

ПРЕДИСЛОВИЕ

Для комфортной жизни человека в любом обществе и государстве необходимо получать энергию, преобразовывать ее из одних форм в другие, передавать на расстояние и потреблять множеством способов. Это требует создания эффективной энергетической системы, которая независимо от источника энергии (уголь, газ, ядерные материалы, ветер, солнце и др.) и способов ее утилизации должна обеспечивать рационализацию следующей энергетической цепочки: производство энергии — транспортировка (передача) — аккумуляция (накопление) — трансформация (превращение из одного вида в другой) — потребление (утилизация) энергии. Энергоэффективность такой цепочки определяется, в первую очередь, эффективностью каждого ее элемента и связей между ними, что может быть достигнуто разными способами. К основным из них относятся снижение расходов на производство энергии, повышение коэффициента полезного действия энергетических установок и технологического оборудования с большим энергопотреблением, а также снижение потерь при дальнейшей транспортировке, трансформации и использовании произведенной энергии. При этом в каждом элементе указанной цепочки важную роль играют тепловые процессы.

Теплофизика является одним из разделов фундаментальной физики. Подготовка студентов (как физиков, так и инженеров-технологов), специализирующихся в области ядерной энергетики, теплоэнергетики и энергоэффективных технологий и материалов, подразумевает формирование глубоких знаний не только в теоретической, но и в технической области теплофизики. Без таких знаний невозможно проектировать, создавать и обеспечивать эффективную эксплуатацию ядерных, тепловых и электрических контуров атомных электростанций (АЭС): ядерных энергетических установок (ЯЭУ), теплоэнергетических агрегатов (котлов, паропроводов, парогенераторов, турбин и т.д.) и многих других узлов, устройств и систем современных АЭС. Все это предъявляет существенно высокие требования к точности описания тепло- и массообмена и моделирования физических процессов в различных системах и устройствах (включая энергетические). Данные обстоятельства и большой опыт, накопленный авторами при решении широкого класса прикладных и фундаментальных теплофизических задач, стали предпосылкой для написания учебного пособия.

Изложенный материал базируется на курсах лекций, которые совершенствуются в течение последнего десятилетия до настоящего времени на кафедре энергофизики Белорусского государственного университета (БГУ), а также на результатах исследовательских работ авторов. Пособие состоит из трех глав, посвященных термодинамике, статистической физике и физической кинетике, в которых изложены законы равновесной термодинамики и статистической физики, а также основы молекулярно-кинетической теории процессов тепло- и массопереноса. Задачи (с решениями), приведенные в конце книги, должны способствовать более глубокому пониманию предмета и его закреплению. Теплофизика помимо перечисленного включает в себя и термодинамику необратимых процессов, и теорию теплообмена, и техническую термодинамику, поэтому к изданию планируется новое учебное пособие «Теплофизика. Неравновесные процессы теплообмена».

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов учреждений высшего образования по специальностям «Физика (по направлениям)», «Ядерная физика и технологии», «Физика наноматериалов и нанотехнологий». Также оно может быть полезно для магистрантов, аспирантов (по специальностям «Теплофизика и теоретическая теплотехника», «Физика конденсированных сред»); научных сотрудников, специализирующихся в области теплофизики, энергетики и энергоэффективных материалов; физиков-инженеров и физиков-менеджеров, выпускаемых на физическом факультете БГУ в рамках первой (бакалавриат) и второй (практико-ориентированная магистратура) ступеней высшего образования. Наличие таких знаний необходимо при проектировании, создании и обеспечении эффективной эксплуатации ядерных энергетических установок, а также котлов, паропроводов, парогенераторов и многих других узлов и систем современных атомных и тепловых электростанций.

Идея создания учебного пособия принадлежит директору Института тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси академику О.Г. Пенязькову, которому авторы выражают искреннюю благодарность за постоянное внимание и поддержку.

Авторы благодарны рецензентам докторам физико-математических наук И.Д. Феранчуку и В.Г. Баштовому за ряд ценных критических замечаний, которые способствовали улучшению пособия.

В.И. Байков, Н.В. Павлюкевич

Глава 1

ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика – феноменологическая теория макроскопических тел. Физическая термодинамика изучает закономерности тепловой формы движения материи, т.е. хаотического движения атомов и молекул макроскопических тел.

Приложения законов термодинамики к теплоэнергетике и теплотехнике, а также к химическим явлениям выделились в самостоятельные разделы, называемые технической и химической термодинамикой соответственно.

Термодинамика подразделяется на термодинамику обратимых (изучает закономерности теплового движения в равновесных системах и при переходе систем в равновесие) и необратимых (обобщает эти закономерности на неравновесные системы) процессов.

1.1. Физическая термодинамика. Исходные понятия и положения

Термодинамические системы и параметры. Термодинамическая система представляет собой совокупность материальных тел, состоящих из большого числа частиц и взаимодействующих как между собой, так и с окружающей средой. Все другие тела за пределами рассматриваемой системы называются окружающей или внешней средой.

Состояние термодинамической системы – совокупность независимых параметров (параметров состояния данной системы), которыми являются любые наблюдаемые физические величины. Параметром состояния системы считают такую ее физическую величину, изменение которой обязательно связано с изменениями состояния системы.

Термодинамика оперирует макроскопическими объектами: состояние системы полностью определяется значением всего лишь нескольких параметров состояния. Большинство этих параметров фактически заимствовано из других областей макроскопической физики. К ним относятся такие величины, как объем, давление, намагниченность, напряженность магнитно-

го или электрического поля и др. Характерное отличие термодинамики состоит в том, что в ней для полного макроскопического описания состояния системы вводятся дополнительные параметры, а именно температура T и энтропия S .

Опыт показывает, что объем V , давление p и температура T для любых физически однородных и изотропных тел находятся в функциональной зависимости

$$f(p, V, T) = 0. \quad (1.1)$$

Система физически однородна и изотропна, если ее состав (на молекулярном уровне) и физические свойства одинаковы для всех макроскопических частей системы, равных по объему.

Вид функции $f(p, V, T)$ различен для разных тел. Соотношение (1.1) является уравнением состояния системы. Его нельзя вывести из общих принципов термодинамики, оно определяется из опыта.

Пример 1.1. Рассмотрим идеальный газ. Его уравнение состояния $pV = n_{\mu}RT$ называют уравнением Клапейрона – Менделеева, где n_{μ} – число молей газа; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,31$ Дж/моль · К). Отсюда видно, что независимых параметров, определяющих состояние системы, только два. Это (p, V) , (p, T) или (V, T) .

Параметры состояния разделяются на внутренние b_j и внешние a_i . Внутренние параметры $b_1, \dots, b_j, \dots, b_m$ определяют внутреннее состояние системы. Внешними параметрами $a_1, \dots, a_i, \dots, a_n$ характеризуются внешние тела и силовые поля, воздействующие на систему.

В электрическом поле газ поляризуется, а в магнитном – намагничивается. Возникают электрические и магнитные моменты газа – это внутренние параметры. Напряженности внешних электрического и магнитного полей, в которые помещен газ, являются внешними параметрами. В зависимости от условий один и тот же параметр может быть в одном случае внутренним, а в другом – внешним.

Пример 1.2. Газ заключен в сосуд с твердыми стенками (рис. 1.1). Объем сосуда определяется положением внешних тел (стенок) – это внешний параметр. Давление, оказываемое газом на стенки сосуда, зависит от скорости теплового движения его молекул и является внутренним параметром.



Рис. 1.1. Сосуд с газом

Пример 1.3. Газ заключен в цилиндре под поршнем (рис. 1.2). Пусть на поршне лежит груз массой P . При площади поршня Σ груз оказывает давление $p = P / \Sigma$. Давление будет внешним параметром, так как определяется весом внешнего тела, объем газа – положением поршня. Однако теперь объем – внутренний параметр. Положение поршня зависит от внутреннего давления, оказываемого газом на поршень.

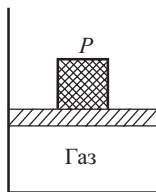


Рис. 1.2 Газ под поршнем

Условия, в которых находится термодинамическая система, зависят от внешних тел, поэтому на внутренние параметры будут оказывать влияние значения внешних параметров:

$$b_j = f(a_1, \dots, a_n), \quad j = 1, 2, \dots, m.$$

Внутренние параметры состояния системы, в свою очередь, делятся на интенсивные и экстенсивные. Интенсивные параметры (давление p , температура T) не зависят от количества вещества в системе. Экстенсивные, или аддитивные, параметры (объем V , энергия E , энтропия S) пропорциональны количеству вещества в системе. Удельные, т.е. отнесенные к единице количества вещества, экстенсивные параметры приобретают смысл интенсивных параметров.

Введем понятие термодинамического равновесия. В механике равновесным называется такое состояние системы, в котором она может находиться бесконечно долго при сохранении внешних условий. Термодинамически равновесным состоянием системы считают такое состояние, в котором все внутренние b_j и внешние a_i параметры, определяющие ее состояние, постоянны во времени и отсутствуют любые стационарные потоки за счет действия каких-либо внешних источников. Термодинамическое равновесие существенно отличается от механического тем, что частицы, из которых состоит система (атомы, молекулы), не прекращают свое сложное движение, хотя макроскопические параметры, характеризующие систему, остаются постоянными. В то же время это не мешает системе оставаться в неизменном состоянии, так как обусловлено большим числом этих частиц. Если некоторые параметры системы меняются со временем, то считается, что в системе протекает процесс.

Пример 1.4. При изменении объема происходит процесс расширения системы, при изменении внешнего поля – процесс ее намагничивания (или поляризации).

Первый постулат термодинамики. Назовем изолированной или замкнутой систему, которая не обменивается ни энергией, ни веществом с окружающими телами. Как показывает опыт, каково бы ни было начальное состояние изолированной системы, с течением времени она всегда приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самопроизвольно из него не выходит — *первый постулат термодинамики*. Этот постулат называют общим началом термодинамики, так как он является основой всей термодинамики и определяет рамки ее применимости.

Система, выведенная из состояния равновесия и предоставленная самой себе, согласно общему началу термодинамики, через некоторое время снова придет в равновесное состояние. Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное — релаксация. Промежуток времени, в течение которого система возвращается в состояние равновесия, называется временем релаксации.

Пример 1.5. Пусть газ в сосуде с поршнем находится в равновесии (рис. 1.3). Проведем расширение или сжатие газа с помощью поршня.

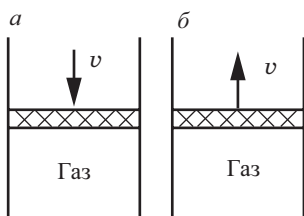


Рис. 1.3. Газ в сосуде с поршнем:
а — сжатие; б — расширение

Если скорость перемещения поршня v сравнима со скоростью звука c в газе, то давление в разных частях цилиндра не успевает выравниваться. Под действием разности давлений возникает течение газа, в частности вихревое. Через некоторое время (время релаксации) давление газа в цилиндре выравнивается и газ снова будет в равновесии.

Можно выделить класс термодинамически равновесных процессов. Процесс называется равновесным или квазистатическим, если все параметры системы меняются бесконечно медленно, так что система все время находится в равновесном состоянии.

Физически бесконечно медленным или квазистатическим изменением какого-либо параметра a называют такое его изменение со временем t , когда скорость da/dt значительно меньше средней скорости изменения этого параметра при релаксации:

$$\frac{da}{dt} \ll \frac{\Delta a}{\tau}. \quad (1.2)$$

Так, если параметр a изменяется на величину Δa при времени релаксации τ , то в случае равновесных процессов выполняется соотношение (1.2). Если изменение какого-либо параметра a происходит за время t , меньшее или равное времени релаксации τ ($t \leq \tau$), так что

$$\frac{da}{dt} \geq \frac{\Delta a}{\tau},$$

то такой процесс считается неравновесным, или нестатическим. Следовательно, сам процесс релаксации является неравновесным.

Пример 1.6. Расширение или сжатие газа поршнем будет равновесным, или квазистатическим, если скорость перемещения поршня мала по сравнению со скоростью звука в газе ($v \ll c$). При таком условии давление успевает выравниваться по всему объему газа. Поскольку при равновесных процессах при каждом новом значении параметров состояния успевает установиться равновесное состояние, такой процесс можно изобразить графически, откладывая по осям параметры состояния. При этом точки графика определяются по уравнению состояния $f(p, V, T) = 0$.

Второй постулат термодинамики. Понятие температуры вводится для характеристики различной степени нагретости тел. Опыт показывает, что если две равновесные системы (A и B) привести в тепловой контакт*, то независимо от различия или равенства их внешних параметров a_i системы остаются по-прежнему в состоянии термодинамического равновесия или равновесие в них нарушается и спустя некоторое время в процессе теплообмена (обмена энергией) обе системы приходят в другое равновесное состояние. Более того, если имеются три равновесные системы A, B, C и если системы A и B порознь находятся в равновесии с системой C , то и системы A и B находятся в термодинамическом равновесии между собой (свойство транзитивности термодинамического равновесия).

Исходя из таких опытных фактов, можно утверждать, что состояние термодинамического равновесия системы определяется не только внешними параметрами a_i , но и еще одной величиной T , характеризующей ее внутреннее состояние. Значения этой величины при тепловом контакте различных равно-

*Тела находятся в тепловом контакте, если для них обеспечена возможность теплообмена (теплопроводностью или излучением), причем вещество, входящее в состав одного тела, не может проникнуть внутрь другого.

весных систем в результате обмена энергией становятся для них одинаковыми как при продолжающемся тепловом контакте, так и после его устранения. Данную внутреннюю величину в термодинамике назвали температурой. Итак, температура — это внутренний параметр, характеризующий состояние термодинамического равновесия системы.

Таким образом, по определению две системы находятся в термодинамическом равновесии или имеют одинаковые температуры, если в случае приведения их в тепловой контакт равновесие не нарушается. Если термодинамического равновесия при тепловом контакте нет и для его достижения требуется время, то полагают, что температуры систем до контакта были различными.

Положение о существовании температуры называют *нулевым началом термодинамики*.

Свойство транзитивности состояний термодинамического равновесия позволяет сравнивать значения температур разных систем, не приводя их в непосредственный тепловой контакт, а пользуясь каким-либо другим телом. Хотя понятие температуры строго применимо только для систем, находящихся в термодинамическом равновесии, его постоянно используют также в тех случаях, когда полного термодинамического равновесия еще нет. Такая возможность существует, поскольку время релаксации уменьшается с уменьшением размеров системы. Если мысленно разбить неравновесную систему на достаточно малые, но макроскопические части, то ввиду малости времени релаксации этих частей каждая из них быстро придет в состояние термодинамического равновесия. Следовательно, речь идет о температурах таких малых частей.

Положение о существовании температуры может быть сформулировано иначе. Действительно, равновесное состояние термодинамической системы характеризуется внешними a_i и внутренними b_j параметрами, причем внутренние параметры являются функциями внешних параметров:

$$b_j = f(a_1, \dots, a_i, \dots, a_n).$$

Положение о существовании температуры устанавливает, что состояние термодинамического равновесия определяется совокупностью внешних параметров состояния a_i и температуры T .

Таким образом, в состоянии термодинамического равновесия все внутренние параметры системы являются функциями

внешних параметров состояния и температуры – *второй постулат термодинамики*:

$$b_j = f(a_1, \dots, a_i, \dots, a_n, T). \quad (1.3)$$

Это утверждение является результатом обобщения опытных фактов. Примером может служить уравнение состояния для физически однородных и изотропных сред

$$f(p, V, T) = 0.$$

Здесь давление p – внутренний параметр, однозначно определяющийся температурой T системы и внешним параметром V – объемом сосуда, где находится система.

Положение (1.3) является одним из важнейших постулатов термодинамики и позволяет установить изменение температуры тела по изменению какого-либо его внутреннего параметра. На этом основано устройство различных термометров. То обстоятельство, что в термометрах температура определяется по объему V , который выступает внешним параметром, объясняется существованием уравнения состояния.

При практическом определении температуры приходится пользоваться какой-либо конкретной шкалой, связанной с тем или иным термометрическим веществом (ртутью, спиртом). В качестве термометрического параметра обычно используют объем этого вещества, а шкалу выбирают по Цельсию, т.е. разность объемов тела при тепловом равновесии его с кипящей водой при атмосферном давлении и тающим льдом при том же давлении делят на 100. Каждое деление соответствует одному градусу. Температура тающего льда принимается за 0°C . Эмпирической температурой тела t называют установленную опытным путем меру отклонения термодинамического состояния тела от состояния равновесия с тающим льдом, находящимся под нормальным атмосферным давлением.

Показания двух термометров с различными термометрическими веществами никогда не совпадают, кроме как при 0 и 100°C , поэтому определение температуры является произвольным. Данная произвольность отчасти устраняется, если в качестве термометрического тела взять достаточно разреженные газы (идеальные). Для них при $p = \text{const}$ справедлив закон Гей-Люссака $V = V_0(1 + \alpha t)$, где V_0 – начальный объем; α – коэффициент теплового расширения, который не зависит ни от температуры, ни от природы газа. Шкала газового термометра

градуируется так же, как и шкала Цельсия, только за нуль температуры принимается $-1/\alpha = -273,15^\circ\text{C}$. Это шкала Кельвина. Обозначим температуру, измеренную по шкале Кельвина, буквой T . Очевидно, что

$$T = \frac{1}{\alpha} + t,$$

где t — температура по шкале Цельсия.

Показания всех других термометров приводятся к газовому термометру. Далее будет показано, что второе начало термодинамики полностью устраняет произвольность в определении температуры, позволяя строго установить абсолютную шкалу температур.

1.2. Внутренняя энергия системы. Работа и теплота

Термодинамическая система состоит из огромного числа частиц. Энергия этих непрерывно движущихся и взаимодействующих частиц называется энергией системы. Полная энергия системы разделяется на внешнюю и внутреннюю. Внешняя энергия — это энергия движения системы как целого плюс потенциальная энергия системы в поле внешних сил. Остальная часть энергии — внутренняя энергия.

В термодинамике не рассматривается движение системы как целого и изменение ее потенциальной энергии при таком движении, поэтому энергией системы в термодинамике является ее внутренняя энергия. Заметим, что энергия положения системы в поле внешних сил входит в состав ее внешней энергии при условии, что термодинамическое состояние системы при перемещении в поле сил не меняется. Если термодинамическое состояние системы при перемещении в поле сил изменяется, то некоторая часть потенциальной энергии будет входить в состав внутренней энергии.

Внутренняя энергия системы с позиций статистической физики равна сумме:

- кинетической энергии хаотического движения микрочастиц системы (атомов, молекул, ионов, свободных электронов и др.);
- потенциальной энергии взаимодействия этих частиц;
- энергии взаимодействия атомов или ионов в молекулах;
- энергии электронных оболочек атомов и ионов;

- внутриядерной энергии;
- энергии электромагнитного излучения и др.

Внутренняя энергия является внутренним параметром и поэтому при равновесии зависит от внешних параметров и температуры: $E = E(a_1, \dots, a_n, T)$.

При взаимодействии термодинамической системы с окружающей средой происходит обмен энергией. При этом возможны два различных способа ее передачи от системы к внешней среде:

- с изменением внешних параметров системы (рис. 1.4, а);
- без изменения внешних параметров системы (рис. 1.4, б).

В итоге получаем $dE = dE' + dE''$ (рис. 1.4, в).

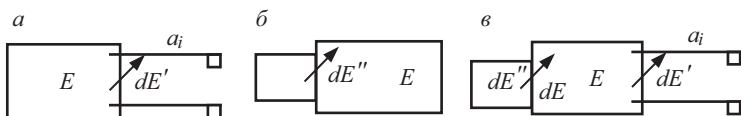


Рис. 1.4. Передача энергии от системы к внешней среде

Энергия передается системой:

- с изменением ее внешних параметров (работа): $dE' = \delta A$;
- без изменения ее внешних параметров (количество теплоты или просто теплота): $dE'' = \delta Q$.

Сам процесс обмена внутренними энергиями соприкасающихся тел без изменения внешних параметров называется теплообменом. Изменение внутренней энергии системы во время теплообмена также обусловлено работой каких-то внешних сил. Однако это не макроскопическая работа, связанная с изменением внешних параметров. Она является микроскопической работой, т.е. складывается из работ, производимых молекулярными силами, с которыми на молекулы и атомы тела действуют молекулы и атомы окружающей среды. Так, в случае приведения тела в контакт с горячим газом передача энергии от газа к телу осуществляется посредством столкновений молекул газа с молекулами тела.

Как видно из определения теплоты и работы, эти два рассматриваемых способа передачи энергии неравноценные. Действительно, в то время как затрачиваемая работа A может непосредственно расходоваться на увеличение любого вида энергии (электрической, магнитной, упругой, потенциальной энергии системы в поле и т.д.), количество теплоты Q непосредственно, т.е. без предварительного преобразования в работу, может быть

затрачено только на увеличение внутренней энергии системы. Это приводит к тому, что при преобразовании работы в теплоту можно ограничиться только двумя телами, из которых одно (при изменении его внешних параметров) передает при тепловом контакте энергию другому (без изменения его внешних параметров).

Пример 1.7. Рассмотрим нагревание посредством трения. При превращении теплоты в работу необходимо, по меньшей мере, три тела: первое отдает энергию в форме теплоты (нагреватель или теплоисточник), второе получает энергию в виде теплоты и отдает энергию в форме работы (рабочее тело), третье получает энергию в виде работы от рабочего тела.

Дадим некоторые определения. Если система не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом, то она называется изолированной или замкнутой. Система, имеющая такой обмен, считается открытой. Система, не обменивающаяся с окружающей средой веществом, но обменивающаяся энергией, называется закрытой. Система, не обменивающаяся энергией с окружающей средой только в виде теплоты, называется адиабатно изолированной или адиабатной.

Рассмотрим понятия работы и теплоты. Работа A и количество теплоты Q не являются видами энергии, а представляют собой два различных способа передачи энергии, рассматриваемые в термодинамике. Они характеризуют процесс перехода энергии между термодинамической системой и окружающей средой. Это означает, что если задано термодинамическое состояние системы, но не указан процесс, как это состояние достигнуто, то нельзя судить о количестве теплоты или работы, запасенном или содержащемся в системе. Однако всегда можно говорить о количестве внутренней энергии.

Пример 1.8. Передача энергии в форме теплоты всегда возникает при наличии разности температур между системами. Если системы имеют одинаковую температуру, то передачи энергии не происходит и бессмысленно рассуждать о количестве теплоты в системах. Теплота появится только тогда, когда начнется переход внутренней энергии от одной системы к другой, т.е. после появления разности температур.

Принято считать работу положительной ($\delta A > 0$), если она производится системой над внешними телами, а количество теплоты полагается положительным ($\delta Q > 0$), если энергия передается системе без изменения ее внешних параметров. Термодинамическая система может совершать различные виды

работ: расширение против сил внешнего давления, перемещение тела в поле силы тяжести, поляризация диэлектрика в электрическом поле и т.д.

Однако, несмотря на различия физической сущности всех этих видов работы, общим для них является то, что соотношения для подсчета работы во всех случаях будут структурно одинаковы:

$$\delta A = Y da, \quad (1.4)$$

где Y – обобщенная сила, сопряженная внешнему параметру a .

Эта запись – обобщение определения работы, введенное в механике. Формула (1.4) справедлива как для равновесных, так и для неравновесных процессов. Отличие заключается в том, что при равновесных процессах обобщенная сила – функция внешних параметров и температуры:

$$Y = Y(a, T).$$

При неравновесных процессах температуру T нельзя ввести и обобщенная сила будет функцией внешних a и внутренних b параметров и их производных по времени:

$$Y = Y(a, b, \dot{a}, \dot{b}).$$

Если на систему одновременно воздействует несколько сил, то работа системы равна сумме работ, производимых системой под действием каждой из сил:

$$\delta A = \sum_{i=1}^n Y_i da_i, \quad (1.5)$$

где Y_i – обобщенная сила; a_i – внешний параметр, сопряженный с i -й силой; n – число обобщенных сил.

Обобщенная сила есть внутренний параметр, поэтому при равновесии она описывается функцией внешних параметров и температуры:

$$Y_i = Y_i(a_1, \dots, a_n, T), \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Если система совершает работу с увеличением объема V против сил внешнего давления p (работа расширения), то

$$\delta A = p dV. \quad (1.6)$$

Действительно, пусть газ заключен в оболочку (рис. 1.5). Работа, совершенная газом при перемещении элемента площади $d\Sigma$ оболочки на расстояние dn вдоль нормали, определяется формулой

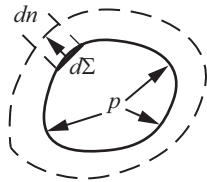


Рис. 1.5. Работа газа при перемещении элемента площади оболочки

$$\delta A = p d\Sigma dn = p dV.$$

Как следует из определения работы (1.4) и из (1.5), (1.6), в выражение элементарной работы не входит дифференциал температуры, т.е. коэффициент при dT равен нулю:

$$\delta A = \sum_{i=1}^n Y_i da_i + 0dT.$$

Это приводит к тому, что дифференциальные выражения (1.4)–(1.6) не являются полным дифференциалом какой-либо функции параметров состояния системы. По этой причине элементарную работу обозначают δA , а не dA .

Пример 1.9. Покажем, что величина работы при изменении состояния системы от начального состояния 1 до конечного состояния 2 зависит от того, по какому пути идет процесс 1–2. Анализ проведем на примере работы расширения. Для того чтобы от элементарной работы (1.6) перейти к работе для конечного процесса, необходимо вычислить интеграл:

$$A = \int_1^2 \delta A = \int_{1-2} p dV = \int_{1-2} p(V, T) dV = p(T).$$

Равновесное состояние физически однородной и изотропной среды определяется заданием двух независимых параметров (например, V, T), поэтому давление p может быть найдено по ним из уравнения состояния $p = p(V, T)$.

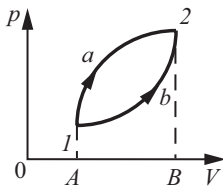


Рис. 1.6. Изменение работы в замкнутом цикле

Поскольку подынтегральная функция зависит от двух переменных, а интегрирование идет по одной переменной V , то, меняя в ходе процесса 1–2 различным образом T системы, можно привести систему из начального состояния в конечное бесчисленным множеством способов. Каждому из этих способов будет отвечать свое значение работы (рис. 1.6). Действительно, работа при переходе системы из состояния

1 в состояние 2 по пути a изображается площадью, ограниченной контуром $A1a2BA$, а работа при переходе по пути $b - A1b2BA$. Отсюда видно, что при замкнутом процессе или цикле $1a2b$ система совершит работу, не равную нулю. На этом основана работа всех тепловых двигателей.

Можно отметить, что величины, на значение которых влияет способ или путь перехода из начального состояния 1 в конечное 2 , не являются функциями состояния. Напротив, величины, которые при изменении состояния системы в термодинамическом процессе от начального состояния 1 до конечного состояния 2 не зависят от того, по какому пути идет процесс $1-2$, а определяются только разностью этой величины в конечном и начальном состояниях, называются функциями состояния, т.е. ее элементарное изменение является полным дифференциалом.

1.3. Первое начало термодинамики

Термодинамика – дедуктивная наука, с помощью которой можно получить множество различных соотношений между величинами, определяющими состояние тел, опираясь на несколько предельно простых эмпирических законов – начал термодинамики. Начала термодинамики, выраженные количественно в виде уравнений, представляют собой основные уравнения термодинамики.

Первое начало термодинамики – частный случай общего закона сохранения и превращения энергии: энергия не возникает и не исчезает, она лишь переходит из одного вида в другой в различных процессах. Первое начало термодинамики гласит: *внутренняя энергия E системы является однозначной функцией ее состояния и изменяется только под влиянием внешних воздействий.*

В термодинамике рассматриваются два типа внешних воздействий:

- связанные с изменением внешних параметров системы, т.е. система совершает работу A ;
- не связанные с изменением внешних параметров и обусловленные изменениями внутренних параметров или температуры, т.е. системе сообщается некоторое количество теплоты Q .

Для элементарного процесса уравнение первого начала термодинамики принимает вид

$$dE = \delta Q - \delta A. \quad (1.7)$$

Знак «минус» в формуле (1.7) означает, что над системой производится работа.

По первому началу термодинамики изменение внутренней энергии dE при элементарном процессе перехода системы из одного состояния в бесконечно близкое есть полный дифференциал. Следовательно, конечное ее изменение ($E_2 - E_1$) будет одним и тем же, независимо от пути перехода (a или b) системы из состояния 1 в состояние 2. Однако количество теплоты Q и работа A будут при этом разными. Это означает, что A и Q в отличие от внутренней энергии E не являются функциями состояния системы, а характеризуют процесс, испытываемый системой.

Действительно, нам известно, что состояние системы определяется внешними параметрами a_1, \dots, a_n и температурой T . В выражение элементарной работы дифференциал температуры не входит, т.е. коэффициент при dT равен нулю:

$$\delta A = \sum_{i=1}^n Y_i(a_1, \dots, a_n, T) da_i + 0dT. \quad (1.8)$$

Если бы δA было полным дифференциалом, то

$$\delta A = \sum_{i=1}^n \left(\left(\frac{\partial A}{\partial a_i} \right)_T da_i + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{a_i} dT \right).$$

У полного дифференциала вторые производные равны:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial a_i \partial T} = \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial a_i}.$$

Тогда из уравнения (1.8) получаем

$$\frac{\partial Y_i}{\partial T} = \frac{\partial 0}{\partial a_i} = 0.$$

Данное равенство означает независимость обобщенных сил Y_i от температуры T , а это противоречит нулевому началу термодинамики, согласно которому

$$Y_i = Y_i(a_1, \dots, a_n, T).$$

Следовательно, элементарная работа δA — не полный дифференциал.

Не является полным дифференциалом и δQ , определяющая количество переданной теплоты. Это непосредственно видно

из уравнения первого начала термодинамики, которое запишем в интегральном виде

$$E_2 - E_1 = Q - A.$$

Разность $E_2 - E_1$ зависит только от начального и конечного состояний системы, тогда как на работу A оказывает влияние еще и путь перехода. Поэтому количество теплоты

$$Q = E_2 - E_1 + A$$

также зависит от пути перехода, т.е. от способа, каким система приведена в рассматриваемое состояние. Это означает, что Q не является функцией состояния системы. Из первого начала термодинамики следует, что

$$A = E_1 - E_2 + Q,$$

т.е. работа может совершаться за счет или изменения внутренней энергии, или сообщения системе количества теплоты. Если процесс круговой (циклический) – начальное и конечное состояния совпадают, то

$$E_1 - E_2 = 0; \quad A = Q.$$

Следовательно, работа при круговом процессе может совершаться только за счет получения системой теплоты от внешних тел. По этой причине первое начало термодинамики часто формулируют так: невозможен вечный двигатель первого рода, т.е. такое периодически (циклически) действующее устройство, которое совершало бы работу, не получая энергию извне.

Подчеркнем, что уравнение первого начала термодинамики справедливо как для равновесных, так и для неравновесных процессов. С учетом выражения для работы

$$\delta A = \sum_{i=1}^n Y_i da_i$$

первое начало термодинамики для элементарного процесса принимает вид

$$\delta Q = dE + \sum_{i=1}^n Y_i da_i.$$

При равновесии состояние системы определяется внешними параметрами a_i и температурой T , поэтому

$$dE(a_1, \dots, a_n, T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} dT + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial a_i} \right)_{T, a_k, k \neq i} da_i;$$

$$Y_i = Y_i(a_1, \dots, a_n, T).$$

Тогда получаем уравнение первого начала термодинамики для равновесных процессов:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} dT + \sum_i \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a_i} \right)_{T, a_k, k \neq i} + Y_i(a_1, \dots, a_n, T) \right] da_i.$$

Обратим внимание: внутренняя энергия E по первому началу термодинамики является функцией состояния системы и как внутренний параметр зависит от внешних параметров и температуры, т.е. $E = E(a_1, \dots, a_n, T)$. Выражая температуру через E и a_1, \dots, a_n , получаем, что температура есть функция состояния системы: $T = T(a_1, \dots, a_n, E)$.

Рассмотрим некоторые следствия первого начала термодинамики.

Термические и калорическое уравнения состояния. Изучаемые в термодинамике свойства систем могут быть разделены на два класса: термические и калорические. Уравнение $E = E(a_1, \dots, a_n, T)$ называется уравнением энергии или калорическим уравнением состояния, так как с его помощью можно находить теплоемкости, которые ранее измерялись в калориях. Уравнения $Y_i = Y_i(a_1, \dots, a_n, T)$, где $i = 1, 2, \dots, n$, — термические уравнения состояния. Это название обусловлено тем, что такие уравнения применяются для вычисления температуры. Если уравнения состояния — калорическое и термические — известны, то с помощью начал термодинамики можно определить все термодинамические свойства системы. Вывести сами уравнения состояния, используя начала термодинамики нельзя. Они берутся из опыта или находятся методами статистической физики.

При изучении свойств равновесных систем в термодинамике рассматриваются прежде всего свойства физически однородных и изотропных систем, которые определяются двумя независимыми параметрами. Термическое уравнение такой системы $f(p, V, T) = 0$, калорическое — $E = E(V, T)$.

Для такой системы, как идеальный газ, термическим уравнением состояния является уравнение Клапейрона – Менделеева

$$pV = n_{\mu}RT = Nk_{\text{Б}}T; \quad (1.9)$$

$$n_{\mu} = M/\mu;$$

$$R = N_{\text{А}}k_{\text{Б}},$$

где n_{μ} – число молей газа; M – масса газа; μ – молекулярный вес; N – число молекул газа; $N_{\text{А}}$ – число Авогадро ($N_{\text{А}} = 6,02 \times 10^{23}$ моль⁻¹); $k_{\text{Б}}$ – постоянная Больцмана ($k_{\text{Б}} = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Для реальных газов эмпирически установлено достаточно много термических уравнений состояния. Наиболее простым и качественно правильно передающим поведение реальных газов даже при переходе их в жидкость является уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = n_{\nu}RT.$$

Это уравнение отличается от уравнения Клапейрона – Менделеева поправкой на объем b самих молекул и поправкой на их внутреннее давление a/V^2 , определяемое взаимным притяжением молекул газа. Константы a и b не зависят от T и p , но отличаются для разных газов.

Теплоемкость. К калорическим свойствам прежде всего относится теплоемкость. Теплоемкость системы определяется количеством теплоты, которое надо сообщить системе для изменения температуры на 1 К:

$$C \equiv \frac{\delta Q}{dT}.$$

Количество теплоты δQ зависит от характера протекания процесса, поэтому теплоемкость C зависит от условий, при которых определяется $\delta Q/dT$. Это означает, что теплоемкость не является функцией состояния системы. Придадим этим рассуждениям количественную основу. Запишем уравнение первого начала термодинамики:

$$\delta Q = dE + \delta A.$$

Рассмотрим физически однородную и изотропную систему. Тогда $E = E(V, T)$ и $\delta A = pdV$. Найдем дифференциал:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV.$$

В результате первое начало термодинамики принимает вид

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + pdV.$$

Отсюда

$$C \equiv \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{dV}{dT}.$$

Объем определяется температурой и давлением: $V = V(p, T)$. В зависимости от изменения давления p отношение dV/dT может принять любое значение. Поэтому теплоемкость C также может принимать любое значение от $-\infty$ до $+\infty$. В частности, для изотермического процесса ($T = \text{const}$) получаем $C = \pm\infty$, так как в этом случае $dT = 0$; для адиабатного — $\delta Q = 0$ и $C = 0$; для изохорного — $V = \text{const}$, $dV = 0$, тогда

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V.$$

Для изобарного процесса $p = \text{const}$, в итоге

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_p.$$

Наибольшее практическое значение имеют теплоемкости C_V и C_p . Для их разности получаем

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_p. \quad (1.10)$$

Идеальный газ. Рассмотрим приложения первого начала термодинамики к идеальным газам. Для идеального газа термическим уравнением состояния является уравнение Клапейрона – Менделеева

$$pV = n_{\text{м}} RT.$$

Калорическое уравнение состояния идеального газа можно установить исходя из опытов Гей-Люссака и Джоуля – Томсона.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава 1. ТЕРМОДИНАМИКА	5
1.1. Физическая термодинамика. Исходные понятия и положения	5
1.2. Внутренняя энергия системы. Работа и теплота	12
1.3. Первое начало термодинамики	17
1.4. Основные термодинамические процессы и их уравнения	24
1.5. Второе начало термодинамики	28
1.6. Энтропия и термодинамическая температура	32
1.7. Термодинамические потенциалы	49
1.8. Термодинамические потенциалы сложных систем и систем с переменным числом частиц	59
1.9. Равновесие системы во внешнем поле	65
1.10. Условие устойчивости физически однородной системы (термодинамические неравенства)	67
1.11. Гомогенные и гетерогенные системы. Фазы и компоненты	72
1.12. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса	83
1.13. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста	86
1.14. Критическая точка	91
1.15. Закон соответственных состояний	98
1.16. Образование новой фазы	101
1.17. Химическая термодинамика. Исходные понятия	109
1.18. Третье начало термодинамики	116
1.19. Условие химического равновесия	121
1.20. Закон действующих масс	122
1.21. Диссоциация. Термическая ионизация	130
1.22. Техническая термодинамика	135
Глава 2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА	164
2.1. Основные положения статистической физики	164
2.2. Средние значения и флуктуации	173
2.3. Статистический ансамбль. Теорема Лиувилля	178
2.4. Микроканонический ансамбль	182
2.5. Энтропия	185
2.6. Статистическая теория идеального газа на основе микроканонического ансамбля	193
	445

2.7. Каноническое распределение Гиббса	201
2.8. Свойства распределения Гиббса	207
2.9. Описание квантовых систем. Оператор плотности. Уравнение Неймана	209
2.10. Квантовое микроканоническое и каноническое рас- пределения	216
2.11. Классический предел квантовой статистики	220
2.12. Вычисление термодинамических потенциалов из рас- пределения Гиббса	224
2.13. Классический одноатомный газ	226
2.14. Распределение Максвелла – Больцмана	228
2.15. Статистическая теория неидеального газа	233
2.16. Статистическая теория слабых растворов	242
2.17. Большое каноническое распределение Гиббса	254
2.18. Квантовое большое каноническое распределение	261
2.19. Квантовый идеальный газ	267
2.20. Вырожденные квантовые идеальные газы	271
2.21. Невырожденный квантовый идеальный газ Больц- мана	278
2.22. Ферми- и бозе-газы электронных (бесструктурных) частиц	282
2.23. Сильно вырожденный электронный газ	288
2.24. Вырожденный бозе-газ при низких температурах	299
2.25. Статистическая теория равновесного излучения	303
2.26. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии	307
2.27. Осциллятор и ротатор в термостате	311
2.28. Теория теплоемкости двухатомных газов	317
2.29. Отрицательные температуры	323
2.30. Теорема Нернста, или Третье начало термодинамики	330
2.31. Статистическая теория кристалла в гармоническом приближении	332
2.32. Флуктуации	342
2.33. Квазитермодинамическая (полуфеноменологическая) теория флуктуаций	348
2.34. Броуновское движение. Уравнение Ланжевена	357

Глава 3. ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ 361

3.1. Уравнение Фоккера – Планка	362
3.2. Элементарная кинетическая теория газов	369
3.3. Уравнение Больцмана	378
3.4. Методы решения кинетического уравнения с помо- щью разложения по малому параметру	382
3.5. Метод Чепмена – Энскога и уравнения газодинамики	384

3.6. О релаксационных уравнениях в газах с внутренними степенями свободы	390
3.7. <i>H</i> -теорема Больцмана и энтропия	397
3.8. Процессы переноса в сильно разреженных газах	400
3.9. Кинетика испарения в пористых средах	409
ЗАДАЧИ	418
ЛИТЕРАТУРА	443