановка роботи (1.14) в означення (1.13) дає

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad (1.15)$$

Припустимо спочатку, що перехід системи із стану 1 в стан 2 і повернення в стан 1 відбувається так як в циклі Карно: стан 1 — ізотермічний процес за температури T_1 — адіабатичний

процес — стан 2 — ізотермічний процес за температури T_2 — адіабатичний процес — стан 1. Ефективність цього циклу визначається формулою (1.10):

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Порівнюючи цей вираз з (1.15), знайдемо:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}.$$

Отримане співвідношення можна переписати наступним чином:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = 0$$

або

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Тут враховано, що на двох ділянках замкненого контуру кількість накопиченого системою тепла не змінюється. Отже, ми отримали рівність Клаузіуса.

Розглянемо тепер циклічний процес, у якому параметри стану змінюються довільним чином. Цей процес можна розглянути як сукупність елементарних циклів Карно, в i -му циклі температура змінюється від T_i до T_{i+1} , де $0 \leq i \leq M$, $T_0 = T_{\min}$, $T_M = T_{\max}$. Крок $\Delta T_i = T_{i+1} - T_i$ треба обирати так, щоб величини $Q_1(T)$ та $Q_2(T)$ на кожному з інтервалів можна було б вважати сталими. Фактично мова тут іде про обчислення інтегралу за допомогою найпростішого числового методу. Оскільки рівність Клаузіуса справджується для кожного елементарного циклу Карно, будемо мати

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

і для довільного оборотного циклічного процесу.

Поки що ми вивчали властивості системи, яка весь час перебуває в рівновазі. Що зміниться, якщо термодинамічна система буде нерівноважною? Мабуть, ми будемо втрачати частину енергії в процесах встановлення рівноваги, відповідно ККД теплового двигуна погіршиться. Порівнюючи, як і раніше,

$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

з

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

знайдемо

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Нерівність

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \tag{1.16}$$

називають *нерівністю Клаузіуса*. Якщо нуль в правій частині (1.16) замінити на $\oint dS$, отримаємо нерівність Клаузіуса в диференціальній формі:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \tag{1.17}$$

Другий принцип термодинаміки для нерівноважних процесів

Відповідно до нерівності Клаузіуса (1.17), в ізольованій системі сталого об'єму ентропія в необоротних процесах встановлення термодинамічної рівноваги не може зменшуватися і набуває максимального значення в стані рівноваги.

Лише після дослідження особливостей нерівноважних процесів в 1865 р. Клаузіус запропонував назву величини S — ентропія, ентропія. Слово походить від двох грецьких слів:

єв, що вказує напрямок руху вперед (як в англійських словах enter, entrance). Слово тропи позначає поворот або переворот. Тобто ентропія — це те, що вказує напрямок змін. Другий принцип термодинаміки можна порівняти з „менеджером”, що керує процесами, а перший принцип грає роль „бухгалтера”.

Другий принцип термодинаміки узагальнює результати великої кількості спостережень. Ці результати можна описати по-різному. Отже, було запропоновано декілька різних формулювань другого принципу термодинаміки (див., наприклад, [6]).

Принцип Клаузіуса (1850): Неможливий процес, у якому тепло самодовільно переходить від холоднішого тіла до більш гарячого.

Принцип Томсона (Кельвіна) (1851): Неможливо створити неперервний двигун, охолоджуючи речовину нижче температури самої холодної частини зовнішнього середовища.

Принцип Оствальда (латиш. Vilhelms Ostvalds, нім. Wilhelm Friedrich Ostwald, 1853–1932) (1892): Неможливо побудувати вічний двигун другого роду.

Завдання для самостійної роботи:

Доповнити конспект лекцій формулюваннями другого принципу термодинаміки з підручників, якими Ви користуєтесь.

\mathcal{H} -теорема Больцмана

Майже одночасно з Клаузіусом, Больцман провів теоретичне дослідження встановлення рівноваги в молекулярному газі і ввів величину \mathcal{H} , яка зв'язана з S : $S = -k_B \mathcal{H}$. Больцман сформулював закон незворотного зменшення величини \mathcal{H} . Це твердження, відоме як \mathcal{H} -теорема Больцмана, має велике значення для обґрунтування методів статистичної фізики.

Принцип Шиллера–Каратеодорі

У 1900 р. Шиллер дав означення, яке було розвинуто німецьким математиком Каратеодорі (Constantin Carathéodory, 1873–1950) (1909):

В околі будь якого стану, який можна досягнути в адіабатичному процесі, існує стан який неможливо досягнути адіабатичним і оборотнім шляхом, тобто стан якого неможливо досягнути у принципі, або можна досягнути лише внаслідок необоротного процесу.

Це твердження об'єднує формулювання другого принципу термодинаміки для рівноважних і нерівноважних процесів.

1.8 Основне рівняння термодинаміки

Отже, в основі термодинаміки лежать перший та другий принципи термодинаміки, які можна записати у вигляді диференціальних рівнянь (1.8) і (1.11):

$$dU = \delta Q - PdV,$$

$$\delta Q = TdS.$$

Підстановка δQ в формулу для dU дає

Основне рівняння термодинаміки

$$dU = T dS - P dV + \mu dN. \quad (1.18)$$

Рівняння, що об'єднує перший та другий принципи термодинаміки, називається *основним рівнянням термодинаміки*. Воно визначає зміну внутрішньої енергії термодинамічної системи.

Тут доданок μdN враховує, що U може змінюватися внаслідок зміни кількості частинок у системі. У записі (1.18) не

враховано, що на систему може діяти зовнішнє електричне або магнітне поле.

Оскільки рівняння (1.18) визначає диференціал dU , то природними змінними U є S , V і N . Згідно з означенням диференціала функції декількох змінних, маємо:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN. \quad (1.19)$$

Тут нижні індекси біля круглих дужок вказують величини, які під час обчислення похідної залишаються сталими. Порівнюючи (1.18) та (1.19), бачимо, що

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (1.20)$$

Використання S в якості незалежної змінної може бути незручним з декількох причин. По-перше, не існує приладів, які визначають ентропію так же просто, як термометри визначають температуру (або манометри визначають тиск). По-друге, S , U є сенс використовувати для опису властивостей системи, яка не обмінюється теплом і частинками з зовнішнім середовищем. Таку систему важко створити, й не ясно для чого, як її можна використати на практиці. Інколи потрібно визначити властивості системи, що обмінюється теплом з іншою системою, яка має настільки велику теплоємність, що температуру можна вважати сталою. Цю велику систему називають термостатом, а енергію системи, яка перебуває у рівновазі з термостатом — вільною енергією Гельмгольца F . Закон зміни F визначають наступним чином. До правої частини (1.18) додаємо $0 = S dT - S dT$:

$$dU = T dS + S dT - S dT - P dV + \mu dN$$

Два доданки $T dS$ та $S dT$ об'єднуємо в $d(TS)$ і переносимо в ліву частину рівності. Отримаємо

$$d(U - TS) = -S dT - P dV + \mu dN.$$

Тут

$$F = U - TS - \text{вільна енергія Гельмгольца.} \quad (1.21)$$

Еквівалентна до (1.18) форма основного рівняння термодинаміки:

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN. \quad (1.22)$$

З іншого боку

$$dF(T, V, N) = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} dN. \quad (1.23)$$

Тому

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad (1.24)$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}, \quad (1.25)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} \quad (1.26)$$

Для потенціалів результат обчислення другої мішаної похідної не залежить від порядку диференціювання. Наприклад, $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$, або точніше

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \right]_{V, N} = \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \right]_{T, N}. \quad (1.27)$$

Скориставшись формулами (1.25) і (1.24) для визначення похідних у квадратних дужках, отримаємо одне з багатьох *співвідношень Максвелла*:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N}. \quad (1.28)$$

Аналогічно тому, як ми „поміняли місцями” S і T в рівнянні (1.18), можна „поміняти місцями” V і P :

$$dU = TdS - PdV - VdP + VdP + \mu dN,$$

$$d(U + PV) = TdS + VdP + \mu dN.$$

Знайдемо

$$H = U + PV - \text{ентальпія або теплова функція}, \quad (1.29)$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN. \quad (1.30)$$

[Слово ентальпія — $\epsilon\nu\theta\alpha\lambda\pi\omega$ складається з вже відомого нам $\epsilon\nu$ і $\theta\alpha\lambda\pi\omega$ — тепло.] І, нарешті,

$$G = U - TS + PV - \text{потенціал Гіббса}, \quad (1.31)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (1.32)$$

1.9 Фізичний зміст хімічного потенціалу. Співвідношення Гіббса-Дюгема

Серед розглянутих потенціалів U , F , H та G є один, а саме G , що залежить від двох інтенсивних параметрів стану T , P і одного інтенсивного, N (див. табл. 1.2). З цього випливає, що потенціал G повинен мати наступний вигляд:

$$G = g(T, P) N, \quad (1.33)$$

де $g = G/N$ — питомий потенціал Гіббса. Використаємо (1.33) під час обчислення μ :

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} = g(T, P) \frac{dN}{dN} = g.$$

Звідси визначаємо

Фізичний зміст хімічного потенціалу

$$\mu(T, P) = \frac{G}{N} \text{ — питомий потенціал Гіббса.} \quad (1.34)$$

Порівняємо далі (1.32):

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN$$

i

$$dG = d(\mu N) = N d\mu + \mu dN.$$

Отримаємо

Співвідношення Гіббса-Дюгема

$$d\mu = -s dT + v dP, \quad (1.35)$$

де $s = S/N$, $v = V/N$.

Крім G у таблиці 1.2 є ще один потенціал, що залежить від одного інтенсивного та двох екстенсивних параметрів стану. Це $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$, для диференціала якого маємо

$$d\Omega = -S dT - P dV - N d\mu. \quad (1.36)$$

У цьому випадку

$$\Omega = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} V = -P V. \quad (1.37)$$

Співвідношення Гіббса-Дюгема вказує на те, що між трьома параметрами стану таблиці 1.1 існує зв'язок, так що неза-

лежних змінних у рівняннях (1.18), (1.22), (1.30), (1.32) насправді не три, а дві. Цю ідею розвинуто в наступному розділі.

1.10 Залежність термодинамічних потенціалів від кількості частинок

Принцип Гіббса-Дюгема дозволяє спростити обчислення шляхом використання питомих величин. Зокрема, відповідно до (1.31) маємо

$$\mu = u - Ts + Pv, \quad (1.38)$$

де $u = U/N$. Обчислення диференціала лівої і правої частини рівності (1.38) і підстановка (1.35) дає

$$du = T ds - P dv \quad (1.39)$$

Це основне рівняння термодинаміки для питомої внутрішньої енергії. Рівняння (1.39) можна переписати наступним чином:

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv \quad (1.40)$$

Відповідно до (1.39) і (1.40) маємо такі залежності U та S від кількості частинок системи:

$$U = Nu(s, v), \quad (1.41)$$

$$S = Ns(u, v). \quad (1.42)$$

Для інших термодинамічних потенціалів:

$$F = Nf(T, v), \quad (1.43)$$

$$H = Nh(P, s), \quad (1.44)$$

$$G = N\mu(T, p). \quad (1.45)$$

Лекція 3. Умови термодинамічної рівноваги

1.11 Умови термодинамічної рівноваги

Метою минулих лекцій було вивчення аксіоматики термодинаміки: було визначено параметри, що визначають стан термодинамічних систем, сформульовано нульовий, перший і другий принципи термодинаміки. На цій лекції буде продовжено вивчення аксіоматики термодинаміки. А саме, буде розглянуто деякі наслідки надзвичайно важливого другого принципу термодинаміки. Ми визначимо умови, порушення яких робить існування рівноважних термодинамічних систем неможливим. Ці умови називають *умовами термодинамічної рівноваги*.

Нерівність Клаузіуса (1.17),

$$\delta Q \leq T dS,$$

разом із першим принципом термодинаміки, записаним у вигляді,

$$\delta Q = dU + P dV - \mu dN,$$

визначає закон можливої зміни S :

$$T dS \geq dU + P dV - \mu dN. \quad (1.46)$$

В ізольованій системі сталого об'єму, тобто у системі з

$$U = \text{const}; \quad V = \text{const}; \quad N = \text{const},$$

матимемо $dS \geq 0$. Отже, у стані рівноваги ентропія ізольованої системи повинна бути максимальною. З курсу математичного аналізу відомі умови екстремуму функції декількох змінних. У спрощеному вигляді умови максимуму S , або, іншою мовою, умови термодинамічної рівноваги можна визначити наступним чином:

Умови максимуму $S(U, V, N)$

Необхідна умова:

$$dS = 0. \quad (1.47)$$

Достатня умова:

$$d^2S < 0. \quad (1.48)$$

1.12 Необхідні умови термодинамічної рівноваги

Визначимо умови, за яких

$$dS(U, V, N) = 0.$$

Розглянемо термодинамічну систему, розбивши її умовно на дві підсистеми, рис. 1.2. Основне рівняння термодинаміки

$$dU = T dS - P dV + \mu dN$$

перепишемо у наступному вигляді:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN.$$

Це рівняння справджується як для всієї системи, так і для підсистем,

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dN_1,$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dN_2.$$

Обчислимо $dS = dS_1 + dS_2$ враховуючи, що між dU_1 та dU_2 існує зв'язок:

$$U = U_1 + U_2 = \text{const}$$

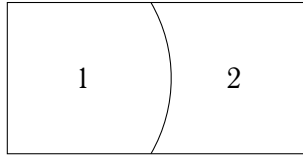


Рис. 1.2: Термодинамічна система

$$dU_1 + dU_2 = 0 \Rightarrow dU_2 = -dU_1$$

Аналогічно

$$V = V_1 + V_2 = \text{const}$$

$$dV_1 + dV_2 = 0 \Rightarrow dV_2 = -dV_1;$$

$$V = N_1 + N_2 = \text{const}$$

$$dN_1 + dN_2 = 0 \Rightarrow dN_2 = -dN_1.$$

Отримо

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1. \quad (1.49)$$

Рівність $dS = d(S_1 + S_2) = 0$ повинна виконуватися для будь-яких значень dU_1 , dV_1 і dN_1 , і незалежно від того, як ми поділили систему на частини. З цього випливає, що вирази у круглих дужках (1.49) мають дорівнювати нулю, і ми знаходимо:

Необхідні умови термодинамічної рівноваги

1. Умова *теплової* рівноваги:

$$T_1 = T_2 = T, \quad (1.50)$$

температура повинна бути однаковою у всіх підсистемах рівноважної термодинамічної системи.

2. Умова *механічної* рівноваги:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{P}{T}. \quad (1.51)$$

3. Умова *фазової* рівноваги:

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2} = \frac{\mu}{T}. \quad (1.52)$$

Наслідок (1.52) з другого принципу термодинаміки нагадує нульовий принцип термодинаміки. Відрізняється тим, що не визначає температуру.

Відповідно до принципу Гіббса-Дюгема, $\mu = \mu(T, P)$. Отже, якщо виконуються умови (1.50) та (1.51), то (1.52) виконується автоматично. Однак, її необхідно записати окремо, тому що одна або дві необхідні умови можуть бути порушеними. Якщо виконуються не всі необхідні умови термодинамічної рівноваги, кажуть, що система перебуває в стані *неповної рівноваги*.

Можуть існувати термодинамічні системи, в яких рівновага встановлюється в окремих підсистемах, але в системі в цілому рівноваги немає. У цьому випадку кажуть, що існує *локальна рівновага*.

1.13 Достатні умови термодинамічної рівноваги

Ентропія максимальна, якщо $dS = 0$ та $d^2S < 0$. Визначимо умови (це достатні умови термодинамічної рівноваги), за яких остання нерівність, або (1.48), справджується. Для простоти будемо вважати, що кількість частинок в ізольованій системі не змінюється, так що можна скористатися принципом Гіббса-Дюгема, записаним у вигляді (1.42):

$$S = N s(u, v).$$

Для $N = \text{const}$

$$d^2S = N d^2s.$$

Незалежні змінні u та v позначимо як x_1, x_2 , відповідно:

$$u = x_1,$$

$$v = x_2.$$

Другий диференціал $d^2s = \sum_{i,j} \frac{\partial^2 s}{\partial x_i \partial x_j} dx_i dx_j$ — це квадратична форма:

$$d^2s = \sum_{i,j=1} a_{ij} dx_i dx_j, \quad (1.53)$$

з $\frac{\partial^2 s}{\partial x_i \partial x_j} = a_{ij}$ — елементами матриці

$$\mathbf{A} = \|a_{ij}\| = \begin{pmatrix} \left[\frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{T} \right) \right]_v & \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right) \right]_u \\ \left[\frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{P}{T} \right) \right]_v & \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{P}{T} \right) \right]_u \end{pmatrix}. \quad (1.54)$$

Тут враховано, що згідно з (1.40),

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv,$$

маємо

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u = \frac{P}{T}.$$

Щоб дослідити знаковизначеність квадратичної форми, використовують критерій Сильвестра. Квадратична форма (1.53) буде від'ємною, якщо головні мінори матриці \mathbf{A}

$$\Delta_1 = a_{11} < 0, \quad (1.55)$$

$$\Delta_2 = \det A > 0. \quad (1.56)$$

Мінори зручно обчислити, використовуючи властивості визначників Якобі.

Функціональним визначником Якобі називають

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u \\ \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u \end{vmatrix}. \quad (1.57)$$

З означення (1.57) випливають такі властивості:

$$\text{а) } \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v = \frac{\partial(x, v)}{\partial(u, v)}; \quad (1.58)$$

$$\text{б) } \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = - \frac{\partial(y, x)}{\partial(u, v)} = - \frac{\partial(x, y)}{\partial(v, u)}; \quad (1.59)$$

$$\text{в) } \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(s, t)} \frac{\partial(s, t)}{\partial(u, v)}. \quad (1.60)$$

Умова термодинамічної рівноваги (1.55) вимагає, щоб

$$a_{11} = \left[\frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{T} \right) \right]_v = - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)_v = - \frac{1}{T^2} \frac{1}{\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v} < 0,$$

(див. задачу 24а [1]). Якщо $V = \text{const}$ і $N = \text{const}$ ($v = \text{const}$), робота не виконується, $(\delta A)_{V, N} = 0$. З першого принципу термодинаміки знаходимо $(dU)_{V, N} = C_V dT$,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_V \quad (1.61)$$

— питома теплоємність за сталого об'єму. Отже,

Одна з достатніх умов термодинамічної рівноваги

$$c_V > 0. \quad (1.62)$$

Далі розглянемо нерівність $\Delta_2 > 0$.

$$\Delta_2 = \frac{\partial \left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right)}{\partial (u, v)} = \frac{\partial \left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T}, v \right)} \frac{\partial \left(\frac{1}{T}, v \right)}{\partial (u, v)} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \Delta_1 > 0.$$

Тут $\Delta_1 < 0$, тому

Друга достатня умова термодинамічної рівноваги

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T < 0. \quad (1.63)$$

Щоб зрозуміти роль необхідних і достатніх умов термодинамічної рівноваги, розглянемо деякі властивості неідеального газу

1.13.1 Газ Ван-дер-Ваальса

Нехай залежність тиску газу від температури та об'єму задається рівнянням стану ван дер Ваальса. Теоретичні обчислення за допомогою цього рівняння дають набір ізотерм, представлених на рис. 1.3, у тому числі ізотерму LABCDG. Реальна ізотерма має вигляд LADG.

На ділянці BC порушується достатня умова рівноваги (1.63). Речовина з такою залежністю P від v існувати не може. Система розпадається на дві частини, одна — насичена пара, інша — конденсована фаза. Тиск насиченої пари не залежить від об'єму і визначається за допомогою необхідної умови термодинамічної рівноваги (1.52):

$$\mu_A = \mu_D, \quad \int_A^D d\mu = 0.$$

Скористаємося рівнянням Гіббса-Дюгема (1.35), яке для ізотермічного процесу ($T = \text{const}$) має вигляд $d\mu = v dP$. Отримаємо

$$\int_A^D v(P) dP = 0 \text{ — правило Максвелла.} \quad (1.64)$$

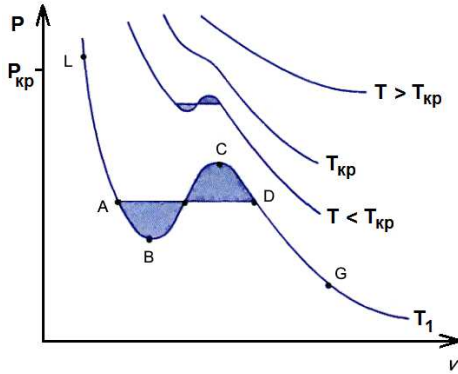


Рис. 1.3: Ізотерми ван дер Ваальса

На ділянках АВ, CD необхідна умова рівноваги порушується. Речовина з такими залежностями $P(v)$ існувати може, але в метастабільному стані: АВ — стан перегрітої рідини, CD — стан переохолодженої насиченої пари.

1.14 Рівновага за додаткових умов

Під час вивчення умов рівноваги ми використовували нерівність (1.46):

$$T dS \geq dU + P dV - \mu dN$$

і досліджували властивості ізольованої системи сталого об'єму.

Рівновага в системі з фіксованими U , V та N

Якщо $U = \text{const}$, $V = \text{const}$, і $N = \text{const}$, то

$$dS \geq 0,$$

— ентропія в стані рівноваги максимальна.

Якщо система обмінюється теплом з термостатом і має $T = \text{const}$, нерівність (1.46) потрібно переписати в іншому вигляді;

$$T dS \geq dU + P dV - \mu dN;$$

$$\underbrace{T dS + \overbrace{S dT}^0 - S dT}_{\text{II}} \geq dU + P dV - \mu dN.$$

$$\text{II}$$

$$d(TS)$$

Введемо $U - TS = F$, отримаємо

$$dF \leq -S dT - P dV + \mu dN. \quad (1.65)$$

Рівновага в системі з фіксованими T , V та N

Якщо $T = \text{const}$, $V = \text{const}$, і $N = \text{const}$, то

$$dF \geq 0,$$

— вільна енергія в стані рівноваги мінімальна.

Щоб дослідити рівновагу в системі за сталих T й P , в (1.65) вносимо наступні зміни:

$$dF \leq -S dT - P dV - V dP + V dP + \mu dN;$$

$$d(F + PV) \leq -S dT + V dP + \mu dN;$$

Тут $F + PV = G$, отже отримуємо

$$dG \leq -S dT + V dP + \mu dN. \quad (1.66)$$

Рівновага в системі з фіксованими T , P та N

Якщо $T = \text{const}$, $P = \text{const}$, і $N = \text{const}$, то

$$dG \leq 0,$$

— потенціал Гіббса в стані рівноваги мінімальний.

Лекція 4. Термодинамічний метод розрахунку характеристик системи

1.15 Загальна схема термодинамічного розрахунку характеристик системи

Для дослідження термодинамічних систем в термодинаміці використовують невелику кількість рівнянь і невелику кількість параметрів стану, які можна розглядати як незалежні змінні. Зокрема, для однорідної системи, яка складається з одної речовини, незалежних змінних може бути лише дві. Найзручніше використовувати T і $v = V/N$. Під час моделювання термодинамічних процесів використовують такі рівняння:

а) *Основне рівняння термодинаміки* — це універсальне, справедливе для всіх термодинамічних систем, рівняння, що об'єднує перший і другий принципи термодинаміки, (1.18):

$$dU = T dS - P dV + \mu dN.$$

Замість (1.18) можна використовувати еквівалентні форми запису (1.22), (1.30), (1.32), (1.36) або (1.39). З математичної точки зору основне рівняння термодинаміки — це диференціальне рівняння першого порядку з частинними похідними. Властивості певних систем визначаються коефіцієнтами перед диференціалами незалежних змінних. Для знаходження коефіцієнтів використовують рівняння стану. Якщо маємо дві незалежні змінні й відповідно два коефіцієнти, то й рівнянь стану повинно бути два.

б) *Рівняння стану* — феноменологічні рівняння, що визначають особливості окремих термодинамічних систем. Відрізняють *термічне рівняння стану* — залежність тиску, або аналога тиску, від температури та інших параметрів стану:

$$P = P(T, V, N) \quad (1.67)$$

Наприклад, для ідеального газу

$$PV = NkT \text{ — рівняння Клапейрона-Меделеєва.} \quad (1.68)$$

Калоричне рівняння стану — визначає теплоємність системи,

$$C_X = C_X(T, V, N). \quad (1.69)$$

Для ідеального газу

$$C_V = \frac{\chi}{2} N kT. \quad (1.70)$$

де $\chi = 5$ для газу двохатомних молекул і лінійних багатоатомних молекул (таких як CO_2),
 $\chi = 3$ для атомних газів.

Термічне та калоричне рівняння стану отримують, узагальнюючи результати багатьох вимірювань, що виконуються, використовуючі різні пристрої. Тиск вимірюють манометрами, теплоємність — калориметрами. Однак, між (1.67) і (1.69) повинен існувати певний зв'язок, який називають *умовою сумісності термічного і калоричного рівнянь стану*. Цю умову можна записати у вигляді:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V. \quad (1.71)$$

Рівняння (1.71) є наслідком співвідношення Максвелла (1.28). Для доведення цього твердження скористаємося означенням теплоємності

$$\delta Q_X = C_X dT \quad (1.72)$$

і другим принципом термодинаміки: $\delta Q_X = T (dS)_X$. Порівнюючи два вирази для δQ_X , отримуємо формулу, що визначає зв'язок ентропії і теплоємності:

$$C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X. \quad (1.73)$$

Зокрема, $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$;

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V =$$

$$= T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v} \right]_{v}.$$

с) Систему (1.18), (1.67), (1.69) доповнюють додатковими рівняннями, що враховують особливості досліджуваних процесів. Наприклад, для адіабатичних процесів $\delta Q = 0$, де δQ — зміна кількості тепла в системі.

Розглянемо застосування термодинамічного методу моделювання на прикладі дослідження властивостей ідеального атомного газу.

1.16 Застосування термодинаміки для дослідження ідеального атомного газу

Завдання: виходячи з термічного і калоричного рівнянь стану ідеального атомного газу, визначити всі термодинамічні потенціали таблиці 1.2, а також S і μ .

Скористаємося принципом Гіббса-Дюгема, відповідно до якого термодинамічні параметри атомного газу залежать від двох, а не трьох незалежних змінних. Зокрема, ми отримали рівняння (1.41):

$$U = N u(s, v),$$

де s, v — природні незалежні змінні u ; їх диференціали входять в основне рівняння термодинаміки (1.39):

$$du = T ds - P dv.$$

У нашому випадку замість s зручніше використовувати інший інтенсивний параметр стану, T . Дійсно, саме T є незалежною змінною рівнянь стану (1.67) та (1.69).

Щоб знайти $u = u(T, v)$, скористаємося означенням диференціала функції двох змінних

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (1.74)$$

Коефіцієнти рівняння (1.74), $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ й $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$, визначимо з термічного і калоричного рівнянь стану (1.68) та (1.70), які запишемо наступним чином:

$$P = \frac{kT}{v}, \quad (1.75)$$

$$c_V = \frac{3}{2}k, \quad (1.76)$$

тут c_V — питома теплоємність за сталого об'єму. Перший коефіцієнт:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_V = \frac{3}{2}k \quad (1.77)$$

[див. (1.61)]. Щоб знайти $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$, перейдемо до обчислення похідної іншого термодинамічного потенціалу, природними змінними якого є T та v ,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial v}(f + Ts)\right]_T. \quad (1.78)$$

Скористаємося основним рівнянням

$$df = -s dT - P dv, \quad (1.79)$$

відповідно до якого $\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -P$, і співвідношенням Максвелла (1.28)]. З (1.78) отримаємо

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v. \quad (1.80)$$

Використовуючи рівняння стану (1.75), з (1.80) знаходимо

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0, \text{ або } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = 0. \quad (1.81)$$

Ми встановили закон Джоуля: внутрішня енергія ідеального газу U не залежить від об'єму, що займає цей газ.

Отже, скориставшись двома рівняннями стану (1.75) та (1.76), ми знайшли два коефіцієнта рівняння (1.74) і отримали

$$du = \frac{3}{2} k dT \quad (1.82)$$

Інтегрування (1.82) дає

$$u = \frac{3}{2} kT + u_0, \quad (1.83)$$

де u_0 — стала інтегрування.

Аналогічним чином будемо шукати ентропію: $S = N s(T, v)$. Розглянемо два способи.

1 спосіб. Спочатку з (1.73) знаходимо частину похідну

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} \frac{k}{T}. \quad (1.84)$$

Інтегруємо, враховуючи що в (1.84) питомий об'єм v — стала величина. Тому стала інтегрування насправді може бути функцією v :

$$s = \int \frac{3}{2} k \frac{dT}{T} = \frac{3}{2} k \ln T + \psi(v). \quad (1.85)$$

Визначаємо похідну $\psi(v)$, використовуючи (1.28):

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{3}{2} k \ln T \right)_T + \frac{d\psi}{dv} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{k}{v}.$$

Інтегруємо рівняння

$$\frac{d\psi}{dv} = \frac{k}{v},$$

$$\psi = \int k \frac{dv}{v} = k \ln v + s_0.$$

Підставивши знайдений вираз у формулу (1.85), отримаємо

$$s = k \ln \left(T^{\frac{3}{2}} v \right) + s_0 \quad (1.86)$$

2 спосіб. Такі ж самі обчислення ентропії можна виконати децю іншим способом. Для диференціала $s = s(T, v)$ маємо

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv;$$

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = c_v = \frac{3}{2} k;$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{k}{v};$$

$$\begin{aligned} ds &= \frac{3}{2} k \frac{dT}{T} + k \frac{dv}{v} = \\ &= \frac{3}{2} k d \ln T + k d \ln v = d \left[k \ln \left(T^{\frac{3}{2}} v \right) \right] \end{aligned}$$

$$s = k \ln \left(T^{\frac{3}{2}} v \right) + s_0$$

Завдання. Питому вільну енергію f і питому ентальпію h знайти самостійно, використовуючи (1.83), (1.86) і правильні відповіді на наступні питання:

$$f = u + T s \quad \text{або} \quad f = u - T s?$$

$$h = u + P v \quad \text{або} \quad h = u + P v?$$

Питомий потенціал Гіббса $G/N = \mu$ можна отримати з (1.83), (1.86) і

$$\mu = \underbrace{u - T s}_f + P v; \quad (1.87)$$

Хімічний потенціал ідеального атомного газу

$$\mu = -kT \ln \left(T^{\frac{3}{2}} v \right) + \frac{5}{2} kT - T s_0 + u_0 \quad (1.88)$$

Великий термодинамічний потенціал Ω можна знайти двома способами.

1 спосіб. Використаємо зв'язок $\Omega(T, V, \mu)$ з $F(T, V, N)$:

$$\Omega(T, V, \mu) = F(T, V, N) - \mu N. \quad (1.89)$$

Але тут, згідно з (1.87),

$$\mu N = G = F + P V. \quad (1.90)$$

Підстановка (1.90) у праву частину (1.89) дає, що для будь-якої термодинамічної системи

$$\Omega = -P V.$$

2 спосіб. Шукаємо в конспекті лекцій формулу (1.37).

Лекція 5. Ефект Джоуля-Томсона. Парадокс Гіббса

1.17 Ефект Джоуля-Томсона

Сьогодні ми продовжимо вивчати, як можна застосувати термодинамічний метод моделювання. Для цього розглянемо ефект, відкритий двома дослідниками в 1852 – 1862 роках. На честь

одного з дослідників названа одиниця вимірювання енергії, а на честь іншого — одиниця вимірювання температури. Встановлений ними ефект — це ефект Джоуля-Томсона.

Ефектом Джоуля-Томсона називають процес охолодження газу під час продавлювання цього газу крізь перешкоду. У якості перешкоди може використовуватися пориста перегородка, шматок вати в експериментах Джоуля і Томсона, або дротель — звуження у трубці, через яку протікає газ. Джоуль і Томсон досліджували зміну температури газу під час проходження через пористу перегородку для того, щоб встановити відмінності реальних газів від ідеального. Пізніше було знайдено важливі технологічні застосування цього ефекту. Його використовують у виробництві рідких азоту, кисню, аргону і навіть гелію. В останньому випадку для застосування ефекту Джоуля-Томсона гелій спочатку охолоджують до температури нижче 50 К. Також ефект Джоуля-Томсона використовують в кондиціонерах повітря.

Важливим елементом дослідження є встановлення особливостей процесу. Схема установки для спостереження представлено на рис. 1.4. До її складу входить насос, що перекачує газ з частини системи 2 в частину 1. Будемо вважати, що кожна з частин системи перебуває в стані рівноваги за стаціонарних і однорідних (тобто сталих у часі та просторі) T_i , P_i , $i = 1, 2$. Проте у системі в цілому рівноваги немає, $P_1 > P_2$, маємо приклад локальної рівноваги. Для охолодження газу під час проходження через перегородку пристрій потрібно теплоізулювати; у нашому випадку процес — адіабатичний.

Ми розглядаємо незворотній рух газу в нерівноважній системі. Відповідно, адіабатичний процес не є ізоентропійним. Ентропія у нашому випадку повинна весь час зростати. А який термодинамічний потенціал буде сталим, якщо

$$\delta Q_i = 0, \quad (1.91)$$

$$P_i = \text{const}, \quad (1.92)$$

де $i = 1, 2$? З двох еквівалентних записів першого принципу

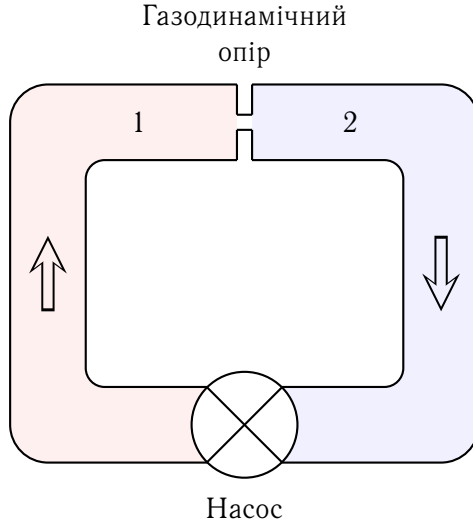


Рис. 1.4: Схема установки для спостереження ефекту Джоуля-Томсона.

термодинаміки [див. (1.8), (1.29)],

$$dU = \delta Q - PdV,$$

$$dH = \delta Q + VdP,$$

бачимо, що сталою буде ентальпія кожної частини системи,

$$H_i = \text{const}, i = 1, 2. \quad (1.93)$$

Цей висновок стає більш очевидним, якщо розглянути експеримент, у якому тиски P_1 і P_2 не змінюються завдяки використанню рухливих поршнів [4].

Умову (1.93) можна також отримати з першого принципу термодинаміки, записаного у вигляді (1.9), умов (1.91), (1.92) та формули (1.29):

$$\delta Q_i = dU_i + P_i dV_i = d(U_i + P_i V_i) = dH_i = 0$$

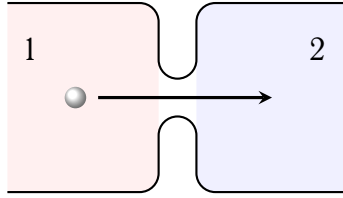


Рис. 1.5: Проходження частинки через перешкоду

Визначимо зв'язок між $P_2 - P_1 = \Delta P < 0$ та $T_2 - T_1 = \Delta T$. Розглянемо, як буде змінюватися ентальпія, якщо частинка газу перейде з частини 1 в частину 2 (див. рис. 1.5). Величина H_1 зменшиться на питому ентальпію h_1 , а H_2 — збільшиться на h_2 . Сумарна ентальпія

$$H_1 - h_1 = H_2 + h_2 = H_1 + H_2 = \text{const.}$$

Звідси,

$$h_2 - h_1 = \Delta h = 0. \quad (1.94)$$

Обчислимо Δh для випадку $|\Delta P| \ll P_1$ за правилами обчислення dh :

$$\Delta h = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T \Delta P; \quad (1.95)$$

Визначимо коефіцієнти біля ΔT та ΔP :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = c_P \quad (1.96)$$

— питома теплоємність за сталого тиску;

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial P} (\mu + T s) \right]_T = v + T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T.$$

Скористаємося співвідношенням Максвелла:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P.$$

Отримаємо:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_P. \quad (1.97)$$

Підставивши (1.97) та (1.97) в (1.95), остаточно знаходимо:

Диференціальний коефіцієнт Джоуля-Томсона

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = \frac{1}{c_P} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v \right] \quad (1.98)$$

Обчислимо $(\Delta T/\Delta P)_H$ для ідеального газу. Рівняння Клапейрона-Менделєєва $PV = NkT$ запишемо у вигляді $Pv = kT$, або

$$v = \frac{kT}{P};$$

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v = 0.$$

Відтак, $\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = 0$, якщо газ ідеальний, то ефекту Джоуля-Томсона спостерігатися не може.

У 1852 – 1862 роках Джоуль і Томсон поміряли

$(\Delta T/\Delta P)_H = -0.25$ К/бар для повітря,

$(\Delta T/\Delta P)_H = -1.25$ К/бар для CO_2 ,

$(\Delta T/\Delta P)_H = +0.02$ К/бар для H_2 .

Отже, в експерименті можна отримати

1. $T_2 < T_1$, коли спостерігається ефект Джоуля-Томсона;
2. $T_2 > T_1$ – ефект Джоуля-Томсона негативний;
3. Перехід від випадку 2 до 1 або від 1 до 2 відбувається за температури $T_2 = T_1 = T_i$, яка називається температурою інверсії. Відповідно до [2],

- для повітря за $P_1 = 15 \times 10^6$ Па $T_i = 553$ К – верхня температура інверсії, $T_i = 140$ К – нижня температура інверсії;

- для Ar за $P_1 = 5 \times 10^6$ Па — $T_1 = 125$ К,
- для CO₂ за P_1 від 1.8×10^6 до 10×10^6 Па — $T_1 = 249$ К.

Зміна ентропії в експериментах Джоуля-Томсона

Запишемо Δh , використовувачи природні змінні h :

$$\Delta h = T \Delta S + v \Delta P.$$

Згідно з цією формулою, для будь-якого ізоентальпійного процесу будемо мати

$$\left(\frac{\Delta S}{\Delta P} \right)_H = - \frac{v}{T} < 0.$$

У процесі Джоуля-Томсона $\Delta P < 0$, тому $\Delta S > 0$, ентропія зростає.

1.18 Парадокс Гіббса

Парадоксом Гіббса називають неочікувані властивості ентропії суміші газів [28].

Перед тим як вивчати властивості ентропії, прояснимо, що означає слово “парадокс”. Воно походить від двох грецьких слів $\pi\alpha\rho\alpha$ та $\delta\omicron\zeta\omicron\sigma$, $\pi\alpha\rho\alpha$ — поруч і $\delta\omicron\zeta\omicron\sigma$ — думка. Парадокс — це вірне твердження, яке не узгоджується з поширеною точкою зору. Для позначення чогось загальноприйнятого, правильного, поширеного використовують префікс $\omicron\rho\theta\omicron$ — орто або орфо, як в словах ортодокс, орфографія. Твердження, яке виглядає обґрунтованими, але, насправді, є хибним називають паралогізмом (від $\pi\alpha\rho\alpha$ та $\lambda\omicron\gamma\omicron\sigma$).

газ A_1 T, P, N_1	газ A_2 T, P, N_2
--------------------------	--------------------------

Рис. 1.6: Стани газів до змішування

Розв'яжемо наступну задачу [1, 44(в)]:
Теплоізольована посудина розділена на дві частини тонкою перегородкою. Одна частина заповнена ідеальним газом частинок A_1 , а друга — газом частинок A_2 (рис. 1.6). Як зміниться сумарна ентропія, якщо перегородку між газами усунути?

Для простоти покладемо, $T_1 = T_2 = T$, $P_1 = P_2 = P$. Ентропія газів до перемішування

$$S = S_1 + S_2. \quad (1.99)$$

Скористаємося формулою (1.86):

$$S_i = N_i \left(k \ln \left(T^{\frac{3}{2}} \frac{V_i}{N_i} \right) + s_{0i} \right),$$

де $i = 1, 2$. У більш загальному вигляді:

$$S_i = N_i \left[k \ln \left(T^{\frac{c_V}{k}} \frac{V_i}{N_i} \right) + s_{0i} \right]$$

Якщо перегородку усунути, відбудеться перемішування газів. Оскільки посудина теплоізольована, а перегородка — тонка, процес відбудеться так, що $\delta Q = 0$, $\delta A = 0$;

$$U = \text{const}. \quad (1.100)$$

Відповідно до (1.100) і (1.83), температура суміші після перемішування не зміниться.

Ентропію суміші визначимо, використовуючи

правило Гіббса:

Ентропія суміші ідеальних газів дорівнює сумі ентропій цих газів, які займають той самий об'єм, що і вся суміш;

$$\tilde{S} = \tilde{S}_1 + \tilde{S}_2; \quad (1.101)$$

$$\tilde{S}_i = N_i \left[k \ln \left(T \frac{c_V}{k} \frac{V_1 + V_2}{N_i} \right) + s_{0i} \right]; \quad (1.102)$$

$$\Delta S = \tilde{S} - S = N_1 k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (1.103)$$

Нехай $N_1 = N_2 = N$, тоді $V_1 = V_2 = V$ й

$$\Delta S = \ln 4 Nk. \quad (1.104)$$

Зміна S відбудеться, якщо гази мають, як завгодно близькі властивості. Зокрема, A_1 і A_2 можуть бути ізотопами важких інертних газів, наприклад, $A_1 = {}^{131}\text{Xe}$, і $A_2 = {}^{132}\text{Xe}$. Інший приклад: A_1 — молекулярний водень з сумарним спіном ядер $\xi = 1$, такий водень називають ортоводнем (від ortho H_2); A_2 — молекулярний водень з сумарним спіном ядер $\xi = 0$, такий водень називають параводнем (від para H_2). Звичайно, $\Delta S = 0$, якщо гази ідентичні, $A_1 = A_2 = A$. Це може здаватися дивним; кажуть, що існує парадокс.

Парадокс Гіббса

При переході від суміші двох ідентичних газів до суміші газів з як завгодно близькими властивостями ентропія збільшується стрибком.

Величина стрибка ентропії (1.104) досить велика, порівнянна з теплоємністю C_V газів.

Лекція 6. Третій принцип термодинаміки та наслідки з нього. Основи статистичної фізики

1.19 Третій принцип термодинаміки та наслідки з нього

Розвиток науки початку ХХ століття відзначився отриманням низьких температур Зокрема, в 1909 році нідерландський фізик і хімік Камерлінг-Оннес (Heike Kamerlingh-Onnes, 21.09.1853 – 21.02.1926) отримав рідкий гелій. В 1911 році він відкрив явище надпровідності, помітивши, що електричний опір ртуті падає більш ніж в 10^6 разів при охолодженні нижче 4 К. За виробництво рідкого гелію та дослідження властивостей речовини за низьких температур в 1913 році Камерлінга-Оннеса було нагороджено Нобелівською премією з фізики.

Внаслідок низькотемпературних експериментальних досліджень було встановлено третій принцип термодинаміки. Так, протягом 1906 – 1912 років німецький хімік Нернст (Walther Hermann Nernst, 25.06.1864 – 18.11.1941) сформулював *теплову теорему Нернста*, за що в 1920 році отримав Нобелівську премію з хімії. Нернст принципово не використовував поняття ентропія. За Нернстом, у граничному випадку $T \rightarrow 0$ різниця між потенціалами Гіббса продуктів та реагентів хімічної реакції прямує до відповідної різниці ентальпій: $\Delta G = \Delta H$, як показано на рис. 1.7 Але $G = H = TS$, тому з рис. 1.7 випливає, що

$$\Delta S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0. \quad (1.105)$$

На важливість теореми Нернста звернув увагу Планк, який використав (1.105) у своєму формулюванні третього принципу термодинаміки.

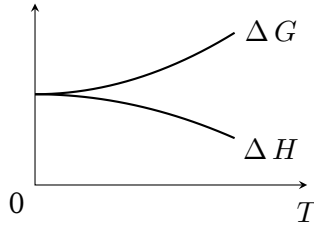


Рис. 1.7: Ілюстрація теплової теореми Нернста

Третій принцип термодинаміки

Для всіх термодинамічних систем справджується рівняння

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad (1.106)$$

де $X = V$, або P , N , N_i/N . Тобто, якщо абсолютна температура прямує до нуля, ентропія будь-якої термодинамічної системи в будь-яких ізотермічних процесах перестає залежати від будь-яких термодинамічних параметрів стану, та прямує до однакової для всіх систем границі, яку можна покласти рівною нулеві,

$$S(T, X) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0. \quad (1.107)$$

Третій принцип термодинаміки дозволяє визначити сталу інтегрування, яка виникає під час визначення ентропії з калоричного й термічного рівнянь стану.

Наприклад, під час дослідження властивостей рівноважного теплового випромінювання абсолютно чорного тіла (задача 40 [1]) з означення теплоємності

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 4 A T^3 V$$

знаходимо

$$S(T) = \int \frac{C_V(T)}{T} dT = \frac{4}{3} A T^3 V + s_0 V.$$

Згідно з (1.107), $s_0 = 0$. Далі з цієї рівності випливає $G = 0$ та $\mu = 0$.

Наслідки третього принципу термодинаміки

1. Теплоємність

$$C_X \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0. \quad (1.108)$$

Доведення. Розглянемо зв'язок між $C_X(T, X)$ та $S(T, X)$ за температури T , близької до абсолютного нуля, коли, згідно з третім принципом термодинаміки, $S = S(T) -$ функція, що прямує до нуля за $T \rightarrow 0$:

$$\int_0^T \frac{C_X(T', X)}{T'} dT' = S(T). \quad (1.109)$$

Інтеграл з лівої сторони рівності обмежений і не залежить від X , якщо $C_X -$ степенева функція T : $C_X = \text{const } T^\lambda$ з $\lambda > 0$. Звідси отримуємо умову (1.108).

2. За $T \rightarrow 0$ термічні коефіцієнти прямують до нуля, Коефіцієнт об'ємного розширення

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0. \quad (1.110)$$

Властивість (1.110) випливає з (1.106) та співвідношення Максвелла $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$.

Коефіцієнт тиску

$$\gamma_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0. \quad (1.111)$$

Властивість (1.111) впливає з (1.106) та співвідношення Максвелла $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$.

3. Теорема Нернста.

У 1912 році Нернст сформулював таку теорему:

Теорема Нернста

Неможливо досягти абсолютного нуля температури (у будь-якій термодинамічній системі за допомогою скінченної кількості операцій).

Найкращим за ефективністю охолодження речовини має бути циклічний процес, обернений до циклу Карно. Якщо температура наближається до абсолютного нуля, ізотерми цього циклу наближаються до адіабат. На діаграмі P, V площа, обмежена двома ізотермами та двома адіабатами зменшується до нуля (див. рис. 1.8). Відповідно, ефективність охолодження

$$\eta \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0.$$

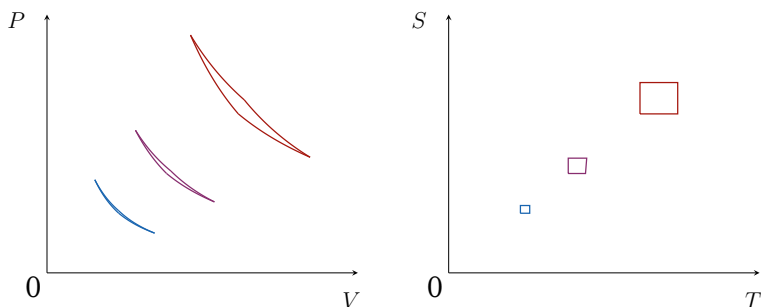


Рис. 1.8: Діаграми оберненого циклу Карно

4. Відомий нам ідеальний газ не може існувати за температур близьких до абсолютного нуля.

Під час дослідження ідеального атомного газу, ми знайшли

$$S = N \left[k \ln \left(T^{\frac{c_V^{(1)}}{k}} \frac{V}{N} \right) + s_0 \right],$$

де $c_V^{(1)}$ — питома теплоємність. Якщо $T \rightarrow 0$, то $\ln T \rightarrow -\infty$; отримаємо беззмистовний результат:

$$S \rightarrow -\infty.$$

За низьких температур частинки поведуть себе як хвилі, через це термічне й калоричне рівняння стану ідеального газу змінюються. Властивості квантових газів вивчає фізика вироджених термодинамічних систем. Відомі нам рівняння $PV = NkT$, $C_V = \frac{3}{2}Nk$ — рівняння стану невиродженого ідеального газу.

Розділ 2

Методи рівноважної статистичної фізики

2.1 Основи статистичної фізики

Коротка історія початку розвитку статистичної фізики

- 1851 Джоуль: зв'язав кількість тепла Q з рухом частинок;
- 1856 Кренінг: започатковує молекулярно-кінетичну теорію;
- 1857 Клаузіус: зв'язав тиск газу з рухом частинок $P = f(\langle v^2 \rangle, N)$;
- 1865 Лошмідт визначив кількість частинок в 1 см^3 ;
- 1867 Максвел визначив розподіл молекул ідеального газу за швидкістю;
- 1872 надруковано статтю Больцмана (Ludwig Boltzmann) "Подальші дослідження теплової рівноваги молекул газу". В ній Больцман узагальнює розподіл Максвелла з швидкостями, ввівши розподіл частинок за енергіями; записує кінетичне рівняння Больцмана, за допомогою якого обґрунтовує встановлення розподілу Максвелла; формулює H -теорему Больцмана.
- 1877 Больцман дає визначення ентропії: $S = k \ln W$.

1889 у роботі "Elementary Principles in Statistical Mechanics Developed with Especial Reference to the Rational Foundation of Thermodynamics" Гіббс (Josiah Willard Gibbs) вводить поняття ансамблів Гіббса і розподіли Гіббса і тим самим розвиває концепцію статистичної фізики.

2.2 Ергодична гіпотеза

Нехай ми маємо функцію $A = A(t, \vec{q}, \vec{p})$, де $\vec{q} = q_1, \dots, q_f$ — f узагальнених координат, $\vec{p} = p_1, \dots, p_f$ — f узагальнених імпульсів, f — кількість ступенів вільності. Для N атомів $f = 3N$.

Середнє за часом

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(\vec{p}(t), \vec{q}(t), t) dt$$

Отже, щоб знайти середнє за часом потрібно визначити траєкторії частинок у фазовому просторі (\vec{p}, \vec{q}) . Для цього треба розв'язати систему рівнянь Гамільтона:

$$\begin{cases} \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}, \\ \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \end{cases} \quad (2.1)$$

де $i = \overline{1, f}$. $\langle A \rangle$ може визначити параметр стану термодинамічної системи. Наприклад, U — це середнє значення суми кінетичних енергій усіх частинок. Внаслідок того, що $f \gg 1$, обчислення таких середніх неможливе.

Позначимо **мікростан** системи як n . В класичній фізиці $n = (\vec{p}, \vec{q})$. В квантовій фізиці $n = n_1, n_2, \dots, n_\tau, \dots$ — матриця рядок, що визначає кількість частинок в певних одно-частинкових станах τ .

Означення

Ансамбль — це сукупність усіх реалізацій термодинамічної системи із заданими параметрами стану.

Такими макроскопічними параметрами стану можуть бути:

1. U або T ;
2. V або P ;
3. N або μ .

Уведемо ρ_n — ймовірність перебування системи в мікростані n .

$$\rho_n = \begin{cases} \rho(\vec{p}, \vec{q}) & \text{— в класичній фізиці;} \\ \rho_n & \text{— в квантовій фізиці.} \end{cases}$$

Більш строго, для класичної системи маємо $\rho(\vec{p}, \vec{q})$ — густину ймовірності перебування системи в мікростані (\vec{p}, \vec{q}) . Ймовірністю буде $\rho(\vec{p}, \vec{q}) d\vec{p}d\vec{q}$ — ймовірність перебування системи в об'ємі $[\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p}]$, $[\vec{q}, \vec{q} + d\vec{q}]$ фазового гіперпростору.

Середнє за ансамблем

$$\langle A \rangle = \sum_n A_n \rho_n. \quad (2.2)$$

Враховуючи, що позначає n в класичній фізиці, для класичної системи маємо

$$\langle A \rangle = \int \dots \int A(\vec{p}, \vec{q}) \rho(\vec{p}, \vec{q}) d\vec{p}d\vec{q}.$$

Умова нормування:

$$\int \dots \int \rho(\vec{p}, \vec{q}) d\vec{p}d\vec{q} = 1.$$

Більш загальний вираз для квантової системи $\langle A \rangle = \underbrace{\sum_n A_{nm} \rho_{nm}}_{\text{Sp}(\hat{A} \hat{\rho})}$.

Ергодична гіпотеза

Середнє за часом дорівнює середньому за ансамблем,

$$\langle A \rangle_t = \langle A \rangle. \quad (2.3)$$

Твердження (2.3) у загальному випадку не доведено, тому його називають гіпотезою. Також кажуть, що ергодична гіпотеза еквівалентна припущенню про те, що в замкненій системі всі мікростани рівноймовірні, тобто ρ_n не залежить від n .

2.3 Рівняння Ліувіля

Визначимо, як густина ймовірності перебування ρ термодинамічної системи в мікростані (\vec{p}, \vec{q}) змінюється в часі. Для цього знайдемо похідну вздовж фазових траєкторій довільної величини $A = A(\vec{p}(t), \vec{q}(t), t)$.

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \dot{\vec{p}} \frac{\partial A}{\partial \vec{p}} + \dot{\vec{q}} \frac{\partial A}{\partial \vec{q}}.$$

Використовуючи рівняння руху Гамільтона (2.1), отримаємо

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \{A, \mathcal{H}\}. \quad (2.4)$$

де $\{A, B\}$ — дужки Пуассона,

$$\{A, B\} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right).$$

Рівняння (2.4) справджується для будь-якої величини, у тому числі для $A = \rho$. Отже,

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, \mathcal{H}\}. \quad (2.5)$$

Нехай в системі зберігається деяка величина, наприклад, маса $M = \iiint \rho_m dV$, де ρ_m — густина маси. Тоді ρ_m буде задовольняти таке рівняння:

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \operatorname{div} j_m = 0, \quad (2.6)$$

де $\vec{j}_m = \vec{v} \rho_m$ — потік маси. Праву частину рівняння (2.5) можна переписати у вигляді лівої частини рівняння (2.6).

$$\begin{aligned} \{\rho, \mathcal{H}\} &= \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) = \\ &= \left| \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right| = \\ &= \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{q}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i \rho) \right) - \rho \sum_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \\ &= \left| \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} = 0 \right| = \operatorname{div} \vec{j}. \end{aligned}$$

Якщо кількість частинок в системі зберігається, то будемо мати

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0.$$

Теорема Ліувіля

У системі з фіксованою кількістю частинок ρ — інтеграл руху,

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (2.7)$$

Рівняння Ліувіля

:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}. \quad (2.8)$$

Рівняння Ліувілля дозволяє обґрунтувати вигляд густини ймовірності $\rho(\vec{p}, \vec{q})$ в рівноважній статистичній фізиці і є вихідним рівнянням у статистичній фізиці нерівноважних систем.

У стаціонарному стані $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \{H, \rho\} = 0$.

$$\rho = f(\mathcal{H}).$$

$$\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p}) = U = \text{const}$$

$$\rho = \text{const}$$

У нерівноважній статистичній фізиці з рівняння Ліувілля з отримують кінетичне рівняння Больцмана.

У квантовій статистичній фізиці

$$A \mapsto \hat{A}, \{A, B\} \mapsto \frac{i}{\hbar} [\hat{A}, \hat{B}].$$

Рівняння Ліувілля перетворюється на рівняння Неймана:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}].$$

2.4 Мікроканонічний розподіл Гіббса

Розглядаючи рух частинок замкненої термодинамічної системи, можна припустити, що за умови досить тривалого спостереження система проведе в кожному мікростані однакові проміжки часу. Таке припущення еквівалентно ергодичній гіпотезі:

$$\langle \dots \rangle_{\text{за часом}} = \langle \dots \rangle_{\text{за ансамблем}},$$

де обчислення середнього за ансамблем виконується за допомогою ρ , що не залежить від n . Перевірити цю гіпотезу можна порівнюючи передбачення теорії з дослідними даними.

Нехай імовірність перебування системи в мікростані $\rho_n = C$ не залежить від n . Сталу C можна визначити з умови

$$\sum_n \rho_n = 1:$$

$$\sum_n C = C \sum_n 1 = 1 \implies C = \frac{1}{W},$$

де $\sum_n 1 = W$ — статистична вага стану системи.

Нагадаємо, що ми розглядаємо замкнену систему. Зокрема в ній зберігається сумарна енергія частинок, яку називають внутрішню енергією U .

Мікроканонічний розподіл Гіббса

Для системи з фіксованими U, V, N

$$\rho_n = \begin{cases} \frac{1}{W}, & U - \Delta U \leq E_n \leq U; \\ 0, & E_n < U - \Delta U, E_n > U. \end{cases} \quad (2.9)$$

Тут

$$n = \begin{cases} (\vec{q} \cdot \vec{p}) & \text{— в класичній фізиці,} \\ n_0, n_1, \dots, n_P & \text{— в квантовій фізиці;} \end{cases}$$

$$E_n = \begin{cases} \mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p}) & \text{— в класичній фізиці,} \\ \langle n | \hat{\mathcal{H}} | n \rangle & \text{— в квантовій фізиці;} \end{cases}$$

$$W = \sum_n 1.$$

2.5 Принцип Больцмана

Принцип Больцмана (статистичне визначення ентропії)

$$S = k \ln W. \quad (2.10)$$

Формула дає визначення ентропії в статистичній фізиці. За пропозицією Ейнштейна її називають принципом Больцмана.

Формула (2.10) є частинним випадком більш загальної фор-

мули:

$$S = - \sum_i (\ln f_i) f_i. \quad (2.11)$$

Формула (2.11) випливає з означення величини $\mathcal{H} = \sum_i (\ln f_i) f_i$, яку ввів Больцман, і співвідношення між \mathcal{H} і S : $-k\mathcal{H} = S$.

Якщо $f_i = \frac{1}{W}$, то $S = k \sum_i \ln W \cdot \frac{1}{W} = k \ln W$

Для системи, що складається з підсистем, маємо

$$W = W_1 \cdot W_2;$$

$$S = S_1 + S_2.$$

За абсолютного нуля температури

$$W = 1; \quad S = 0.$$

У мікромканонічному розподілі Гіббса U, V, N — задані параметри стану. Отже

$$S = k \ln [W(U, V, N)].$$

Знайдену ентропію зручно використовувати для визначення термічного та калорічного рівнянь стану, обчислення хімічного потенціалу. Дійсно, основне рівняння термодинаміки

$$dU = T dS - P dV + \mu dN$$

запишемо у вигляді

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN.$$

Звідси

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N}, \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N}, \quad \frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V}.$$

Ансамблі Гіббса

Ансамбль	Задано	Розподіл	Важлива формула
Мікроканонічний	U, V, N	$\rho_n = \begin{cases} \frac{1}{\bar{W}}, & U - \Delta U \leq E_n \leq U; \\ 0, & E_n < U - \Delta U, E_n > U. \end{cases}$	$S = k \ln W$
Канонічний	T, V, N	$\rho_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{kT}}$	$F = -kT \ln Z$
Великий канонічний	T, V, μ	$\rho_{n,N} = \frac{1}{\Xi} \exp\left(\frac{\mu N - E_n}{kT}\right)$	$\Omega = -kT \ln \Xi$

Бібліографія

- [1] *Дацюк В. В.* Термодинаміка і статистична фізика. / В. В. Дацюк, М. Ф. Ледней, І. П. Пінкевич : збір. задач для студ. фіз. ф-ту. – К. : Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2012.
- [2] *Федорченко А. М.* Теоретична фізика. Т. 2. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика / А. М. Федорченко. – К. : Вища шк., 1993.
- [3] *Сборник задач по теоретической физике* / Л. Г. Гречко, В. И. Сугаков, О. Ф. Томасевич, А. М. Федорченко. – М.: Высш. шк., 1984.
- [4] *Булавін Л. А.* Молекулярна фізика / Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сисоєв. – К. : “Знання”, 2006.
- [5] *Булавін Л. А.* Основи термодинаміки / Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сисоєв : навч. посіб. для студ. фіз. та інж.-фіз. ф-тів ун-тів. – К. : Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2004.
- [6] *Кубо Р.* Термодинамика / Р. Кубо. – М. : Мир, 1970.
- [7] *Кубо Р.* Статистическая механика / Р. Кубо. – М. : Мир, 1967.
- [8] *Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 1. Теория равновесных систем: термодинамика / И. А. Квасников. – М. : Едиториал УРСС, 2002.

- [9] *Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 2: Теория равновесных систем: статистическая физика / И. А. Квасников. – М.: Едиториал УРСС, 2002.
- [10] *Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 3. Теория неравновесных систем / И. А. Квасников. – М.: Едиториал УРСС, 2003.
- [11] *Ландау Л. Д.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1976.
- [12] *Базаров И. П.* Термодинамика и статистическая физика / И. П. Базаров, Э. В. Геворкян, П. Н. Николаев. – М.: Изд-во МГУ, 1986.
- [13] *Базаров И. П.* Термодинамика / И. П. Базаров. – М.: Высш. шк., 1991.
- [14] *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1977.
- [15] *Хуанг К.* Статистическая механика / К. Хуанг. – М.: Мир, 1966.
- [16] *Румер Ю. Б.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин. – М.: Наука, 1977.
- [17] *Ашкрофт Н.* Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979. – Т. 1.
- [18] *Spears B.* Britney Spears' Guide to Semiconductor Physics / <http://britneyspears.ac/lasers.htm>
- [19] *Гольдман А. Г.,* Михаил Петрович Авенариус и киевская школа экспериментальной физики / А. Г. Гольдман // УФН, 1951.- Т.44, № 8.- С.586–609.

- [20] *Авенаріус* Михайло Петрович. Матеріал з Вікіпедії — вільної енциклопедії. https://uk.wikipedia.org/wiki/Авенаріус_Михайло_Петрович
- [21] *Энциклопедический словарь Гранат*. т. 49 М.: Рус. библиогр. ин-т Гранат, 1926.
- [22] *Шиллер* Микола Миколайович. Матеріал з Вікіпедії — вільної енциклопедії. https://uk.wikipedia.org/wiki/Шиллер_Микола_Миколайович
- [23] *Carnot S. Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance / S. Carnot // Paris: Bachelier Libraire, 1824; Reflections on the Motive Power of Heat. / R. H. Thurston (editor and translator) // New York: J. Wiley & Sons, 1890. Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу / Сади Карно // М.: Гос. Изд-во, 1923.- 78 с.*
- [24] *Mayer J. R. Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur/ J. R. Mayer // Annalen der Chemie und Pharmacie, 1842.- Vol. 42.- P. 233–240; English Translation: Remarks on the Forces of Inorganic Nature // Phil. Mag., Series 4, 1862.- Vol. 24.- P. 371–377.*
- [25] *von Helmholtz H. Über die Erhaltung der Kraft, eine physikalische Abhandlung, vorgetragen in der Sitzung der physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 23. Juli 1847 / Hermann von Helmholtz // Berlin: Reimer, 1847. English Translation: On the conservation of force / H. Helmholtz // Scientific Memoirs, Selected from the Transactions of Foreign Academies of Science and from Foreign Journals. Natural Philosophy. Ed by John Tyndall and William Francis. London: Taylor and Francis, 1853. - P. 114-162.*
- [26] *Clausius, R. Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Würmelehre selbst ableiten lassen / R. Clausius // Ann. Phys., 1850.- Vol. 79.-*

P. 368–397, 500–524; English Translation: On the Moving Force of Heat, and the Laws regarding the Nature of Heat itself which are deducible therefrom / R. Clausius // *Phil. Mag.*, Series 4, 1851.- Vol. 2.- P. 1–21, 102–119.

[27] *Planck M.* Treatise on thermodynamics / M. Planck // London: Longmans, Green and Co, 1903.

[28] *Базаров И.П.* Парадоксы смешения газов / И.П. Базаров // *УФН*, 1976.- Т.118, № 3.- С.539–543.