

---

## Часть 1. ТЕРМОДИНАМИКА

### ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика как наука возникла из потребностей практической деятельности человека. В связи с промышленной революцией в XVIII-XIX веках использование лишь мускульной силы человека и животных, а также простых механизмов стало тормозом прогресса. В Англии Дж.Уатт, в России – И. Ползунов строят новые двигатели – паровые машины. XVIII век вошел в историю как “век пара”. Делаются попытки сформулировать принципы работы таких механизмов, в основе которых лежит предположение о существовании гипотетической среды – теплорода, проникающей во все тела. Избыток этой невесомой материи приводит к нагреванию тела, недостаток ее – к охлаждению.

Но еще М. В. Ломоносов в своей работе “О причине тепла и холода” подверг гипотезу теплорода критике и пытался объяснить нагревание и охлаждение тел “коловратным”, вращательным движением структурных частиц вещества. Идея Ломоносова на полтора века опередила утверждение молекулярно-кинетической теории, и потому была забыта. Вместе с тем, критика теплорода продолжалась. Так нагревание стержней металла при сверлении стволов орудий нельзя было объяснить участием в этом явлении теплорода. Английский ученый Деви обнаружил нагревание двух кусков льда при трении их друг о друге.

В 1824 г. французский инженер Садди Карно создает теорию работы циклически действующих паровых двигателей, определяет максимальный коэффициент работы таких машин. Эта работа Карно стала основой нового раздела физики – термодинамики. Английский ученый Джоуль многолетними опытами показал эквивалентность способов изменения температуры тела или путем энергопередачи, или путем совершения работы. Роберт Майер, Гельмгольц и Томсон устанавливают великий закон природы – закон сохранения и превращения энергии. В качестве основной характеристики внутренних свойств тела вводится новая физическая величина – энергия. Именно “движение” (динамика) энергии в физических процессах является предметом изучения новой науки – термодинамики.

---

## Предмет и методы термодинамики

Физическим содержанием термодинамики является рассмотрение свойств макроскопических тел в состоянии равновесия. Изучая процессы с энергетической точки зрения, термодинамика не учитывает внутреннего строения этих тел. Это дает общность выводам термодинамики.

В основе термодинамики лежат три постулата (начала), которые являются обобщением опытных данных:

**1-е начало** – это не что иное, как другая формулировка великого закона природы – закона сохранения и превращения энергии (ЗСПЭ).

**2-е начало** определяет направление естественно происходящих физических явлений. В частности, это начало утверждает, что самопроизвольно только нагретое тело может передать энергию менее нагретому телу. Для количественного описания утверждений этого начала вводится новая величина – энтропия.

**3-е начало** утверждает недостижимость абсолютного нуля температуры.

Для рассмотрения термодинамических процессов используются два метода: 1. Метод замкнутых циклов; 2. Метод термодинамических функций. Первый метод разработан, в основном, С. Карно; второй – в работах американского физика конца XIX века Гиббса. Оба метода имеют практическое применение, оба приводят к одинаковым результатам. Ниже мы проиллюстрируем “работу” обоих методов при решении ряда задач.

## Термодинамические параметры и определения

Физическая система, которую мы будем называть в термодинамике термодинамической системой, считается *однородной или гомогенной*, если по всем направлениям в ней и во всех точках ее объема свойства системы одинаковы. Если термодинамическая система состоит из отдельных однородных частей, разделенных поверхностями, то такая система называется *гетерогенной*.

Физические величины, определяющие свойства термодинамической системы, называются термодинамическими параметрами. Эти параметры условно делят на внутренние и внешние параметры. Условность

состоит в том, что в одном случае этот параметр является внутренним, зависящим от свойств самой системы, в другом – определяется окружающими телами. Например, объем газа зависит от объема сосуда, в котором находится газ. В данном случае объем является внешним параметром. При рассмотрении твердого тела его объем является внутренним параметром, так как не зависит от свойств окружающих тел.

*Число независимых параметров, определяющих равновесное состояние термодинамической системы, называется числом степеней свободы этой термодинамической системы.* Между параметрами системы существует однозначная связь, которая математически представляется функцией состояния. Так энергетическое состояние термодинамической системы в состоянии равновесия однозначно выражается через параметры этой системы. Чтобы не происходило с термодинамической системой, но если она остается в равновесном состоянии, то при возвращении в исходное состояние, она будет находиться в том же энергетическом состоянии. Именно это свойство функций состояния является характерным: изменение функции состояния однозначно определяется начальным и конечным состояниями термодинамической системы. С математической точки зрения говорят, что данная функция обладает полным дифференциалом. Интеграл по замкнутому процессу от такой функции равен нулю.

Если же значение функции, составленной из параметров состояния, при переходе системы из одного состояния в другое, зависит от пути перехода и поэтому в конечном состоянии каждый раз может принимать разные значения, то такая функция параметров является функцией процесса в термодинамическом процессе перехода.

Как неоднократно отмечалось выше, термодинамика рассматривает равновесные состояния термодинамических систем. *Состояние термодинамической системы является равновесным, если за время наблюдения этой системы ее параметры остаются неизменными.*

При изменении состояния термодинамической системы совершается термодинамический процесс. Если изменение состояния происходит достаточно медленно так, что в каждое мгновение можно считать, что система находится в равновесном состоянии, то такой термодинамический процесс называется равновесным. В противном случае процесс считается неравновесным. Равновесный процесс по своему определению является обратимым, неравновесный процесс всегда необратим.

## Уравнение состояния

Выше отмечалось, что между параметрами равновесного состояния термодинамической системы существует аналитическая связь. Уравнение, связывающее независимые внутренние и внешние параметры в равновесном состоянии системы, называется уравнением состояния (иногда – термическим уравнением состояния). В общем виде это уравнение можно записать так:

$$F(p, V, T) = 0, \quad (1)$$

если в качестве независимых параметров взяты давление, температура и объем. Известное из школьного курса физики уравнение Менделеева – Клапейрона является типичным термическим уравнением состояния

Уравнение (1) можно разрешить относительно любого параметра. Сделаем это:

$$p = p(V, T), \quad (2)$$

$$V = V(p, T), \quad (3)$$

$$T = T(p, V). \quad (4)$$

Все три параметра являются функциями состояния, так как при возвращении системы в исходное состояние должны принимать прежние значения. В курсе математического анализа доказывается, что такие величины обладают полным дифференциалом, составим эти полные дифференциалы:

$$\begin{aligned} dp &= \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \\ dV &= \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \\ dT &= \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \end{aligned} \quad (5)$$

Из шести частных производных лишь три являются независимыми, а три другие представляют из себя обратные функции. Решая совместно эти три уравнения получим следующее соотношение:

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} = -1. \quad (6)$$

Введем термические коэффициенты, известные нам из школьного курса физики:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \\ \beta &= \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \\ \gamma &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \end{aligned} \quad (7)$$

По определению, коэффициенты - положительные величины. А так как производная в последнем равенстве всегда отрицательная величина, то необходимо дополнительно поставить знак минус в последнем выражении.

Исходя из определений (7), соотношение (6) принимает вид:

$$a = b \cdot g \cdot p. \quad (8)$$

Соотношение (8) позволяет определить один из коэффициентов при известных двух других и давлении. В определенной степени соотношение (8) представляет собой уравнение состояния в термическом варианте.

Если нам известна энергия системы, то она безусловно является функцией параметров состояния. Поэтому можно записать, что энергия  $U$  является функцией, например, выбранных выше трех параметров:

$$U = U(p, V, T). \quad (9)$$

Уравнение (9) называют калорическим уравнением состояния, так как некоторые величины, связанные с этим уравнением, можно определить с помощью калориметрических измерений.

---

## Температура

Эта характеристика равновесного состояния термодинамической системы играет важную роль. Поэтому иногда, чтобы отметить этот факт, наличие температуры как термодинамического параметра называют **нулевым началом** термодинамики.

Понятие о температуре сложилось из повседневной практики. Мы говорим “горячее” или “холодное”, прикладывая к физическому телу свою руку. Но такое определение температуры может ввести в заблуждение (вспомним, какой мы ощущаем холодную воду, когда приходим с замершими руками с мороза!). Только с помощью второго начала термодинамики ученым удалось дать определение понятия температуры, не зависящее от субъективных ощущений. В механике не используется этот параметр состояния, поэтому фактически классическая механика рассматривает механические свойства тел при абсолютном нуле. Если система находится в термодинамическом равновесии, то температура во всех ее частях одна и та же. Отсюда следует, что только для описания термодинамического равновесия пригоден этот параметр. Из опыта следует также, что, если два тела порознь находятся в термодинамическом равновесии с третьим телом, то и между ними существует термодинамическое равновесие. Это означает: у всех тел в этом случае имеется одна и та же температура. На этом опытным факте основано использование прибора – термометра. “Рабочее тело” термометра использует какое-либо его физическое свойство. Например, увеличение объема тела при нагревании, или возникновение термо-ЭДС и т.д. Физики установили, что только газовый термометр, заполненный идеальным газом, дает показания, которые не зависят от свойств “рабочего тела” в термометре. Температура, определенная таким прибором, получила название *термодинамической температуры* и измеряется в кельвинах (К). В этой температурной шкале есть абсолютный нуль 0К, все остальные температуры лежат в области положительных значений температуры.

## Внутренняя энергия

Из названия этой энергии следует, что она принадлежит самому телу (термодинамической системе). Эта энергия складывается из кинетической энергии движения тела как целого, из потенциальной энергии взаимодействия его с внешними телами или полями, из энергии покоя, при-

сущей, согласно специальной теории относительности, всем вещественным телам, из энергии (кинетической и потенциальной) структурных частиц самого тела (здесь мы формально вышли за пределы термодинамической модели тела). В большинстве рассматриваемых задач, выбирая соответствующую систему отсчета, или нулевой уровень отсчета энергии, или пренебрегая взаимодействием с внешними телами и полями, под внутренней энергией мы будем понимать только последнюю ее составляющую-энергию структурных частиц тела.

По своему определению, внутренняя энергия является функцией состояния. Это означает, что при возвращении термодинамической системы после совершения какого-либо термодинамического процесса в исходное состояние, ее внутренняя энергия должна иметь исходное значение. Из предыдущего ясно, что между внутренней энергией и температурой в состоянии термодинамического равновесия должна существовать однозначная связь.

## Работа

В процессе взаимодействия с окружающими телами внутренняя энергия термодинамической системы может измениться. В термодинамике различают два пути, два способа изменения внутренней энергии систем: 1. Совершение работы системой или над ней; 2. Непосредственная передача (или отдача) энергии от окружающих тел рассматриваемой системе.

В первом способе подразумевается процесс взаимодействия с окружающими телами, в результате которого происходит изменение параметров состояния термодинамической системы. Этот процесс подобен процессу совершения механической работы, поэтому для его количественного расчета используется формула классической механики:

$$dA = \sum_i Y_i dx_i, \quad (10)$$

где  $dA$  - бесконечно малая величина работы,  $Y_i$  - обобщенная сила (давление, напряженность магнитного поля, напряженность электрического поля и т.д.),  $x_i$  - обобщенная координата (объем, магнитный момент, вектор поляризации и т.д.).

---

Как видно из определения работы, эта величина не является функцией состояния, ее значение зависит от пути совершения процесса. Согласно данному выше определению работа является функцией процесса. В приведенной формуле (10) это символически обозначено буквой  $d$ . Естественно, работа не обладает свойством иметь полный дифференциал от своих переменных. Договоримся считать работу, совершаемую термодинамической системой, *отрицательной*, так как она совершается за счет убыли энергии системы, а работу окружающих тел над системой – *положительной* величиной, так как благодаря этому процессу увеличивается внутренняя энергия системы.

### **Второй путь изменения внутренней энергии термодинамической системы\***

Обсудим второй путь изменения внутренней энергии термодинамической системы. В период возникновения термодинамики как науки, когда предполагалось существование невесомой тепловой жидкости – теплорода, этот путь заключался в переходе теплорода от более горячего тела в менее нагретое. Такой процесс получил тогда название процесса теплопередачи при контакте тел. Соответственно говорили о тепловой энергии. Именно в этот период в физику были введены такие понятия как теплоемкость, удельная теплота процесса (плавления, кипения) и т.д.

Но в середине XIX века стало ясно, что никакого теплорода не существует, а, следовательно, *не существует и тепловой энергии*, которой обладает теплород. Просто энергия передается от одного тела другому и не только при контакте. Максвеллом теоретически были предсказаны, а Герцем экспериментально обнаружены электромагнитные волны, которые обладают специфической “лучистой”, а правильнее говорить сейчас – электромагнитной энергией. Так что нагретые тела могут обмениваться между собой этой энергией, что приведет к изменению внутренней энергии этих тел.

Как видим, изменилось понимание второго пути изменения внутренней энергии термодинамической системы. К сожалению, терминология, возникшая на базе гипотетического теплорода, сохранилась. А это часто приводит к неправильному пониманию физических процессов. Анахронизмом сегодня звучат слова “о тепловой энергии”, или “о

---

\* Обращаем внимание читателя, что данный вопрос излагается нетрадиционно.

---

теплоте, заключенной в теле”, или “о тепло -счетчиках, учитывающих расход тепловой энергии”<sup>\*\*</sup>. Употребляемое ныне выражение “количество теплоты” также имеет негативный характер (количество несуществующей энергии - теплоты).

Поэтому в дальнейшем мы не будем употреблять все упомянутые выше понятия (автор понимает всю трудность этого начинания. Но кто-то должен начать, чтобы привести в соответствие терминологию и современное понимание обсуждаемого вопроса. Нам не впервые придется проводить подобную работу. Многие годы мы “боролись” против употребления понятия “релятивистская масса”, или “масса покоя”, или “масса фотона”. И с удовлетворением отмечаем положительный результат этой корректировки физического словаря).

Итак, второй способ изменения внутренней энергии термодинамической системы заключается в обмене энергией (в различных ее видах) с окружающими телами. При этом никакой работы может не совершаться. Это самостоятельный путь изменения состояния термодинамической системы.

Естественно возникает вопрос: передаваемое (получаемое) количество энергии является функцией процесса или состояния? Ответ напрашивается однозначный – это функция процесса, так как количество передаваемой (получаемой) энергии зависит от условий передачи этой энергии, конечное состояние может быть получено в разных термодинамических процессах. Будем обозначать это передаваемое (получаемое) количество энергии латинской буквой  $Q$  и считать ее положительной величиной, если термодинамическая система получает эту энергию, и отрицательной величиной, если термодинамическая система отдает некоторое количество своей энергии.

## Первое начало термодинамики

Многовековая история человечества, многочисленные эксперименты и теоретические раздумья привели к утверждению **основного закона природы – закона сохранения и превращения энергии**. Еще в 1775 году французская академия наук объявила, что больше не будет рассматривать проекты построения машины – вечного двигателя, способной со-

---

<sup>\*\*</sup> Тепло -счетчики учитывают расход горячей воды, приходящей к нам по трубам, подобно тому, как электросчетчики учитывают расход электроэнергии, приходящей к нам по проводам. Экономию дают не счетчики, а рачительность людей.

вершать работу без затраты энергии. Очень важно иметь ввиду, что речь идет о периодически действующей машине, которую называют вечным двигателем 1-го рода.

По сути дела мы получили одну из формулировок первого начала термодинамики, который является конкретной формулировкой **великого закона природы – закона сохранения и превращения энергии (ЗСПЭ)**. Из этого определения непосредственно следует другая формулировка: все виды энергии способны к взаимному превращению в строго определенных количествах. Хотя к установлению этого закона вплотную подошли ученые ранее середины XIX века (вспомним формулировку М.В. Ломоносова: “Что от чего отнимется, то к другому присовокупится”), но до середины XIX века физика, по сути дела, была механикой. Все физические явления толковались на основе механики Ньютона, и был лишь один вид энергии – механическая энергия. (Кстати сказать, в физике не употреблялось понятие “энергия”, а синонимом была “живая сила”. Основопологающая работа Гельмгольца – 1847г.- называлась “О сохранении живой силы”).

Если рассматривается полностью изолированная система, которая не может ни принимать, ни отдавать энергию, а также не может совершать работу, то, естественно, внутренняя энергия такой системы есть величина постоянная. Это утверждение также можно считать формулировкой первого начала термодинамики, или ЗСПЭ.

Система может быть частично изолированной. Например, она не может получать (отдавать) энергию извне. Такая изоляция называется адиабатической. В этом случае энергия системы может измениться лишь при совершении работы.

Дадим математическую формулировку первому началу (ЗСПЭ). Будем рассматривать процесс, в котором наша система обменивается бесконечно малым количеством энергии с окружающими телами и способна совершать бесконечно малую работу. Помня, что только внутренняя энергия является функцией состояния и обладает полным дифференциалом, совершаемая работа или передаваемое количество энергии – это функции процесса, упростим запись, применяя для бесконечно малых величин обозначение через символ  $d$ . Тогда баланс величин, определяющих в общем случае процесс, происходящий с рассматриваемой системой, запишется так:

$$dU = dQ - dA, \quad (11)$$

где  $dU$  - изменение внутренней энергии системы,  $dQ$  - количество энергии, переданной системе от окружающих ее тел,  $dA$  - элементарная работа, совершенная системой.

В формуле (11) учтено правило знаков, сформулированного ранее при рассмотрении понятий внутренней энергии, работа и процесса обмена энергией системы с окружающими телами. Выражение (11) словами можно прочитать так:

*В элементарном процессе внутренняя энергия термодинамической (а вообще говоря, любой) системы изменяется как за счет притока энергии извне, так и за счет совершения системой работы.*

Выражение (11) можно переписать в следующем виде:

$$dQ = dU + dA, \quad (12)$$

и можно прочитана так:

*полученное системой элементарное количество энергии от окружающих тел идет на изменение ее внутренней энергии и на совершение системой работы.*

Пусть наша система совершает замкнутый цикл и возвращается в исходное состояние. Математически это запишется так:

$$\oint dQ = \oint dU + \oint dA. \quad (13)$$

Но первый интеграл справа, по определению внутренней энергии, будет равен нулю, и выражение (13) принимает вид:

$$\oint dQ = \oint dA. \quad (14)$$

Равенство (14) утверждает, что *в замкнутом процессе система совершает работу за счет полученной извне энергии*. Но это есть ни что иное, как утверждение невозможности вечного двигателя первого рода, т.е. утверждение ЗСПЭ.

## **Применение первого начала к анализу основных термодинамических процессов**

Будем рассматривать простейшую термодинамическую систему, которая может совершить работу лишь благодаря изменению ее объема (мы отвлекаемся от случаев совершения работы при механической деформации или поляризации под действием внешнего электрического поля, или изменения поверхности, или намагничивания образца и т.д.). Тогда формула (12) запишется так:

$$dQ = dU + pdV. \quad (15)$$

К простейшим термодинамическим процессам относятся:

1. Изохорический; 2. Изобарический; 3. Изотермический; 4. Адиабатический.

1. В изохорическом процессе, по определению, объем системы считается неизменным, т.е.  $V=Const$ , а потому  $dV=0$  и формула (15) принимает вид:

$$dQ = dU , \quad (16)$$

это означает, что вся полученная системой извне энергия пойдет на увеличение внутренней энергии.

2. В изобарическом процессе, по определению, неизменным считается давление, под которым находится система, т.е.  $p=Const$ . Тогда в формуле (15) в этом процессе сохраняются все члены. А это означает, что полученная извне энергия пойдет как на увеличение внутренней энергии системы, так и на совершение ею работы.

3. По определению, изотермический процесс протекает при неизменной температуре. Чтобы выяснить, на что пойдет полученная системой извне энергия, сделаем дополнительное математическое преобразование. В нашем случае (это следует из сделанной выше оговорки о том, какие виды работ мы будем рассматривать) внутренняя энергия будет характеристической функцией двух параметров - температуры и объема (используя уравнение состояния, давление можно выразить через объем). Тогда можно составить выражение для полного дифференциала внутренней энергии:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (17)$$

и формула (15) запишется так (с учетом, что  $dT=0$ ):

$$dQ = \left( \frac{\partial U}{\partial V} + p \right)_T dV. \quad (18)$$

Первый член в формуле (17) связан с изменением внутренней энергии при изменении температуры системы, второй член – при изменении объема системы, что на микроскопическом уровне (здесь мы вынуждены перейти на уровень статистической физики) означает изменение потенциальной энергии частиц системы при изменении расстояния между ними (потенциальная энергия, наряду с кинетической энергией частиц системы, составляет внутреннюю энергию этой системы).

Итак, в изотермическом процессе часть полученной системой извне энергии пойдет как на совершение работы, так и на изменение ее внутренней энергии. В случае идеального газа его частицы обладают только кинетической энергией и не взаимодействуют друг с другом на расстоянии (у них нет потенциальной энергии). Поэтому в случае идеального газа вся полученная извне энергия пойдет на совершение работы. Одновременно мы установили, что внутренняя энергия идеального газа является функцией только температуры.

4. Про адиабатический процесс мы уже говорили выше. Адиабатическая оболочка системы не позволяет ей обмениваться энергией с окружающими телами, т.е. в этом процессе  $dQ=0$ . И формула (15) записывается так:

$$dU = -dA . \quad (19)$$

В адиабатическом процессе работа системы совершается за счет уменьшения ее внутренней энергии.

## Энергоемкость

Как уже отмечалось выше, со времен господства гипотетических сред вроде теплорода, эфира, электрической жидкости и т.д. в физическом словаре сохранились слова, которые в современной физике не имеют никакого физического смысла. Наоборот, слова типа “теплота”, “количество теплоты”, “теплоемкость”, “скрытая теплота” и т.п. только искажают и вносят педагогические трудности в изложение физики.

Мы уже рискнули взять на себя ответственность в “реформации” физического словаря. И вместо бессмысленных нынче слов “теплота” и “количество теплоты” ввели адекватные действительности слова “энергия” и “количество энергии”.

Пришло время продолжить эту работу. Важным понятием, связанным с различными физическими процессами, является величина энергии, сообщение которой телу (или отнятие ее у тела) изменяет внутреннюю энергию так, что температура тела изменяется на один кельвин. Это количество энергии мы будем называть энергоемкостью системы (по аналогии с электроемкостью, величина которой численно равно количеству электричества, изменяющего напряжение на теле на один вольт). Определим эту величину так:

$$C_x = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x . \quad (20)$$

В определяющей формуле (20) индекс  $x$  указывает на то, что энергоёмкость зависит от условий, при которых происходит передача количества энергии, а потому величина  $C_x$  является функцией процесса. Именно поэтому составляется частная производная, при неизменном параметре  $x$ . Помимо энергоёмкости тела (системы), определяемой формулой (20), введём удельную и молярную энергоёмкости, которые рассчитываются соответственно на единицу массы и на один моль (кило-моль).

Используя формулы (15) и (17), составим следующее выражение:

$$dQ = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} dV. \quad (21)$$

Поделим обе стороны равенства на  $dT$  и укажем, что процесс передачи системе некоторого количества энергии, в результате чего ее температура изменится на единицу, происходит при постоянстве параметра  $x$  (при этом полные производные нужно заменить на частные):

$$C_x = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_x. \quad (22)$$

Мы получили общее выражение, определяющее новую функцию процесса – энергоёмкость. Рассмотрим это выражение применительно к простейшим термодинамическим процессам, к изотермическому, изохорическому, изобарическому и адиабатическому.

Для рассмотрения первого случая нам необходимо ввести новое понятие, понятие о термостате как о системе тел, окружающих нашу термодинамическую систему, и физические размеры которого во много раз превышают размеры нашей системы. При изотермическом процессе температура термостата (и нашей системы) остается постоянной независимо от того, что термостату передается (или от него забирается) некоторое количество энергии. Это означает, что в изотермическом процессе энергоёмкость равна  $C_T = \pm\infty$ .

Термостату нужно сообщить бесконечную по величине энергию (в силу огромности термостата), чтобы изменить температуру на один градус. Но наша термодинамическая система находится в термодинамическом равновесии с термостатом, температура у них должна быть одинакова. Поэтому мы и получаем, что в изотермическом процессе энергоёмкость равна бесконечности (при этом нужно помнить, что энергоёмкость, это физическая величина, численно равная тому количеству энергии, передача которой может изменить температуру тела (термостата) на один градус).

Рассмотрим формулу (22) применительно к изохорическому процессу. Согласно определению, при изохорическом процессе объем тела не изменяется. Поэтому второе слагаемое в формуле (22) отпадает, и она принимает вид:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (23)$$

Формула (23) может служить определением величины  $C_V$ .

Рассмотрим изобарический процесс. Формула (22) с учетом формулы (23) запишется так:

$$C_p = C_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (24)$$

В случае идеального газа первое слагаемое в квадратных скобках равно нулю (это следует из определения идеального газа) и формула (24) принимает вид:

$$C_p = C_V + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (25)$$

Состояние идеального газа описывается уравнением Менделеева – Клапейрона, которое для одного моля запишется так:

$$pV = RT, \quad (26)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Составим производную

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}. \quad (27)$$

Формула (25) принимает вид:

$$C_p = C_V + R, \quad (28)$$

которая называется уравнением Роберта Майера.

По сути дела, уравнение Майера выражает то же, что и формула первого начала применительно к идеальному газу. Конкретно же это уравнение утверждает, что у идеального газа энергоемкость при постоянном давлении больше энергоемкости при постоянном объеме. Причина этого проста: при постоянном объеме вся полученная газом энергия идет на изменение внутренней энергии, что проявляется в изменении температуры. При передаче энергии при постоянном давлении часть энергии идет на совершение работы.

В случае адиабатического процесса, по определению этого процесса,  $\frac{\partial Q}{\partial T} = C = 0$ .

## Второе начало термодинамики

2-е начало термодинамики было сформулировано немецким физиком Клаузиусом в 1851 году, после утверждения 1-го начала – закона сохранения и превращения энергии. Однако, еще в 1824 году французский инженер Сади Карно, разрабатывая теорию паровых машин, получил формулу для максимального коэффициента полезного действия идеальной машины, работающей по замкнутому циклу, состоящему из двух изотерм и двух адиабат:

$$h = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (29)$$

где  $T_1, T_2$  – температуры соответственно нагревателя и холодильника.

Можно утверждать, что именно это определение является первой, исходной формулировкой второго начала термодинамики.

2-е начало термодинамики, как и первое, обобщает огромный опытный материал, из которого следует, что невозможно построить циклически действующую машину, которая превращала всю полученную энергию в работу. Подобная машина получила название вечного двигателя 2-го рода. Таким образом, второе начало утверждает, что невозможен вечный двигатель 2-го рода.

Клаузиус придал формулировке второго начала иное звучание:

Невозможен переход внутренней энергии от тела более холодного к телу более нагретому без какого-либо изменения в самой системе или окружающей среде.

Английский физик Томсон и немецкий физик Планк сформулировали 2-е начало так:

Невозможно создать периодически действующую машину, вся деятельность которой сводилась бы к совершению работы и охлаждению нагретого тела.

Фактически все формулировки тождественны и лишь оттеняют какую-то сторону второго начала термодинамики.

## Энтропия

Из содержания второго начала термодинамики следует возможность введения новой функции состояния, названной Клаузиусом (1865г.) **энтропией**. Покажем это.

Проведем элементарные алгебраические действия с формулой для КПД идеальной (т.е. способной работать как в прямом, так и в обратном направлении) машины:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (30)$$

где знак равенства написан потому, что мы рассматриваем идеальную машину (в случае реальной тепловой машины левая сторона формулы (30) была бы меньше правой), величины  $Q_1, Q_2$  – это количества энергии соответственно полученной рабочим телом машины от нагревателя (источника энергии) и отданного рабочим телом холодильнику (окружающей среде).

Обратим внимание на знак минус, который означает, что энергия  $Q_2$  отдается рабочим телом, сама же величина  $Q_2 > 0$ , мы учтем это ниже. Из формулы (30) следует:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad (31)$$

или, внося знак ( - ) в величину  $Q_2$ , получаем\* :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} = 0, \quad (32)$$

где  $Q'_2 = -Q_2$ . Помня это соотношение, далее знак штриха писать не будем ( $Q'_2 < 0$ , так как  $Q_2 > 0$ ).

Величина  $\frac{Q_i}{T_i}$  называется *приведенным количеством энергии*. Формула (32) утверждает, что для идеальной машины, работающей по циклу Карно, сумма приведенных количеств энергии равна нулю.

---

\* Обращаем внимание читателя, что в ряде руководств вывод этой формулы ошибочен и получается парадоксальный результат: сумма положительных дробей оказывается равной нулю. В нашем выводе вторая дробь  $< 0$ .

Обобщим полученный результат на несколько машин, совместно работающих по циклам Карно. Особенностью этой системы машин является то, что холодильник предыдущей машины будет нагревателем последующей.

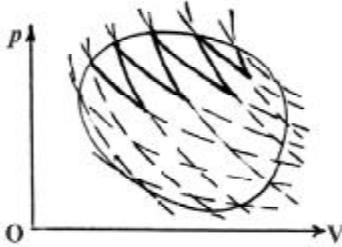


Рис. 1.

Все циклы Карно охвачены произвольным замкнутым циклом (см. рис.1). Для каждого цикла можно написать выражение типа формулы (32). При этом нужно учитывать правило знаков.

Нужно иметь в виду, что, если для предыдущей машины отдаваемая энергия – отрицательная величина, то для последующей – знак у нее должен быть изменен. Напишем выражения, подобные формуле (32) для первых трех соприкасающихся машин:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

$$\frac{-Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0$$

Продолжая составление таких выражений для всех соприкасающихся машин и складывая их, получим, что все “внутренние” приведенные количества энергии войдут в сумму дважды с разными знаками и, как подобные члены, сократятся. В сумме останутся только те приведенные количества энергии, которые соответствуют “внешним” изотермам. В результате для произвольного замкнутого цикла будет выполняться следующее соотношение:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0,$$

в котором приведенные количества энергии будут соответствовать только “внешним” изотермам, возникающие на нашей диаграмме, когда мы разбивали произвольный замкнутый цикл на соприкасающиеся бесконечно малые циклы Карно (см. рис.1). В пределе эта сумма перейдет в интеграл по замкнутому процессу:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (33)$$

Если рассматривать выражение (33) с точки зрения условия существования полного дифференциала, то можно утверждать, что выражение  $\frac{dQ}{T}$  является полным дифференциалом некоторой функции, новой функции состояния термодинамической системы, которую мы назовем **энтропией** и обозначим буквой  $S$ .

Итак,

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (34)$$

До сих пор мы рассматривали идеальные циклы Карно, и поэтому в формуле (30) писали знак равенства. В реальной машине ее КПД всегда меньше КПД идеальной машины, поэтому, в общем случае, формулу (30) нужно записать так:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (35)$$

где знак равенства будет относиться к идеальной машине, а знак неравенства – к неидеальной, реальной машине.

Исходя из формулы (35), получим математическое выражение формулировки 2-го начала, данного Клаузиусом. Рассмотрим полностью (и адиабатически, и механически) замкнутую систему, состоящую из двух подсистем, имеющих неравные температуры. Воспользуемся формулой (35). Учитывая полную изолированность нашей системы, получаем, что

$$Q_1 = Q_2.$$

И формула (35) принимает вид:

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} \geq 0.$$

Так как абсолютные температуры положительные величины, то оставим только знак неравенства. А тогда непосредственно следует, что нагревателем будет тело с более высокой температурой, энергия будет самопроизвольно переходить от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой  $T_1 > T_2$ .

Из формулы (34) следует, что энтропия определяется с точностью до аддитивной постоянной величины, так как

$$S = \int \frac{dQ}{T} + S_0. \quad (36)$$

Из определения энтропии следует, что эта величина аддитивная, т.е. энтропия сложной системы равна сумме энтропий ее частей.

Продельвая с формулой (35) аналогичные действия, которые мы совершали с формулой (30), мы получим следующее обобщение формулы (33):

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (37)$$

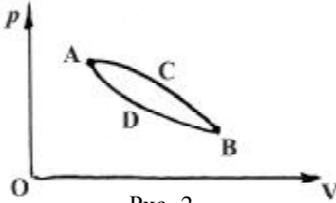


Рис. 2.

справедливое для произвольного обратимого и необратимого замкнутого процесса.

Рассмотрим замкнутый процесс, изображенный на рисунке 2. Разобьем интеграл по замкнутому процессу (37) на два интеграла по двум частям процесса ACB и BDA:

$$(C) \int_A^B \frac{dQ}{T} + (D) \int_B^A \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (38)$$

Допустим, что участок диаграммы ADB обратим. Перепишем формулу (38) так:

$$(D) \int_A^B \frac{dQ}{T} \geq (C) \int_A^B \frac{dQ}{T}. \quad (39)$$

Так как участок процесса ADB обратим, то на этом пути перехода процесс можно описать с помощью функции состояния – энтропии, и вместо формулы (39) мы получаем:

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}. \quad (40)$$

Формула (40), дающая обобщенное выражение второго начала термодинамики, утверждает, что в случае обратимого процесса значение интеграла, стоящего в правой части формулы (40), равно разности энтропий в состояниях A и B. Если же процесс протекает необратимо, то значение интеграла меньше этой разности. Если система адиабатически изолирована, то  $dQ=0$ , и формула (40) утверждает, что энтропия замкнутой системы не изменяется в случае совершения обратимого процесса. И возрастает, если процесс необратим. Таким образом, введен-

ная новая функция состояния – энтропия, позволяет определить направленность процесса. И указывает, что в конечном состоянии энтропия должна возрасти, если происходит реальный процесс, в котором хотя бы один участок необратим. Мы получили утверждение, которое называется **законом возрастания энтропии**. Это закон имеет не только физический, но и философский смысл. Более подробно мы рассмотрим этот вопрос в курсе “Статистическая физика”, где дадим статистическое толкование этого закона. Сейчас же обратим внимание на ограниченность действия этого закона: он справедлив только в замкнутой системе, поэтому распространять его на всю Вселенную неправомерно.

### Абсолютная термодинамическая шкала температур

Ранее, рассматривая параметры термодинамической системы, мы ввели понятие “температура” и установили, что ее измеряют при помощи термометрического тела, которое приводится в состояние равновесия с системой. Но в зависимости от свойств термометрического тела температурная шкала получается разной. Таким образом, введенная ранее температура в определенной степени оказывается зависящей от свойств термометрического тела. Для уменьшения этой зависимости в качестве термометрического тела используют газовый термометр, заполненный газом, близким по свойствам к идеальному газу.

Покажем, что второе начало термодинамики позволяет ввести термодинамическую шкалу температур, совершенно не зависящую от свойств термометрического тела. Будем называть эту температуру *абсолютной термодинамической температурой*.

Воспользуемся соотношением (31), записав его так:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (41)$$

Применим это соотношение ко всем элементарным циклам Карно, работающих совместно так, как это было рассмотрено выше (холодильник одной машины является нагревателем следующей):

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}; \quad \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{T_2}{T_3}; \quad \frac{Q_3}{Q_4} = \frac{T_3}{T_4} \quad \text{и так далее.} \quad (42)$$

На основании свойств пропорции и с учетом соотношения (41), получаем:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2 - Q_3} = \frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_3}. \quad (43)$$

Аналогичные соотношения мы составим и для следующих пар машин. В левой части (43) стоит отношение полезных работ, совершаемых машинами. Естественно, эти величины не зависят от рабочего тела. Зная эти работы, мы можем определить отношение разности температур. Если работы одинаковы, то и разности температур одинаковы. Чтобы получить абсолютное значение температуры, необходимо выбрать реперную точку на температурной шкале, которой приписать определенное значение. Исторически сложилось так, что за нулевое значение температуры принята температура, при которой параметры идеального газа становятся равными нулю. Тем самым мы устанавливаем связь температурной шкалы Кельвина с абсолютной термодинамической шкалой, вводимой с помощью 2-го начала термодинамики. Только на микроскопическом уровне (в курсе “Статистическая физика”) мы сможем вскрыть физическую природу температуры. То, что в шкале Кельвина есть наименьшая температура, принимаемая за 0К, следует также из предположения, что КПД идеальной машины, работающей по циклу Карно, может равняться 1. Действительно, это возможно лишь при условии, что  $T_2 = 0\text{K}$ . Все остальные температуры в шкале Кельвина заведомо положительные величины (однако, ниже, исходя из 3-го начала термодинамики, мы придем к выводу, что абсолютный нуль температуры недостижим, а потому КПД и идеальной машины, работающей по циклу Карно, не может быть равен 1).

### **Основное уравнение термодинамики для равновесных процессов**

Объединим математические формулировки первого и второго начал термодинамики:

$$dQ = dU + pdV,$$

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Получаем:

$$TdS = dU + pdV. \quad (44)$$

Это уравнение носит название *основного уравнения для равновесных процессов* в силу того, что оно используется при анализе всех равновесных процессов в термодинамических системах, число частиц в которых неизменно. Использование соотношения (44) позволяет ограничиться либо калорическим, либо лишь термическим уравнениями состояния. Дело в том, что уравнение (44) устанавливает аналитическую связь между этими уравнениями. Покажем это для простейшей системы, находящейся под постоянным внешним давлением (именно такую систему мы, в основном, и рассматриваем в нашем курсе). Представим соотношение (44) так:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV, \quad (45)$$

где использовано соотношение (17).

Так как энтропия является функцией состояния и, следовательно, обладает полным дифференциалом, то соотношение (45) можно рассматривать как полный дифференциал этой функции от переменных  $T$  и  $p$ . Составим этот полный дифференциал:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp. \quad (46)$$

Сравнивая выражения (45) и (46), получаем:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \\ \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T &= \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]. \end{aligned} \quad (47)$$

Используя условие взаимности коэффициентов полного дифференциала, составляем дифференциальное уравнение, связывающее калорическое и термическое уравнения состояния:

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p. \quad (48)$$

Применим формулу (48) для определения энергии идеального газа. Воспользуемся еще термическим уравнением состояния этого газа, каковым является уравнение Клапейрона – Менделеева:

$$pV = RT.$$

Составим производную, стоящую слева в уравнении (48):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}.$$

Из уравнения (48) следует:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Это означает, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от его объема, т.е. не зависит от расстояния между частицами этого газа. Это естественно, так как, по определению, между частицами идеального газа нет взаимодействия на расстоянии. Исходя из определения энергоемкости при постоянном объеме

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V,$$

считая эту энергоемкость для идеального газа постоянной величиной, получаем:

$$U = C_V T + U_0, \quad (49)$$

где  $U_0$  - постоянная интегрирования.

Аналогично можно найти калорическое уравнение и для газа Ван-дер-Ваальса.

Применим соотношение (48) и для нахождения разности энергоемкостей  $C_p - C_V$ .

Ранее мы получили выражение (24):

$$C_p - C_V = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Выразим отсюда множитель, стоящий в квадратных скобках и подставим в формулу (48):

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (50)$$

Используя соотношение (6) и выражения для коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  (см. (7)), получаем:

$$C_p - C_V = VTa^2 \frac{1}{g}. \quad (51)$$

Так как все величины, стоящие справа в формуле (51) – положительные величины, то отсюда тотчас же следует:  $C_p > C_V$ .

На приведенных примерах мы убеждаемся, что объединенная формула 1-го и 2-го начал термодинамики действительно можно назвать основным уравнением термодинамики для равновесных процессов.

### Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Как было указано ранее, в термодинамике используют два метода изучения (анализа) термодинамических процессов и систем: метод замкнутых циклов и метод термодинамических функций. Проиллюстрируем возможности метода замкнутых циклов на примере вывода и анализа уравнения Клапейрона – Клаузиуса. Для этого воспользуемся циклом Карно. И будем рассматривать бесконечно малый цикл, т.е. цикл, в котором происходит бесконечно малое изменение температуры и совершается бесконечно малая работа. Воспользуемся формулой для КПД цикла Карно:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (52)$$

По своему смыслу

$$Q_1 - Q_2 = dA$$

есть полезная работа, которую совершает машина. Из рис.3 видно, что для бесконечно малого цикла его диаграмма с большой точностью совпадает с параллелограммом, площадь которого может быть принята за полезную работу. Она равна:

$$dA = dp(V_2 - V_1) = dp \cdot dV.$$

С другой стороны

$$T_1 - T_2 = dT.$$

И формула (52) может быть записана так (индексы опущены у  $Q$  и  $T$ ):

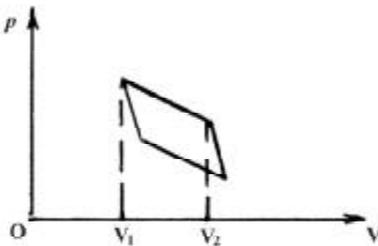


Рис. 3.

$$\frac{dp(V_2 - V_1)}{Q} = \frac{dT}{T},$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}. \quad (52^*)$$

Уравнение (52\*) носит имя ученых Клапейрона и Клаузиуса. Оно применяется при анализе фазовых переходов 1-го рода, при которых происходит поглощение или выделение энергии. К таким процессам относятся, например, процессы плавления или кипения. С другой стороны, это уравнение позволяет рассчитать одну из величин, если остальные известны.

Используя уравнение (52\*), установим некоторые особенности процесса плавления, например, льда. Поставим вопрос: что будет с температурой плавления, если увеличить давление на лед? В формуле (52\*)  $T = \text{Const}$ ,  $Q > 0$ ,  $V_2 < V_1$  (так как объем льда больше объема получившейся при таянии воды), следовательно правая сторона формулы  $< 0$ . Но тогда и левая сторона этой формулы должна быть  $< 0$ . А это означает, что при повышении давления  $dp > 0$  температура плавления должна понизиться  $dT < 0$ .<sup>\*</sup> Точно также можно установить, что при понижении давления температура кипения воды также понижается (этим объясняется, что высоко в горах температура кипения воды ниже  $100^\circ\text{C}$  и сварить, например, куриное яйцо невозможно).

### Третье начало термодинамики

Это начало термодинамики было сформулировано немецким ученым Нернстом в 1906 году. Оно не имеет такого общего значения, как первое и второе начала, но без него термодинамику нельзя было бы считать внутренне непротиворечивой. Надобность в утверждении 3-го на-

---

<sup>\*</sup>Многие годы автор обращал внимание студентов, что на конькобежных соревнованиях в зависимости от температуры воздуха (льда) нужно менять ширину полоза коньков, т.е. иметь сменные пары коньков: в морозную погоду нужно увеличить давление конька на лед, чтобы вызвать появление слоя воды, служащего "смазкой". Неожиданно на зимней Олимпиаде в Нагано (Япония) в 2000 году японские конькобежцы нашли новое решение: изменять длину полоза, который состоит из разъемных частей. Существует мнение, что основной вклад в образование водяной прослойки вносит энергия конькобежца, идущая на производство работы по преодолению трения

чала возникла в связи с построением теории химических реакций и исследованием вещества при сверх низких температурах.

Как и первое и второе начала, третье начало является обобщением опытных фактов и в рамках классической термодинамики не может иметь доказательства. Оно также имеет несколько эквивалентных формулировок

При введении энтропии по формуле

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

было отмечено, что вводимая таким образом новая термодинамическая функция – энтропия – определена лишь с точностью до некоторой постоянной. Нернст утвердил, что значение этой постоянной для всех веществ одно и то же, и принял эту константу равной нулю. Такова одна из формулировок 3-го начала. Отсюда непосредственно следует, что при  $T \rightarrow 0K$  и энтропия также стремиться к нулю.

Покажем, что из выше приведенных формулировок 3-го начала можно получить утверждение, что **абсолютный нуль** в шкале Кельвина **недостижим** (часто это утверждение так же называют 3-им началом термодинамики). Будем совершать с рабочим телом повторно идущие друг за другом адиабатное расширение и изотермическое сжатие. При адиабатном расширении температура тела будет понижаться, при изотермическом сжатии будет уменьшаться энтропия. По третьему началу, при изотермических процессах, когда температура близка к абсолютному нулю, энтропия перестает изменяться при сжатии, т.е. процессы идут без передачи энергии. Поэтому состояние с  $S=0$  за конечное число указанных процессов недостижимо, а, следовательно, недостижим и  $0K$ . К абсолютному нулю температуры можно лишь приближаться асимптотически. Полученный вывод позволяет сформулировать 3-е начало и так: нельзя создать машину, способную отнять всю внутреннюю энергию от тела, т.е. охладить его до абсолютного нуля температуры.

### Свойства тел вблизи абсолютного нуля температуры

Получение жидкого гелия в начале XX века расширило область физических исследований вещества при низких и сверхнизких температурах. Достаточно упомянуть об открытии таких явлений как сверхпроводимость и сверхтекучесть. Общеизвестно, что и обычные свойства вещества при понижении температуры существенно изменяются. Поэто-

му ученые занялись не только разработкой способов получения сверхнизких температур, но и установлением характера поведения термодинамических величин при этих температурах.

Пусть с термодинамической системой происходит адиабатно-изобарический процесс. Тогда первое начало термодинамики принимает вид:

$$dU = -pdV ,$$

откуда

$$U = \int_{V_2}^{V_1} pdV .$$

Составим от этого выражения производную по температуре при постоянном объеме:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \int_{V_2}^{V_1} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV .$$

Но на основании 3-го начала вблизи абсолютного нуля не только энтропия, но и другие термодинамические функции, в том числе и внутренняя энергия, перестают зависеть от температуры. Это означает, что левая сторона последнего равенства равна нулю при  $T \rightarrow 0K$ . А, следовательно, и

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, T \rightarrow 0K} \rightarrow 0 .$$

Мы получили важный результат: *вблизи абсолютного нуля температуры при изменении температуры при постоянном объеме давление не изменяется*. Из определения (6) следует, что термический коэффициент давления

$$b = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

при  $T \rightarrow 0$ , также стремиться к нулю.

Воспользуемся соотношением (7), переписав его так:

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

Так как

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \neq 0, \quad \text{но} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0, \quad \text{следовательно} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0.$$

Мы получили утверждение, что при стремлении температуры к абсолютному нулю кельвина объем тела перестает зависеть от температуры. Исходя из определения коэффициента объемного расширения получаем, что

$$a = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, T \rightarrow 0K} \rightarrow 0.$$

Установим еще одно важное свойство конденсированных термодинамических систем вблизи 0К. Воспользуемся соотношением (24), записав его так:

$$C_p - C_V = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Но при  $T \rightarrow 0K$   $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \rightarrow 0$ , следовательно  $C_p \rightarrow C_V$ .

На основании 3-го начала термодинамики

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, T \rightarrow 0K} \rightarrow 0, \quad \text{т.е.} \quad C_V \rightarrow 0, \quad \text{а тогда} \quad \text{и} \quad C_p \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0K.$$

## Термодинамические функции и тождества

Как указывалось выше, рассмотрение свойств термодинамических систем производится, в основном, двумя методами: 1. Метод термодинамических циклов; 2. Метод термодинамических функций. Первый метод широко иллюстрировался в общем курсе физики. В частности, он был использован для вывода КПД идеального цикла Карно. Мы воспользовались этой формулой для вывода уравнения Клапейрона - Клаузиуса, позволившего нам выяснить некоторые свойства параметров состояния при фазовых переходах 1-го рода (плавление, кипение и т.д.).