

### Внутренняя энергия. Первое термодинамическое тождество

Второй метод, в принципе, мы также уже использовали при получении основного термодинамического тождества для простой системы, находящейся под внешним давлением  $p$ . При этом нам удалось установить, что и внутренняя энергия и энтропия являются функциями состояния и обладают полными дифференциалами. Продолжим анализ основного термодинамического тождества, записав его так:

$$dU = TdS - pdV. \quad (53)$$

В общем случае термодинамическая функция может быть функцией разных параметров. В случае формулы (53) мы можем утверждать, что внутренняя энергия задана нам как функция энтропии и объема:

$$U = U(S, V). \quad (54)$$

Ранее было показано, что внутренняя энергия является характеристической функцией состояния. А потому она обладает полным дифференциалом относительно своих переменных. Считая, что внутренняя энергия является функцией энтропии и объема, составим полный дифференциал:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (55)$$

Сравнивая правые стороны равенств (53) и (55), получаем два дифференциальных уравнения состояния системы:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad -p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (56)$$

Первое из уравнений (56) может служить определением температуры, так как позволяет теоретически рассчитать этот параметр, если известна зависимость внутренней энергии от энтропии в процессе, происходящем при постоянном объеме.

Известно, что между коэффициентами полного дифференциала существует связь, называемая соотношением взаимности. Составим это соотношение:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right]_S = \left[ \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right]_V, \quad (57)$$

или, используя оба уравнения (56), запишем соотношение (57) так:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (58)$$

Обычно уравнение (58) называется 1-м термодинамическим тождеством. Уравнение (58) можно рассматривать как уравнение состояния термодинамической системы в дифференциальной форме.

В литературе термодинамическую функцию состояния – внутреннюю энергию – часто называют термодинамическим потенциалом. В принципе внутренняя энергия может быть функцией и других величин, а не только энтропии и объема. Но если рассматривается термодинамический процесс, в котором остаются постоянными энтропия и объем, то целесообразно использовать именно внутреннюю энергию, так как она в изохоро-адиабатном процессе остается неизменной, т.е. является интегралом состояния.

В случае адиабатного процесса термодинамическая система может совершить работу только за счет уменьшения своей внутренней энергии. Это следует из равенства (53). Если нет притока энергии извне (адиабатный процесс), то равенство (53) принимает вид:

$$-dU = pdV,$$

что и указывает на то, что элементарная работа совершается за счет убыли внутренней энергии.

### Свободная энергия. Второе термодинамическое тождество

Помимо ранее рассмотренных термодинамических функций состояния (внутренней энергии и энтропии), для описания термодинамических систем можно ввести большое число других потенциалов, каждый из которых целесообразно использовать лишь при определенных термодинамических процессах. (Напомним, что в адиабатическом процессе энтропия не изменяется. Точно также внутренняя энергия является интегралом состояния в изохоро – адиабатном процессе).

Построим новую термодинамическую функцию следующим образом. Составим разность

$$F = U - TS, \quad (59)$$

где  $U$  – внутренняя энергия,  $S$  – энтропия,  $T$  – температура системы.

В равенстве (59) справа записана разность термодинамических функций состояния, следовательно, функция  $F$  также является термодинамической функцией состояния. Она получила название свободной

энергии (или термодинамического потенциала Гельмгольца), смысл названия мы установим ниже.

Составим полный дифференциал от выражения (59):

$$dF = dU - TdS - SdT . \quad (60)$$

Воспользуемся основным термодинамическим тождеством, записанным в форме (53), и объединим его с равенством (60). После сокращения подобных членов, входящих с разными знаками, получаем:

$$dF = -pdV - SdT . \quad (61)$$

Соотношение (61) позволяет установить функциональную зависимость свободной энергии от параметров. Утверждаем, что функция  $F$  является функцией объема и температуры:  $F = F(V, T)$ . Исходя из этого и считая свободную энергию термодинамическим потенциалом, составим полный дифференциал этой функции как функции объема и температуры:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT. \quad (62)$$

Сравнивая правые части выражений (61) и (62), получаем следующие уравнения в дифференциальной форме, которые по сути дела являются уравнениями состояния системы, свободная энергия которой нам известна как функция объема и температуры:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p; \quad \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S. \quad (63)$$

Поскольку свободная энергия, являясь функцией состояния, обладает полным дифференциалом, то коэффициенты полного дифференциала удовлетворяют соотношению взаимности. Составим это соотношение:

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right)_V = \left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right)_T,$$

или, учитывая (63):

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (64)$$

Уравнение (64) является новой формой записи уравнения состояния термодинамической системы в изохоро – изотермических процессах. Оно получило название второго термодинамического тождества.

Из равенства (62) следует, что в изохоро – изотермических процес-

сах, т.е. когда объем и температура остаются постоянными в течение процесса, происходящего с системой, свободная энергия не изменяется, т.е. является интегралом состояния.

Проиллюстрируем применение уравнения (64) и получим снова уравнение Клапейрона – Клаузиуса, используя не метод циклов (как это было сделано ранее), а так называемый метод термодинамических функций. Воспользуемся формулой (34):

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

и преобразуем правую часть второго термодинамического тождества (64):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial Q}{T\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T.$$

Составим соотношение (64), переходя справа к конечным величинам. Заменяем  $\partial Q$  на  $I$ , где  $I$  - энергетическая характеристика процесса. В случае фазового перехода 1-го рода эта величина характеризует сам процесс, например, плавление или кипение (в расчете на единицу массы вещества). В процессе фазового перехода 1-го рода происходит скачек объема, поэтому вместо  $\partial V$  запишем разность объемов вещества при температуре фазового перехода  $(V_2 - V_1)$ . Итак, уравнение (64) принимает вид:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{I}{T(V_2 - V_1)}. \quad (65)$$

Уравнение (65) есть уравнение Клапейрона – Клаузиуса, оно получено на основании использования метода термодинамических функций. Анализ его был дан ранее.

Составим вторые производные от свободной энергии по температуре и объему:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_V}{T}.$$

Аналогично :

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Rightarrow b = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{V\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T}.$$

Мы установили связь свободной энергии с энергоемкостью при постоянном объеме и с коэффициентом сжимаемости.

Объясним происхождение названия “свободная энергия”. Из соотношения

$$dF = -SdT - pdV$$

следует, что в изотермическом процессе работа совершается не за счет убыли внутренней энергии (как в адиабатном процессе), а за счет убыли свободной энергии. Отсюда и произошло название функции  $F$  – свободная энергия. Соответственно вторая часть внутренней энергии –  $TS$  получила название связанной энергии.

Выше мы утверждали, что в изохоро – изотермическом процессе свободная энергия остается неизменной. Но это справедливо только в обратимых процессах, когда формула 2-го закона термодинамики записывается так

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

В случае необратимых процессов нужно писать знак неравенства:

$$dS > \frac{dQ}{T},$$

а поэтому ранее написанные формулы нужно переписать:

$$dU < T dS - p dV \text{ или } dU + p dV - dS < 0.$$

В изохоро – изотермическом процессе  $dV=0$ ,  $dT=0$  и последнее неравенство можно записать так:

$$d(U - TS) < 0 \text{ или } dF < 0,$$

что и утверждает, что в изохоро – изотермическом необратимом процессе свободная энергия уменьшается и стремится к минимуму. (Точно также и внутренняя энергия в изохоро – адиабатическом необратимом процессе не остается постоянной, а уменьшается, стремясь к минимуму. В этом особенность всех термодинамических потенциалов, за исключением энтропии, - все они в необратимых процессах уменьшаются, стремясь к минимуму).

### Уравнение Гиббса-Гельмгольца

Мы видим, что термодинамические потенциалы связаны друг с другом. Знание одного позволяет определить другой. Это особенно видно через посредство так называемого уравнения Гиббса – Гельмгольца. Получим его. Исходя из определения свободной энергии (59) и второй формулы (63), получаем:

$$F = U + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Это и есть искомое уравнение, позволяющее найти внутреннюю энергию, если известна свободная и ее зависимость от температуры.

Используя уравнение Гиббса – Гельмгольца, получим уравнение максимальной работы в изохоро – изотермическом процессе. Для двух состояний системы можно написать:

$$F_1 = U_1 + T \left( \frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V : F_2 = U_2 + T \left( \frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V.$$

Составим разность этих выражений:

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T \left[ \frac{\partial}{\partial T} (F_1 - F_2) \right]_V.$$

В случае изохорического процесса первое начало принимает вид:

$$dQ = dU = U_1 - U_2.$$

Вводя обозначение  $F_1 - F_2 = A_V$  для максимальной работы в изохорическом процессе, получаем:

$$A_V = Q + T \frac{\partial A_V}{\partial T},$$

где через  $Q$  обозначено то количество энергии, которое получено извне при совершении работы в изохоро – изотермическом процессе. Это уравнение называется уравнением максимальной работы в изохоро - изотермическом процессе

### Энтальпия. Третье термодинамическое тождество

Ранее нами были введены три термодинамические функции состояния: энтропия, внутренняя энергия и свободная энергия. Каждый раз отмечалось, что каждую из этих функций целесообразно использовать при определенных условиях (см. выше). Оказывается, что, если процесс происходит при постоянной энтропии и давлении, целесообразно использовать новую термодинамическую функцию, которая получила название энтальпии (это греческое слово, в переводе означает “нагревание”). Построим энтальпию следующим образом:

$$I = U + pV. \quad (66)$$

Считая энтальпию характеристической функцией, составим ее полный дифференциал:

$$dI = dU + p dV + V dp. \quad (67)$$

Воспользуемся основным термодинамическим тождеством (44), выразим из него приращение внутренней энергии :

$$dU = T dS - p dV$$

и подставим в равенство (67):

$$dI = T dS - p dV + p dV + V dp = T dS + V dp.$$

Итак:

$$dI = T dS + V dp. \quad (68)$$

Мы установили, что новая функция состояния – энтальпия- является функцией двух параметров состояния – энтропии и давления:

$$I = I(S, p). \quad (69)$$

Исходя из этой функциональной зависимости, составим полный дифференциал энтальпии:

$$dI = \left( \frac{\partial I}{\partial S} \right)_p dS + \left( \frac{\partial I}{\partial p} \right)_S dp. \quad (70)$$

Из сравнения формул (69) и (70), получаем два уравнения состояния термодинамической системы в состоянии равновесия:

$$T = \left( \frac{\partial I}{\partial S} \right)_p; \quad V = \left( \frac{\partial I}{\partial p} \right)_S. \quad (71)$$

Получим третье термодинамическое тождество, используя условие взаимности коэффициентов полного дифференциала (70), а также уравнений (71):

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p. \quad (72)$$

Уравнение (72) также является уравнением состояния, для его составления не требуется знания энтальпии как функции энтропии и давления.

Как следует из равенства (68), в адиабатно – изобарическом процессе энтальпия является постоянной величиной, имея минимум в состоянии равновесия (как и другие термодинамические потенциалы). Можно показать (как это было сделано в случае свободной энергии), что в необратимых процессах энтальпия может только уменьшаться, стремясь к минимуму.

### Термодинамический потенциал Гиббса. Четвертое термодинамическое тождество

Очень часто термодинамический процесс происходит при постоянной температуре и постоянном давлении. Построим термодинамическую функцию состояния, которая в изотермо – изобарическом процессе не меняется, имея минимальное значение. Для этого составим следующее выражение:

$$\Phi = U - T S + p V. \quad (73)$$

Составим полный дифференциал выражения (73), которое мы будем называть термодинамическим потенциалом Гиббса.

$$d\Phi = dU - T dS - S dT + p dV + V dp.$$

Воспользуемся основным термодинамическим тождеством

$$T dS = dU + p dV.$$

Подставим в предыдущее равенство и после приведения подобных членов с разными знаками, получаем:

$$d\Phi = -S dT + V dp. \quad (74)$$

Из соотношения (74) следует, что термодинамический потенциал Гиббса является функцией двух параметров состояния – температуры и давления, поэтому можно записать, что

$$\Phi = \Phi(T, p). \quad (75)$$

Составим полный дифференциал, исходя из функциональной зависимости термодинамического потенциала Гиббса от температуры и давления:

$$d\Phi = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T dp. \quad (76)$$

Сравнивая правые стороны равенств (74) и (76), получаем два уравнения состояния системы, совершающей изотермо – изобарический процесс:

$$-S = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p; \quad V = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T. \quad (77)$$

Если составить условие взаимности для коэффициентов полного дифференциала, то получим уравнение состояния той же системы, четвертое термодинамическое тождество, но в которое не входит термодинамический потенциал Гиббса:

$$-\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (78)$$



Составляя вторые производные от уравнений (77) соответственно по температуре и давлению, мы получим связь термодинамического потенциала Гиббса с энергоемкостью и коэффициентом сжимаемости:

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}\right) = -\frac{C_p}{T}; \quad \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -bV. \quad (79)$$

Подчеркнем еще раз особенность термодинамического потенциала Гиббса: им удобно пользоваться для рассмотрения свойств термодинамической системы находящейся в равновесии, так как во всех частях такой системы и давление, и температура имеют соответственно постоянные значения.

### Химический потенциал

До сих пор мы рассматривали термодинамические системы и процессы, в которых число частиц (масса) не изменялось. Обобщим полученные результаты на часто встречающиеся случаи, когда система обменивается с термостатом не только энергией, но и массой (частицами), или в самой системе происходят процессы (например, химические реакции), в результате которых изменяется число частиц.

Введем формально в выражение термодинамического потенциала Гиббса слагаемое, которое учтет возможность изменения числа частиц (аналогично можно поступить и с другими потенциалами):

$$d\Phi = -SdT + Vdp + m dN, \quad (80)$$

где  $m$  называется химическим потенциалом,  $dN$  определяет изменение числа частиц системы.

Соотношение (80) справедливо для однородной, гомогенной системы, состоящей из частиц одного сорта. Если в термодинамической системе имеются частицы разных сортов, то учет изменения их числа запишется так:

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \sum_i m_i dN_i. \quad (81)$$

Будем называть частицы определенного сорта компонентами системы. *Однородную систему будем называть фазой*. Если система состоит из нескольких фаз, то такая система называется гетерогенной. Главным признаком гетерогенной системы является наличие поверхностей раздела между фазами этой системы. Однако, не следует фазу отождествлять с агрегатным состоянием, иногда они не совпадают. Например,

у воды есть три агрегатных состояния: лед (твердое состояние), вода (жидкое состояние), пар (газообразное состояние). Вместе с тем у льда обнаружено более 10 фаз. Олово в твердом состоянии находится в 2-х фазах: белое олово, серое олово. И так далее.

Из равенства (80) можно определить значение химического потенциала, если термодинамический потенциал задан как функция температуры и давления:

$$m = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T,p}. \quad (82)$$

Соответственно можно выразить химический потенциал через другие термодинамические функции, но в этом случае он будет выражаться через другие параметры состояния:

$$m = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = \left( \frac{\partial I}{\partial N} \right)_{p,S} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T,p}. \quad (83)$$

Из соотношений (83) можно дать определение химическому потенциалу: это *физическая величина, численно равная количеству какого-либо термодинамического потенциала (при неизменных определенных параметрах), которое требуется сообщить системе, чтобы изменить число ее частиц на единицу*.\*

### Условие равновесия однородной системы

Будем рассматривать термодинамически замкнутую однородную систему, находящуюся под общим давлением  $p$ . Естественно, что для описания равновесного состояния такой системы целесообразно выбрать термодинамическую функцию состояния – энтальпию, так как она в рассматриваемой задаче имеет минимальное значение и ее приращение равно нулю:

$$dI = T dS + V dp = 0 \quad (dS = 0, dp = 0).$$

Будем исходить из определения энтальпии:

$$I = U + pV.$$

Разделив на объем, получим определение удельной энтальпии:

$$i = u + p,$$

---

\* Необходимо помнить, что каждый термодинамический потенциал – это энергетическая величина, измеряется в джоулях. В некоторых задачах химический потенциал определяется не через производную по числу частиц, а рассчитывается на единицу массы вещества или на один моль.

где  $u$  – удельная внутренняя энергия.

Составим приращение удельной энтальпии:

$$d i = du + d p = 0,$$

так как система находится в состоянии равновесия и энтальпия и ее удельное значение имеют минимум.

Составим от этого выражение производную по объему, т.е. определим быстроту изменения внутренней энергии(или ее плотности) при изменении объема системы:

$$\frac{\partial u}{\partial V} = -\frac{\partial p}{\partial V}.$$

Энергия является аддитивной величиной и при увеличении (уменьшении) объема системы она увеличивается (уменьшается). Следовательно, слева стоит заведомо положительная величина. Чтобы и справа была положительная величина (только в этом случае можно ставить знак равенства), производная  $\frac{\partial p}{\partial V}$  должна быть отрицательной величиной.

Таким образом, условием устойчивого равновесия однородной термодинамической системы является неравенство:

$$\frac{\partial p}{\partial V} < 0. \quad (84)$$

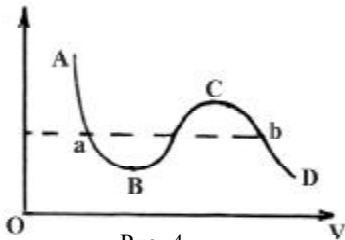


Рис. 4.

Воспользуемся условием (84) для объяснения хода изотермы газа Ван-дер-Ваальса (рис.4). Уравнение Ван-дер-Ваальса содержит поправки, учитывающие как взаимодействие частиц газа на расстоянии, так и собственный объем этих частиц (уравнение Ван-дер-Ваальса не единственное уравнение, построенное для реальных газов, интересующихся отсылаем к учебному пособию В. Ф. Ноздрева Курс термодинамики).

На участках изотермы АВ и CD выполняется условие (84), следовательно, эти участки отражают

реальные состояния газа Ван-дер-Ваальса. На участке BC  $\frac{\partial p}{\partial V} > 0$ , точки этого участка не соответствуют состояниям газа, которые можно осуществить на опыте. Участок  $va$  –соответствует процессу конденсации газа, происходящего при постоянном давлении, на этом участке

устанавливается динамическое равновесие между жидкостью и паром. Участок  $вС$  соответствует переохлажденному пару, его можно осушить, очищая пар от всевозможных центров конденсации. Участок  $аВ$  соответствует перегретой жидкости, освобожденной от всевозможных центров парообразования. При повышении температуры участок конденсации при постоянном давлении сужается и при определенной температуре – критической температуре  $T_{кр}$  - исчезает различие между жидкостью и паром. Знаменитому химику Дмитрию Ивановичу Менделееву принадлежит приоритет изучения этого состояния вещества.

### Условия равновесия двухфазной однокомпонентной системы

Вспользуемся полным дифференциалом для внутренней энергии с учетом изменения числа частиц:

$$dU = T dS - p dV + \mu dN. \quad (85)$$

Составим это выражение для каждой фазы замкнутой системы:

$$\begin{aligned} dU_1 &= T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \mu_1 dN_1, \\ dU_2 &= T_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \mu_2 dN_2. \end{aligned} \quad (86)$$

В силу замкнутости системы автоматически выполняются следующие равенства:

$$dU_1 = -dU_2, \quad dV_1 = -dV_2, \quad dN_1 = -dN_2, \quad dS_1 = -dS_2. \quad (87)$$

Будем рассматривать упрощенные случаи. Пусть фазы не изменяют свой объем и не обмениваются частицами, т.е.

$$dV_1 = 0, \quad dV_2 = 0, \quad dN_1 = 0, \quad dN_2 = 0.$$

Тогда, складывая равенства (86) для этого случая, получаем:

$$dU_1 + dU_2 = 0 = dS_1(T_1 - T_2),$$

откуда непосредственно следует, что при равновесии такой двухфазной системы температуры ее частей должны быть равны:

$$T_1 = T_2. \quad (88)$$

Далее, рассматривая следующий упрощенный случай: при замкнутости системы (неизменность энтропии и числа частиц в фазах), получаем следующее условие, выполняющееся при равновесии:

$$p_1 = p_2. \quad (89)$$





всех переменных величин, определяющих равновесное состояние гетерогенной системы, будет:  $r(n-1) + 2$ . Как известно из курса алгебры, система уравнений считается разрешимой, если число переменных не меньше числа уравнений, связывающих эти переменные, т.е. выполняется условие:

$$r(n-1) + 2 \geq n(r-1).$$

Проведя элементарные преобразования, получим следующее условие равновесия гетерогенной системы, носящее название правила фаз Гиббса:

$$n - r + 2 \geq 0. \quad (93)$$

Рассмотрим несколько примеров использования этого правила. Пусть система состоит из одной компоненты. Спрашивается, сколько фаз может находиться в равновесии, состоящих из одной компоненты? Итак,  $n=1$ , из условия (93) следует, что  $r=3$ , т.е. в равновесии могут находиться три фазы, состоящие из одной компоненты. Например, вода состоит из одной компоненты-молекулы воды, в равновесии могут быть ее три фазы -твердая фаза (лед), жидкая фаза (вода), газообразная фаза (пар). Такое состояние воды называется тройной точкой, оно наступает только при определенной температуре ( $0,16^{\circ}\text{C}$ ) и при определенном давлении паров (4.77 мм. ртутного столба).

Возникает вопрос: сколько параметров можно произвольно менять, сохраняя при этом равновесное состояние системы? Ответ на этот вопрос дает число степеней свободы, которое получается при вычитании из числа переменных число уравнений, связывающих эти переменные:

$$N = [(n-1)r + 2] - (r-1)n = n - r + 2. \quad (94)$$

Проиллюстрируем это число на примере воды. Пусть имеется равновесная трехфазная система, состоящая из одной компоненты, т.е.  $n=1$ ,  $r=3$ . Из условия (94) следует, что такая система не имеет свободных степеней свободы, т.е. нельзя изменить ни одного параметра, чтобы при этом система оставалась в равновесии. Легко убедиться, что при равновесии двух фаз можно изменять один параметр, сохраняя равновесие системы: равновесие между водой и паром может быть в широком интервале температуры от  $0^{\circ}\text{C}$  до  $100^{\circ}\text{C}$ .

## Фазовые переходы

Переход вещества из одного фазового состояния в другое будем называть *фазовым переходом*. Нужно различать фазу вещества от его агрегатного состояния. Например. У воды имеется три агрегатных состояния: твердое, жидкое, газообразное. В то же время у льда есть 10 различных модификаций - фаз. Аналогично, жидкий гелий находится в одном агрегатном состоянии- жидком, но при температуре 2.19 К он переходит в новую, сверхтекучую фазу, оставаясь в жидком состоянии. Таким образом, агрегатные переходы являются лишь частным случаем фазовых переходов. Различают два вида фазовых переходов: фазовые переходы 1-го и фазовые переходы 2-го рода.

Ранее мы уже рассматривали фазовый переход 1-го рода и вывели для описания его некоторых свойств уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Сделаем дополнения и уточнения, определяющие фазовый переход 1-го рода. К таким переходам относятся процессы плавления (отвердевания), испарения (конденсации), возгонки (сублимации). Все эти процессы происходят при поглощении (отдаче) энергии – энергии перехода, при них наблюдается скачок объема вещества, возможно существование малоустойчивых состояний (переохлаждения, перегрева, пресыщения), энергоемкость в точке перехода бесконечно велика.

В точке перехода фазы находятся в равновесии, следовательно, химические потенциалы должны быть равны(мы будем рассматривать однокомпонентные фазы):  $m_1 = m_2$ . Если фазовый переход совершается при постоянной температуре и давлении, то и термодинамический потенциал Гиббса непрерывен при фазовом переходе. Действительно, мы получили ранее:

$$d\Phi = -SdT + Vdp, \quad (95)$$

откуда при  $T = const$  и  $p = const$  получаем, что  $\Phi_1 = \Phi_2$ .

Вместе с тем, энтропия испытывает скачок, так как  $dS = \frac{dQ}{T}$ , а  $dQ \neq 0$ . Соответственно испытывает скачок и внутренняя энергия, что непосредственно следует из определения фазового перехода 1-го рода и из формулы 1-го начала термодинамики.

Из формулы (95) можно получить вывод, что первые производные от термодинамического потенциала Гиббса по температуре и давлению испытывают скачок при фазовом переходе 1-го рода. Но тогда вторые



производные от термодинамического потенциала по тем же параметрам должны обращаться в бесконечность в точке фазового перехода. Убедимся в этом. Составим вторые производные от термодинамического потенциала Гиббса по температуре и давлению:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T}; \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} &= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -gV; \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T} &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = aV.\end{aligned}\tag{96}$$

В первой формуле (96) мы получаем бесконечно большой скачок второй производной, так как в точке фазового перехода система обладает бесконечно большой энергоемкостью (что отмечалось выше). Во второй формуле (96) бесконечность скачка обусловлена тем, что изменение объема конечно, но коэффициент  $g$  равен бесконечности, так как процесс происходит при постоянном давлении. В третьем равенстве (96) скачок объема происходит не в результате изменения температуры, последняя остается постоянной, поэтому коэффициент  $a$  оказывается бесконечно большой величиной.

Остановимся на особенностях фазовых переходов второго рода. К таким переходам относятся превращение в точке Кюри ферромагнетика в парамагнетик (и наоборот); переход некоторых металлов в сверхпроводящее состояние при определенной температуре (у свинца при температуре 7.2 К, у цинка – 0.78 К и т.д.). К этим переходам относится и возникновение сверхтекучести в гелии при  $T=2.19$  К, в критической точке все происходит так, как это соответствует фазовым переходам 2-го рода. Перечислим эти особенности: объем вещества не испытывает скачка; отсутствует энергия фазового перехода; энергоемкость, коэффициент объемного расширения и изотермический коэффициент сжимаемости изменяются скачком, метастабильных состояний не наблюдается. Вместе с тем, также непрерывен при фазовом переходе 2-го рода термодинамический потенциал Гиббса и химический потенциал компоненты.

Так как фазовые переходы 2-го рода совершаются без затраты энергии, то из формул 1-го и 2-го начал непосредственно следует, что внутренняя энергия и энтропия непрерывны в точке фазового

перехода. Используя выражение для дифференциала термодинамического потенциала Гиббса (на основании непрерывности энтропии и внутренней энергии), для его первых производных по температуре и давлению получаем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\Phi_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial T}\right)_p &= S_2 - S_1 = 0, \\ \left(\frac{\partial\Phi_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial p}\right)_T &= V_2 - V_1 = 0. \end{aligned} \quad (97)$$

Следовательно, и первые производные от потенциала Гиббса по температуре и давлению непрерывны. Используя же соотношения (96) и учитывая скачкообразное поведение  $C_p, a$  и  $g$ , устанавливаем наличие скачкообразного изменения вторых производных от термодинамического потенциала Гиббса по температуре и давлению.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial T^2}\right)_p - \left(\frac{\partial^2\Phi_2}{\partial T^2}\right)_p &= \left(\frac{\partial S_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S_1}{\partial T}\right)_p = \frac{C_{p2}}{T} - \frac{C_{p1}}{T} \neq 0, \\ \left(\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial p^2}\right)_T - \left(\frac{\partial^2\Phi_2}{\partial p^2}\right)_T &= b_1V_1 - b_2V_2 = V(b_1 - b_2) \neq 0, \\ \left(\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial p\partial T}\right) - \left(\frac{\partial^2\Phi_2}{\partial p\partial T}\right) &= a_1V_1 - a_2V_2 = V(a_1 - a_2) \neq 0 \end{aligned}$$

Так как уравнение Клапейрона – Клаузиуса непосредственно непригодно для описания фазовых переходов 2-го рода, то применяем правило Лопиталья и значения полученных выше производных. Новые уравнения носят имя П. Эрэнфеста:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{\partial S_2}{\partial T} - \frac{\partial S_1}{\partial T}}{\frac{\partial V_2}{\partial T} - \frac{\partial V_1}{\partial T}} = \frac{1}{T} (C_{p2} - C_{p1}) = \frac{\Delta C_p}{\Delta a} \cdot \frac{1}{TV} \Rightarrow \Delta C_p = TV \cdot \Delta a \cdot \frac{dp}{dT}.$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{\partial S_2}{\partial p} - \frac{\partial S_1}{\partial p}}{\frac{\partial V_2}{\partial p} - \frac{\partial V_1}{\partial p}} = - \frac{\Delta \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\Delta \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \Rightarrow \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{dp}{dT} \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Голландский физик П.С. Эренфест (кстати, долгое время живший в России), используя полученные выше соотношения, установил связь между коэффициентами  $a, g$  и  $C_p$ :

$$\Delta C_p \cdot \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + T \left[ \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]^2 = 0. \quad (98)$$

Большой вклад в развитие теории фазовых переходов 2-го рода внес выдающийся физик нашей страны Л. Ландау, лауреат государственных и Нобелевской премий. Однако, полной теории фазовых переходов 2-го рода до сих пор не создано.

## Термодинамика необратимых процессов

Построенная выше термодинамика рассматривала обратимые процессы и равновесные состояния термодинамических систем. Но в реальности термодинамические процессы – это неравновесные, часто необратимые процессы. Например, диффузия вещества или передача энергии от более нагретого тела менее нагретому самопроизвольно осуществляется лишь в одном направлении. Современная неравновесная термодинамика заложена в работах Онзагера (1931 г.).

Термодинамическая система как целое не может теперь описываться такими параметрами, как температура, или плотность и т. д. Поэтому в неравновесной термодинамике вводятся локальные параметры, определяющие равновесные состояния отдельных еще макроскопических частей полной системы. Будем считать, что система открытая, т.е.

может обмениваться с окружающими телами и энергией, и веществом. При этом системой (или над ней) может совершаться работа. Все компоненты открытости передаются системе (или от нее) в виде потоков (это новое понятие в термодинамике широко используется в теории поля). Приведем примеры, поясняющие понятие “поток”.

В 1807 году Фурье установил закон энергопередачи при наличии градиента температуры:

$$\Delta Q = -c \frac{T_2 - T_1}{l} \Delta S \Delta t, \quad (99)$$

где  $\Delta Q$  - количество энергии, переходящей от тела с температурой  $T_1$  к телу с температурой  $T_2$  за время  $\Delta t$  через площадку  $\Delta S$  на пути  $l$ ,  $c$  - коэффициент энергопередачи. Знак (-) учитывает, что энергия самопроизвольно передается от более горячего тела с температурой  $T_1$  телу с температурой  $T_2$  ( $\Delta Q > 0$ ).

Вводя векторную величину  $grad T$ , перепишем формулу (99) так:

$$\Delta Q = -c grad T \overset{\mathbf{r}}{\Delta S} \Delta t, \quad (100)$$

где  $\overset{\mathbf{r}}{\Delta S}$  - символическая запись площадки  $\Delta S$ , ориентация которой в пространстве определяется ортом нормали  $\overset{\mathbf{r}}{n}$  к ней.

Введем вектор плотности потока:

$$\overset{\mathbf{r}}{j}_T = -c grad T, \quad (101)$$

т.е. плотность потока энергии пропорциональна градиенту температуры. Тогда формула (100) запишется так:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \overset{\mathbf{r}}{j}_T \overset{\mathbf{r}}{\Delta S}.$$

и

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \overset{\mathbf{r}}{j}_D \overset{\mathbf{r}}{\Delta S}, \quad (102)$$

где последняя формула написана для процесса диффузии по аналогии,

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$  - количество массы, совершившей диффузию за единицу времени,

$$\overset{\mathbf{r}}{j}_D = -D_0 grad c, \quad (103)$$

$D_0$  - коэффициент диффузии,  $c$  - концентрация диффундирующего ве-

щества,  $grad\ c$  - градиент концентрации на единичной длине потока перпендикулярно площадке  $\Delta S$ .

Воспользуемся связью между концентрацией и химическим потенциалом:

$$grad\ m = \left( \frac{\partial m}{\partial c} \right)_{p,T} grad\ c.$$

Поэтому вместо (103) получаем:

$$\mathbf{j}_D = -D grad\ m, \quad (104)$$

где  $D_0 = D \frac{\partial m}{\partial c}$ .

Плотность потока вещества пропорциональна градиенту химического потенциала, или, как это видно из (103), пропорциональна градиенту концентрации.

### Уравнение для потока энергии

Три начала термодинамики остаются справедливыми и для открытых систем с поправкой на локальность соответствующих выражений.

Рассмотрим задачу о потоке энергии вдоль одномерного стержня при наличии градиента температуры. Выделим слой толщиной  $dx$ . Пусть через левое сечение слоя в него поступает за время  $dt$  следующее количество энергии:

$$dQ_1 = -c \frac{\partial T}{\partial x} S dt, \quad (105)$$

а через правое сечение выходит (градиент температуры направлен слева направо) поток энергии:

$$dQ_2 = -c \left[ \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx \right] S dt \quad (106)$$

Разность (105) и (106) определит энергию, “задержавшуюся” в слое толщиной  $dx$ :

$$dQ = dQ_1 - dQ_2 = c \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx S dt. \quad (107)$$

Учтем, что

$$\rho S dx = \rho dV = dm,$$

где  $\rho$  - плотность вещества стержня. Тогда количество выделившейся энергии можно представить так:

$$dQ = C_V dm dT, \quad (108)$$

где  $C_V$  - удельная энергоемкость вещества стержня.

Объединяя (107) и (108), получаем:

$$C_V r S dx dT = c \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} S dx dt,$$

или 
$$\frac{\partial T}{\partial t} = h \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (109)$$

где  $h = \frac{c}{C_V r}$  - коэффициент температуро - проводности стержня.

Итак,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = h \operatorname{div} \operatorname{grad} T, \quad (110)$$

где учтено, что  $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} = \operatorname{div}_x \operatorname{grad}_x T$ .

Если иметь ввиду, что  $u = C_V T$  - удельная внутренняя энергия, то можно ввести плотность потока энергии (при наличии градиента температуры) -  $\mathbf{j}_T$ , тогда уравнение (110) переписется так:

$$r \frac{\partial u}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_T, \quad (111)$$

или для всей системы ( $U = ru$ ):

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_T. \quad (112)$$

Уравнение (112) говорит о том, что скорость изменения внутренней энергии во времени равна (по модулю) расходимости потока энергии при наличии градиента температуры. Если  $\operatorname{grad} T = 0$ , то и  $\mathbf{j}_T = 0$ , и мы получаем утверждение закона сохранения и превращения энергии:

$$U = \operatorname{const}.$$

## Уравнение для потока вещества

Рассмотрим простейший стационарный одномерный случай изотермического потока вещества при наличии градиента давления. Пусть для общности имеется градиент концентрации. Составим баланс потоков вещества по указанным двум причинам. В выделенный слой толщины  $dx$  из-за наличия градиента давления за единицу времени поступит количество вещества:

$$dm_1 = v S c dt.$$

За счет диффузии (из-за градиента концентрации) поступит:

$$dm_2 = -D \frac{\partial c}{\partial x} S dt.$$

За то же время слой покинет из-за наличия градиента давления масса:

$$dm_3 = v S \left( c + \frac{\partial c}{\partial x} dx \right) dt.$$

Благодаря же диффузии из слоя выходит масса:

$$dm_4 = -D \left[ \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) dx \right] S dt.$$

С другой стороны, общее изменение массы в выделенном слое произойдет на величину:

$$dM = \frac{\partial c}{\partial t} dt S dx.$$

Это же изменение массы в слое мы получим, складывая алгебраически предыдущие четыре формулы:

$$dM = v S c dt - D \frac{\partial c}{\partial x} S dt - v S \left( c + \frac{\partial c}{\partial x} dx \right) dt + D \left[ \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) dx \right] S dt.$$

После раскрытия скобок, сокращения всех членов на общий множитель  $S dt$  и приведения подобных членов, получаем:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\mathbf{v} \operatorname{grad} c + D \operatorname{div} \operatorname{grad} c. \quad (113)$$

Воспользуемся формулой векторного анализа:

$$\operatorname{div}(\mathbf{j} \mathbf{a}) = \mathbf{a} \operatorname{grad} j + j \operatorname{div} \mathbf{a}.$$

В нашем случае  $\dot{\mathbf{a}} \equiv \dot{\mathbf{v}} = const$ ,  $\mathbf{j} \equiv c$ . Тогда (113) переписывается так:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -div(c\mathbf{r}) + D div grad c. \quad (114)$$

Или, используя определение вектора диффузионного потока (103):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -div(c\mathbf{v} + \mathbf{j}_D). \quad (115)$$

Если движение вещества происходит лишь в результате диффузии, то

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -div \mathbf{j}_D, \quad (116)$$

которое подобно уравнению (112).

В статически равновесном случае  $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$  и  $c = const$ .

## Теорема о производстве энтропии

Название теоремы несколько необычно, так как энтропия, как функция состояния, определяет направление процесса, изменяющего состояние системы. Однако, мы вынуждены его признать, чтобы понимать, о чем говорят (и пишут) специалисты термодинамики неравновесных процессов.

Уже отмечалось, что в случае открытой системы в разных ее макроскопических частях энтропия имеет разное значение, поэтому целесообразно говорить о локальном значении энтропии в отдельных макроскопических частях открытой системы. И в связи с этим можно ввести понятие о потоке энтропии, подобно тому как выше мы вводили понятие о потоке энергии или температуры, или вещества. Определим этот поток по общему правилу:

$$\frac{\partial S_e}{\partial t} = -\int \mathbf{j}_S d\Omega = -\int div \mathbf{j}_S dV, \quad (117)$$

где использована теорема Гаусса векторной алгебры,

$$S = \int r s dV, \quad (118)$$

$s$  – энтропия единицы объема,  $r$  – плотность вещества системы,  $\mathbf{j}_S$  –



удельный поток энтропии через единицу поверхности за единицу времени.

Учтем, что помимо потока энтропии извне  $S_e$ , в самой выделенной части могут происходить процессы, приводящие к изменению энтропии внутри ее  $S_i$ . В связи с этим мы можем говорить о наличии внутри открытой системы источников энтропии, “производящих” ее с интенсивностью  $Z$  в единице объема за единицу времени, что математически можно записать так:

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = \int Z dV. \quad (119)$$

Общее изменение энтропии происходит как за счет притока ее извне, так и “производства” ее внутри системы. Поэтому уравнение общего баланса энтропии запишется так:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S_e}{\partial t} + \frac{\partial S_i}{\partial t}. \quad (120)$$

Используя (117) и (118), перепишем (120):

$$\int \frac{d(rs)}{dt} dV = - \int \operatorname{div} \mathbf{j}_S dV + \int Z dV, \quad (121)$$

или

$$\frac{d(rs)}{dt} = - \operatorname{div} \mathbf{j}_S + Z. \quad (122)$$

Если система изолирована, то  $Z \geq 0$  (равна нулю при равновесном, больше нуля при необратимом процессе). Выражение (122) носит название теоремы о производстве энтропии, оно является локальной формулировкой 2-го начала термодинамики для открытых систем.

### Термодинамическая “сила”

Рассмотрим приложение формулы (122) к процессу энергопроводности. Воспользуемся также уравнением (111), сделав замену  $du = T ds$  для удельных величин:

$$\mathbf{r} \frac{\partial s}{\partial t} = - \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{j}_T. \quad (123)$$

Вспользуемся формулой векторного анализа:

$$\operatorname{div}(j \overset{\mathbf{r}}{a}) = \overset{\mathbf{r}}{a} \operatorname{grad} j + j \operatorname{div} \overset{\mathbf{r}}{a}.$$

Формула (123) запишется так:

$$r \frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \overset{\mathbf{r}}{j}_T = -\operatorname{div} \left( \frac{1}{T} \overset{\mathbf{r}}{j}_T \right) + \overset{\mathbf{r}}{j}_T \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right).$$

С другой стороны:

$$\operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \operatorname{grad} T. \quad (124)$$

Левые стороны формул (123) и (124) равны, следовательно,

$$\overset{\mathbf{r}}{j}_s = \frac{\overset{\mathbf{r}}{j}_T}{T}, \quad Z = -\frac{\overset{\mathbf{r}}{j}_T}{T^2} \operatorname{grad} T. \quad (125)$$

Первое равенство в (125) определяет удельный поток энтропии из окружения в данную открытую термодинамическую систему; второе соотношение в (125) дает скорость производства энтропии в самой системе. Учитывая, что  $\overset{\mathbf{r}}{j}_T = -c \operatorname{grad} T$  (см. (100) и (101)), получаем:

$$\overset{\mathbf{r}}{j}_s = -\frac{c}{T} \operatorname{grad} T. \quad (126)$$

Для производства энтропии получаем также другое выражение:

$$Z = c \left( \frac{\operatorname{grad} T}{T} \right)^2,$$

которое заведомо больше нуля, т.е. в системе производится положительная энтропия, если  $\operatorname{grad} T \neq 0$ .

Соотношения (125) можно записать и так:

$$\overset{\mathbf{r}}{j}_s = c \overset{\mathbf{r}}{X}_T \quad \text{и} \quad Z T = \overset{\mathbf{r}}{j}_T \overset{\mathbf{r}}{X}_T, \quad (127)$$

где через  $\overset{\mathbf{r}}{X}_T$  обозначено

$$\overset{\mathbf{r}}{X}_T = -\frac{1}{T} \operatorname{grad} T. \quad (128)$$

Функция  $\overset{\mathbf{r}}{X}_T$  получила название *термодинамической "силы"*.

## Неравновесные процессы энергопередачи и диффузии

Рассмотрим термодинамическую систему, в которой имеется градиенты температуры и концентрации. Воспользуемся выражением для дифференциала внутренней энергии системы, содержащей частицы одного сорта:

$$dU = TdS - pdV + mdN. \quad (129)$$

Примем как очевидную замену:

$$mdN = mdc.$$

Упростим задачу, пусть система не изменяет свой объем (т.е. система не совершает работы):  $V = \text{const}$ . Тогда формула (129) в расчете на единицу времени и удельных величин примет вид:

$$r \frac{\partial u}{\partial t} = rT \frac{\partial s}{\partial t} + m \frac{\partial c}{\partial t}$$

или

$$r \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} r \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{m}{T} \frac{\partial c}{\partial t}. \quad (130)$$

Воспользуемся формулами (111) и (114) при отсутствии перепада давления ( $\mathbf{v} = 0$ ). Равенство (130) примет вид:

$$r \frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \text{div} \mathbf{j}_T + \frac{m}{T} \text{div} \mathbf{j}_D. \quad (131)$$

Применим формулу векторного анализа:

$$\text{div}(\mathbf{j} \mathbf{a}) = \mathbf{a} \text{grad} j + \mathbf{j} \text{div} \mathbf{a} \quad (132)$$

и придадим выражению (131) другую форму:

$$r \frac{\partial s}{\partial t} = -\text{div} \left[ \frac{\mathbf{j}_T}{T} - \frac{m}{T} \mathbf{j}_D \right] + \left[ -\frac{\mathbf{j}_T}{T^2} \text{grad} T - \mathbf{j}_D \text{grad} \frac{m}{T} \right]. \quad (133)$$

Сравним выражения (133) и (132). Введем обозначения:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_S &= \frac{1}{T} \mathbf{j}_T - \frac{m}{T} \mathbf{j}_D, \\ Z &= -\frac{1}{T^2} \mathbf{j}_T \text{grad} T - \mathbf{j}_D \text{grad} \frac{m}{T}. \end{aligned} \quad (134)$$

Перепишем второе условие (134) – условие производства энтропии так:

$$ZT = -\frac{1}{T} j_T \text{grad } T - j_D T \text{grad } \frac{m}{T}. \quad (135)$$

Введем термодинамические силы для процессов энергопередачи и диффузии:

$$\overset{\mathbf{r}}{X}_T = -\frac{1}{T} \text{grad } T, \quad (136)$$

$$\overset{\mathbf{r}}{X}_D = -T \text{grad } \frac{m}{T} \quad (137)$$

и перепишем соотношение (135):

$$ZT = \overset{\mathbf{r}}{j}_T \overset{\mathbf{r}}{X}_T + \overset{\mathbf{r}}{j}_D \overset{\mathbf{r}}{X}_D. \quad (138)$$

Мы выразили производство энтропии  $Z$  (умноженное на  $T$ ) через термодинамические силы и плотности потоков. Если

$$\overset{\mathbf{r}}{X}_T = 0 \text{ и } \overset{\mathbf{r}}{X}_D = 0,$$

т.е. нет ни диффузии, ни потоков энергии, то не будет и производства энтропии  $Z = 0$ .

## Основы теории неравновесных процессов Онзагера

До сих пор полной теории неравновесных процессов, которая, естественно, должна быть микроскопической, не построено. Наиболее законченной термодинамической теорией неравновесных процессов является теория Онзагера, достаточно хорошо описывающая процессы при малых отклонениях от состояния равновесия.

Теория Онзагера основана на двух положениях:

1. Принцип линейности;
2. Принцип взаимности кинетических коэффициентов.

Справедливость первого принципа основана на том, что рассматриваются малые отклонения от состояния равновесия. При этом неравновесные процессы происходят относительно медленно, и поэтому их скорость пропорциональна термодинамическим силам в первой степени.

Выше мы выяснили, что количество переносимой энергии пропорционально градиенту температуры

$$\overset{\mathbf{r}}{X}_T = -\frac{1}{T} \text{grad } T;$$

количество переносимого вещества пропорционально градиенту концентрации

$$\overset{\mathbf{r}}{X}_D = -T \operatorname{grad} \frac{m}{T};$$

электрический ток (количество переносимого электричества за единицу времени через единицу площади) пропорционален градиенту электростатического потенциала

$$\overset{\mathbf{i}}{X}_\mathcal{E} = -\operatorname{grad} j.$$

В соответствии с данным выше определением скорости неравновесного процесса она определяется плотностью потока соответствующей величины. Поэтому справедливо и такое определение:

$$\overset{\mathbf{i}}{j} = L \cdot \overset{\mathbf{i}}{X}, \quad (139)$$

где  $L$  носит название кинетического коэффициента, для процесса энергопроводности  $L_T = c$ , для процесса диффузии  $L_D = D$ , для процесса электропроводности  $L_\mathcal{E} = s$ .

Принцип взаимности кинетических коэффициентов важен в случае сложного (комбинированного) процесса, состоящего из простых процессов. Например, обнаружено, что при смешении двух химически не реагирующих веществ с одинаковой температурой возникает температурный градиент (в смеси водорода и азота градиент температуры достигает нескольких десятков градусов). В явлении термодиффузии при наличии разности температур появляется градиент концентрации компонентов. Если же в однородной жидкой смеси создать градиент температуры, то появляется термодиффузионный поток и образуется градиент концентрации компонентов. Между эффектами существует связь. В теории Онзагера рассмотренные процессы математически могут быть записаны так:

$$\begin{aligned} \overset{\mathbf{i}}{j}_1 &= L_{11} \overset{\mathbf{i}}{X}_1 + L_{12} \overset{\mathbf{i}}{X}_2, \\ \overset{\mathbf{i}}{j}_2 &= L_{21} \overset{\mathbf{i}}{X}_1 + L_{22} \overset{\mathbf{i}}{X}_2. \end{aligned} \quad (140)$$

Пусть  $\overset{\mathbf{i}}{X}_1 = \overset{\mathbf{i}}{X}_T$ ,  $\overset{\mathbf{i}}{X}_2 = \overset{\mathbf{i}}{X}_D$ . Формулы (140) утверждают, что поток энергии  $\overset{\mathbf{i}}{j}_1$  зависит как от энергопроводности  $\overset{\mathbf{i}}{X}_T$ , так и от диффузии  $\overset{\mathbf{i}}{X}_D$ . Аналогично, поток  $\overset{\mathbf{i}}{j}_2$  определяется как диффузией  $\overset{\mathbf{i}}{X}_D$ , так энергопереносом с  $\overset{\mathbf{i}}{X}_1 = \overset{\mathbf{i}}{X}_T$ . Принцип взаимности коэффициентов Онзагера утверждает, что кинетические коэффициенты

$$L_{12} = L_{21}. \quad (141)$$

В термодинамике кинетические коэффициенты могут быть получены только из экспериментальных данных. Статистическая физика позволяет рассчитать эти коэффициенты. Мы вернемся к теории неравновесных процессов во второй части курса, в статистической физике.

## Абсолютные отрицательные температуры

Построенная нами термодинамика основана на предположении, что абсолютная температура может быть только положительной. Такую температурную шкалу предложил В Томсон в середине XIX века. Однако, первоначально (1848г) им же была введена температурная функция вида  $(-1/T)$ , которая позволяла анализировать состояния вблизи  $T=0$ , так как они соответствовали температуре  $(-\infty)$ , в то время как бесконечная (гипотетическая) положительная температура – нулю, отрицательным температурам сопоставлялась положительная. Функция  $(-1/T)$  и сейчас используется при анализе свойств термодинамических систем в области ОК.

Таким образом, идея использования отрицательных температур не нова. Вторично она была возрождена в середине XX века в связи с открытием квантовых систем, наивысшее энергетическое состояние которых описывается не положительной, а отрицательной абсолютной температурой. При этом состояния с отрицательной температурой достигаются не отнятием энергии у системы, а сообщением ей энергии больше той, которая соответствует бесконечной положительной температуре.

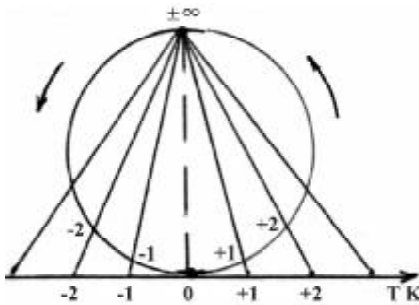


Рис. 5.

Дадим наглядную иллюстрацию введения абсолютных отрицательных температур, сопоставив их числовой оси (Рис.5). Числовую ось на горизонтальной линии можно спроектировать на числовую окружность. Бесконечно удаленной точке на числовой оси соответствует самая верхняя точка окружности. Обходя окружность против часовой стрелки, получим в проек-

ции всю числовую ось. Таким образом, при отрицательной температуре система обладает не меньшей энергией, чем при  $+0\text{K}$ , а большей, чем при бесконечной температуре ( $\pm\infty$ ). Образно говоря, состояния с отрицательными абсолютными температурами находятся не ниже  $0\text{K}$ , а выше ( $+\infty$ ).

Рассмотрим систему, энергетические состояния которой можно описать как положительной, так и отрицательной температурой. Такой экзотической системой является двухуровневый лазер. При  $0\text{K}$  все частицы лазерной системы находятся на нижнем энергетическом уровне. При повышении температуры до  $+\infty$  частицы системы, возбуждаясь, поровну распределяются между нижним и верхним энергетическими состояниями. При дальнейшем росте температуры до ( $-0\text{K}$ ) большинство частиц системы перейдет на верхний энергетический уровень.

При контакте тел с отрицательной и положительной температурами энергия будет переходить от тел с отрицательной температурой к телам с положительной температурой. На Рис.6. представлен график зависимости энтропии от температуры, на котором видно, что максимум энтропия достигает при  $T = \pm\infty$ .

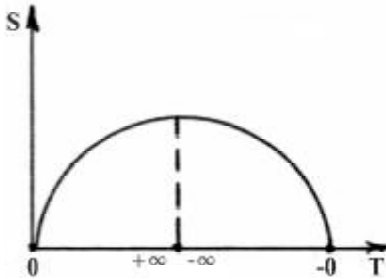


Рис. 6.

Можно убедиться, что для систем, обладающих отрицательной абсолютной температурой, справедливы все три начала термодинамики, правда с некоторыми особенностями. Мы вернемся к вопросу об отрицательных абсолютных температурах во второй части нашего курса, в курсе статистической физики.

## Понятие о релятивистской термодинамике

В классической физике система отсчета (СО) “работала” только в чисто механических процессах. Это определялось содержанием принципа относительности Галилея: во всех инерциальных системах отсчета (ИСО) **механические процессы** при одинаковых условиях протекают одинаково.

В связи с появлением в 1905 году специальной теории относительности (СТО), созданной А. Эйнштейном, принцип относительности был обобщен на все физические явления: во всех инерциальных системах отсчета **все физические явления** при одинаковых условиях протекают одинаково. Следовательно, и термодинамика должна подчиняться этому принципу: при изучении любого (в том числе, и термодинамического) процесса необходимо указывать ту СО, в которой рассматривается этот процесс.

Первым на эту необходимость обратил внимание еще Макс Планк в 1907 году, опубликовавший соответствующую статью. Планк исходил из предположения, что 1-е и 2-е начала термодинамики инвариантны при переходе от одной ИСО к другой. Необходимо лишь установить формулы преобразования некоторых термодинамических величин. Формулы преобразования внутренней энергии и работы были известны из релятивистской теории сплошных сред. Поэтому предстояло найти формулы преобразования количества энергии  $\Delta Q$ , передаваемой системе в результате какого-либо физического процесса. Инвариантность 2-го начала следовала из статистического смысла энтропии, связанного с числом возможных микросостояний, осуществляющих одно и то же макро-состояние, ибо число микро-состояний не может меняться при переходе от одной ИСО к другой:

$$S' = S, \quad (142)$$

соответственно

$$dS' = dS, \quad (143)$$

или

$$\frac{dQ'}{T'} = \frac{dQ}{T}. \quad (144)$$

Последнее соотношение должно быть инвариантно как следствие (143). А это означает, что количество энергии, передаваемой системе и ее температура должны иметь одинаковые законы преобразования при переходе от одной ИСО к другой. Опуская подробности вывода\*, запишем формулы преобразования:

$$dQ' = \frac{dQ}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}; \quad T' = \frac{T}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

---

\* См. книгу В.А. Угарова Специальная теория относительности 1-е изд. "На



Тогда условие инвариантности (144) выполняется однозначно. Однако, если закон преобразования будет иметь вид:

$$dQ' = dQ \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad \text{и} \quad T' = T \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}},$$

то формула (144) снова остается инвариантной. На этот “парадокс” обратил внимание немецкий физик Отт лишь в 1963 г. Дело в том, что сама СТО не приводит к однозначному определению температуры, отнесенной к движущейся СО. В настоящее время нет общепринятого построения релятивистской термодинамики. Однако, и нет сомнений, что принцип относительности Эйнштейна применим и к термодинамическим процессам: решая какую-либо термодинамическую задачу, необходимо указывать, в какой ИСО рассматривается термодинамический процесс.

## Термодинамика и экология

Термодинамика, как наука, возникла в начале XIX века из потребностей производства, использования паровых машин. Именно для таких машин был установлен КПД в цикле Карно, для таких машин и процессов, происходящих в них, были сформулированы 1-е и 2-е начала термодинамики. В первой половине XIX века двигателей внутреннего сгорания еще не изобрели, электродвигатели были экзотикой. Из формулы Карно следовало, что для увеличения КПД двигателя необходимо поднять температуру нагревателя и понизить температуру холодильника. Основной экологический вред паровых двигателей – это сжигание топлива, в связи с чем уничтожается не только невозполнимое топливо (уголь, нефть, газ), но и в воздух выбрасывается достаточно большое количество вредных продуктов сгорания. Да и коэффициент полезного действия паровых двигателей не превышал 15-20%.

С изобретением двигателя внутреннего сгорания и применением его в автомобиле в конце XIX века началась автомобилизация человечества, крайне обострившая экологию. Мировой автомобильный парк к концу XX века превысил 400 млн. штук, и число их ежегодно возрастает на 30 млн. Для работы автомобильного двигателя требуется около 4 тонн кислорода в год, при этом с выхлопными газами выбрасывается до 800 кг окиси углерода, около 40 кг окислов азота и почти 200 кг различных углеводородов. Большинство этих газов тяжелее воздуха и по-

---

этому стелются по поверхности Земли. Дыхание таким отравленным воздухом смертельно. Конечно, существуют различные пути уменьшения вреда, приносимого автотранспортом: контроль технического состояния двигателя, строительство объездных дорог вне населенных пунктов, переход на дизельное топливо (дизельное топливо сгорает почти полностью, оно не содержит свинца, дизельный двигатель на 20-30 % экономичнее бензинового, так как температура сгорания топлива в этом двигателе выше, чем в бензиновом). Перспективен также перевод автотранспорта на газовое, в том числе и водородное, топливо, большая будущность за экологически чистым электрическим транспортом. Но есть еще один нетрадиционный путь – развитие общественного транспорта, благодаря которому наши города могут быть освобождены от тысяч легковых автомашин, часто “бегающих” в холостую.

Непосредственно к термодинамике относится проблема запрещения использования внутриядерной энергии в военных целях. Ученые построили сценарий “ядерной войны”, которая приведет к гибели человечества. Необходимо неуклонно вести борьбу за запрещение ядерного оружия.

Остановить научно – технический прогресс невозможно и вредно. Но все действия людей, касающихся их взаимодействия с природой, должны строиться на основе учета объективных законов природы, в том числе законов термодинамики.

Вопросы экологии из узко национальных проблем переросли в международные – слишком мала наша планета, и для вредных воздействий на климат и природу не существует государственных границ.