



для
высшей
школы

А.С. Мещеряков
С.А. Улыбин

**Термодинамика.
Феноменологическая
термомеханика**



для
высшей
школы

*А.С. Мещеряков
С.А. Улыбин*

Термодинамика. Феноменологическая термомеханика

*Рекомендовано Государственным комитетом
Российской Федерации по высшему образованию
в качестве учебного пособия для студентов
высших технических учебных заведений*



**МОСКВА
„ХИМИЯ”
1994**

Глава 8. Некоторые элементы химической термодинамики	
8.1. Первый закон термодинамики в приложении к химическим процес-сам	
8.2. Второй закон термодинамики в приложении к химическим процес-сам	
8.3. Третий закон термодинамики в приложении к химическим процес-сам	
8.4. Термодинамика растворов	
8.4.1. Основные понятия и определения	
8.4.2. Идеальные растворы	
8.4.3. Реальные растворы	
8.5. Диссоциация компонентов термодинамической системы	
Глава 9. Термодинамика сложных систем	
9.1. Общая характеристика сложных систем	
9.2. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах	
9.3. Фазовые равновесия в двухфазной системе	
9.4. Фазовое равновесие сложной многокомпонентной системы	
Глава 10. Элементы термодинамики твердого тела	
10.1. Состояния твердого тела	
10.2. Термодинамика упругого деформирования твердого тела (одно-мерная система координат)	
10.3. Термодинамика остаточного (пластического) деформирования твердого тела	
10.4. Изменение калорических свойств упругодеформированного твер-дого тела	
Список рекомендуемой литературы	

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМОМЕХАНИКА. . .

Введение

ЧАСТЬ I. НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ТЕОРИИ ТЕПЛОТЫ

Глава 1. Исходные положения феноменологической термомеханики . .

- 1.1. О мерах движения
- 1.2. Постановка задачи
- 1.3. Температура и энтропия как сопряженные параметры теплового взаимодействия
- 1.4. Самопроизвольные процессы Карно и Клаузиуса
- 1.5. Тепло диссипации и релаксации
- 1.6. Электрический и магнитный прототипы

Глава 2. Тепловая энергия атомного вещества на линии идеального газа

- 2.1. Тепловая энергия разреженного газа
- 2.2. Обобщенные сила и координата тепловой энергии разреженного атомного газа
- 2.3. Качественные признаки сопряженных тепловых параметров

2.4. Связь сопряженных параметров с импульсом атомов	161
2.5. Различие свойств идеального газа и реального вещества на линии идеального газа	166
2.6. Тепловая энергия на линии идеального газа	169
Глава 3. Репульсивная энергия атомного вещества на линии идеального газа	171
3.1. Столкновения атомов и тепло диссипации	171
3.2. Энергия отталкивания и репульсивная энергия	175
Глава 4. Термомеханическое тождество для идеальной тепло-репульсивной системы	183
4.1. Полевая форма закона сохранения энергии	183
4.2. Термомеханическое тождество и первое начало термодинамики	185
4.3. Энтропия идеальной тепло-репульсивной системы	189
4.4. Полевые перекрестные соотношения	193
4.5. Перенос и генерация тепла	195
4.6. Отсутствие энтропии как простой физической величины	200
4.7. Деградация идеальной тепло-репульсивной макросистемы и второе начало термодинамики	201
4.8. К статистическому обоснованию энтропии	206
Глава 5. Тепловая и репульсивная энергии атомного вещества	210
5.1. Тепловая энергия	210
5.2. Термическое уравнение состояния	212
5.3. Полевое выражение тепловой энергии	214
5.4. Полевое выражение репульсивной энергии	217
5.5. Термомеханическое тождество для тепло-репульсивной системы	219
5.6. Энтропия тепло-репульсивной системы	221
5.7. Квазиплоемкостное представление тепла диссипации	223
5.8. Свободная репульсивная энергия	227
5.9. Репульсивная энергия и третье начало термодинамики	230
ЧАСТЬ II. НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ТЕОРИИ САМООРГАНИЗАЦИИ.	232
Глава 6. Потенциальная энергия взаимного притяжения атомов в веществе на линии идеального газа	232
6.1. Аттрактивная составляющая внутренней энергии атомного вещества	232
6.2. Аттрактивная энергия и первое начало термодинамики	238
6.3. Сопряженные обобщенные сила и координата энергии тяготения атомов в континууме	240
6.4. Сопряженные обобщенные сила и координата энергии притяжения атомов на линии идеального газа	244
Глава 7. Аттрактивная энергия и второе начало термодинамики	251
7.1. Энтропия идеальной тепло-репульсивно-аттрактивной макросистемы	251
7.2. Стрикательная энтропия Шредингера, неэнтропия Бриллюэна и антиэнтропия Кобозева	254
7.3. Энтропия информации Шеннона и эктропия Ауэрбаха	257

7.4. Позэнтропия и аттрактивная негэнтропия	258
7.5. Второе начало термодинамики и парадокс Максвелла	262
7.6. Термомеханическая интерпретация парадокса Максвелла	265
7.7. Отрицательное трение и закон Дарвина	272
7.8. Зависимость энтропии идеальной тепло-репульсивно-аттрактивной макросистемы от массы	275
Глава 8. Потенциальная энергия взаимного притяжения атомов в веществе при любых параметрах состояния	277
8.1. Энергия притяжения атомов	277
8.2. Аттрактивная энергия вещества	281
8.3. Коэффициент сжимаемости однородной сплошной среды в крити- ческой точке	283
8.4. Поправка на собственный объем атомов вещества	285
8.5. Температура Бойля	288
8.6. Энтропия тепло-репульсивно-аттрактивной макросистемы	291
8.7. Аттрактивная энергия и третье начало термодинамики	293
Глава 9. Энергия собственного вращения атомов в веществе	295
9.1. О мерах вращательного движения атомов	295
9.2. Энергия собственного вращения атомов на линии идеального газа	299
9.3. Плотность атомного вещества на линии идеального газа	302
9.4. Спиновая энергия при любых параметрах состояния атомного ве- щества	305
9.5. Спиновая негэнтропия	306
9.6. Связь спиновой негэнтропии с информационной энтропией	312
9.7. Спиновая макросистема при любых параметрах состояния	316
Глава 10. Колебательная энергия упругих волн	316
10.1. Колебания атомов и тепловые явления	316
10.2. Энергия изотермических упругих волн	319
10.3. Уравнение энергетического состояния атомного вещества	322
10.4. Соответствие закону Дюлонга и Пти	325
10.5. Соответствие третьему началу термодинамики	326
10.6. Энтропия при абсолютном нуле температуры	328
10.7. Энтропия в макросистеме с упругими колебаниями	330
Глава 11. Поверхностная энергия	332
11.1. Балансовое энергетическое уравнение	332
11.2. Энергия фононного газа	334
11.3. Фононная негэнтропия	340
Список рекомендуемой литературы	346

ПРЕДИСЛОВИЕ

В данном учебном пособии впервые предпринята попытка расположить рядом феноменологическую термодинамику и феноменологическую термомеханику. Такое соединение дисциплин, имеющих много общего, вызвано следующим.

Хорошо известно, что термодинамика (здесь и далее под термодинамикой имеется в виду феноменологическая термодинамика равновесных процессов) относится к числу учебных дисциплин, трудно усваиваемых студентами, в частности, из-за наличия в ней понятия энтропии. Особенно это выявляется в тех случаях, когда вслед за термодинамикой читается курс теплопередачи. У студентов нередко создается впечатление, что логически единое учение о теплоте как бы искусственно подразделяется на две самостоятельные части — термодинамику и теплопередачу. В первой части курса понятие энтропии является центральным; именно на ее изменениях в различных тепловых процессах построен весь аналитический аппарат термодинамики.

В читаемом же вслед за термодинамикой курсе теплопередачи, напротив, понятие энтропии не только не используется, но и часто даже не упоминается. Возникает странная ситуация, которую студентам обычно никак не поясняют: почему энтропия, которой так много внимания уделялось в термодинамике, вдруг исчезла? В силу каких причин это произошло? И почему в теплопередаче без энтропии — фундаментального понятия термодинамики, удастся описывать столь многочисленные и разнообразные тепловые процессы?

Ответы на эти, а также и на другие вопросы, содержатся в феноменологической термомеханике. Их суть сводится к следующему. Феноменологическая термодинамика равновесных процессов изначально и в основном базируется лишь на двух механических законах сохранения — массы и энергии. Согласно закону сохранения массы принимается, что количество вещества в изолированной макросистеме остается постоянным при любых, протекающих в ней процессах; закон сохранения энергии трактуется как первое начало термодинамики. Все же другие классические науки, например механика, молекулярная физика, гидродинамика, газодинамика, электродинамика и т. д., в том числе и теплопередача, базируются не на двух, а на всех четырех механических законах сохранения — массы, энергии, им-

пульса и момента импульса. Таким образом, два из четырех механических законов сохранения, а именно, законы сохранения импульса и момента импульса, в феноменологической термодинамике равновесных процессов в явном виде не привлекаются. В то же время их использование компенсирует необходимость введения понятия энтропии.

Тем самым, одна из принципиальных особенностей, отличающих феноменологическую термомеханику от феноменологической термодинамики состоит в следующем: в термодинамике, опираясь на ее постулаты, располагают лишь одним инвариантом движения – внутренней энергией, которая в соответствии с первым началом термодинамики при любых параметрах изолированной макросистемы остается неизменной; в феноменологической термомеханике для изолированной макросистемы неизменными остаются три меры движения – энергия, импульс и момент импульса. А это обстоятельство в ряде случаев позволяет осуществить значительно более детальный анализ свойств макросистемы, чем в термодинамике, что и сделано применительно к модельной макросистеме взаимодействующих упругих шаров.

Вообще говоря, отношение к термодинамике всегда было и остается двояким: от безоговорочного принятия всех ее положений и выводов без исключения до критического. Конечно, термодинамика – незаменимое средство анализа и описания многочисленных тепловых явлений, протекающих в самых разнообразных условиях. Ее выводы в рамках использованных в ней законов сохранения массы и энергии безусловно обладают феноменологической строгостью. Ее аналитический аппарат несомненно совершенен. Но все это вовсе не означает, что при дополнительном привлечении еще двух механических законов сохранения – импульса и момента импульса, ничто в этих положениях и выводах не изменится, а вернее говоря, не уточнится.

В самом деле, выдающиеся успехи термодинамики в описании тепловых явлений как-то отодвинули на задний план два очень важных, но негативных обстоятельства. Первым из них является тот антагонизм, который она привнесла с собой в науку – принципиальную несовместимость ее выводов и выводов классической механики. И это при том, что Клаузиус интерпретировал термодинамику именно как механическую теорию теплоты. Второе негативное обстоятельство состоит в том, что из поля зрения термодинамики совершенно выпали многочисленные и весьма своеобразные естественные процессы самоорганизации вещества, хотя их наличие в природе никем не оспаривается. Более того, именно благодаря им существует живая природа и

сам человек. Таким образом, оперируя принципом Клаузиуса о самопроизвольном возрастании энтропии в изолированной макросистеме как единственным, в термодинамике априори игнорируется существование противоположного ему принципа Дарвина о самопроизвольном уменьшении энтропии в процессах эволюции биологических систем. В этом критики термодинамики усматривают ее некую односторонность, что невольно порождает сомнение во всеобщности и абсолютной верности ее некоторых выводов.

На отмеченные негативные обстоятельства указывалось неоднократно, но избавиться от них пока не удавалось. В феноменологической термомеханике это сделано; термомеханическая модель квазиравновесной диссипативной макросистемы оказалась детерминированной, а ее «энтропия», как и механической консервативной системы, равна нулю.

В частности, по этой причине феноменологическая термомеханика не является ни частью термодинамики в ее общепринятом понимании, ни ее альтернативой, ибо в их основе лежат различные физические представления и различные методы аналитического описания макросистемы. Как следствие, и конкретные результаты, достигаемые в каждой из них, также не повторяются. Образно говоря, путем дополнительного привлечения законов сохранения импульса и момента импульса термодинамика для модельной макросистемы взаимодействующих упругих шаров как бы «достроена» до уровня термомеханики. При этом в ней снимаются все антагонистические противоречия, существующие между классической механикой и феноменологической термодинамикой, а ее результаты распространяются не только на тепловые процессы, но и на явления самоорганизации вещества.

В настоящем учебном пособии не ставилась задача единого методического объединения термодинамики и феноменологической термомеханики, поскольку методика преподавания термодинамики уже хорошо отработана, в то время как для термомеханики она только формируется. Именно поэтому книга имеет как бы два независимых раздела. Первый раздел «Термодинамика» написан А. С. Мещеряковым, второй раздел «Феноменологическая термомеханика» — С. А. Улыбиным.

На нынешнем, первоначальном этапе развития феноменологической термомеханики изложение ее содержания в контексте с термодинамикой возможно лишь единственным образом — в форме взаимного сопоставления их положений и выводов. При этом, естественно, неизбежны некоторые критические замечания в адрес термодинамики, что обычно не делается в лекционных курсах, но что совершенно необходимо здесь для обоснования

причин разработки феноменологической термомеханики и целей включения ее в учебный процесс. Однако при этом всюду подчеркивается, что появление феноменологической термомеханики ни в коей мере не снижает исключительного значения термодинамики в ее обобщающем научном и прикладном плане; в рамках своих феноменологических представлений ее фундаментальность неоспорима.

Авторы искренне признательны коллективу кафедры «Теоретические основы теплотехники» МАИ (зав. кафедрой докт. техн. наук Дрейцер Г. А.) и заведующему кафедрой «Теоретические основы теплотехники» МГТУ им Н. Э. Баумана докт. техн. наук проф. В. И. Крутову за труд по рецензированию, ценные советы и замечания; руководству и коллективам Московской государственной Академии химического машиностроения и Пензенского Государственного технического университета за поддержку в подготовке к публикации этой книги.

Улыбин С. А. благодарит также свою жену Т. И. Савину за моральную поддержку и долготерпение в лишениях, связанных с затратой автором сил, времени и средств, которые так необходимы семье.

Книга несомненно не свободна от недостатков, поэтому авторы заранее благодарны всем читателям, которые пришлют свои замечания.

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика изучает общие законы превращения различных видов энергии в макросистемах (феноменологическая, классическая), химических процессах (химическая), технологических процессах и машинах (техническая термодинамика) и является теоретической базой теплотехники.

В термодинамике для описания всех перечисленных процессов используются несколько обобщенных понятий, таких как энергия, энтропия, энтальпия, термодинамический потенциал и другие, базирующихся на трех законах (началах) термодинамики.

«Начала термодинамики занимают совершенно особое место среди всех законов природы, ... нет такого процесса в природе, к которому этих начал нельзя было бы применять» (Нернст).

Первое начало термодинамики формулирует закон сохранения и превращения энергии, позволяющий установить точные количественные соотношения между различными видами энергии. *Второе начало* термодинамики дает ответ на вопрос о направлении протекания любого процесса и его эффективности. *Третье начало* устанавливает закономерность в поведении реальных веществ при температурах близких к абсолютному нулю ($T = 0$) и дает возможность определить численное значение такой термодинамической функции тела, как энтропия, при абсолютном нуле в состоянии равновесия. Этот закон термодинамики известен под названием *тепловой теоремы Нернста*.

Кроме перечисленных законов (начал), термодинамика располагает еще и *нулевым началом*, или законом теплового равновесия. На основании закона теплового равновесия дается обоснование о существовании температуры как характеристики теплового равновесия системы, так как она определяет направление перехода теплоты от одного тела к другому (или группы тел).

По мнению профессора Йельского университета (США) Дж. Фена, «... Каждый широкообразованный человек должен иметь некоторое понятие о законах термодинамики... Любой человек, даже не имеющий никакой или почти никакой подготовки в об-

ласти математики и естественных наук, может затратить сравнительно немного усилий, понять эти законы».

«Это единственная теория общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута» (Эйнштейн).

Феноменологические термодинамические методы позволяют решать различные задачи общего характера, например, изучить изменение термодинамического состояния рабочего тела в нормальном состоянии или при движении его потока, определить энергоэнтропийный баланс системы и др.

Развитие физики и химии вызвало разделение термодинамики на ряд специальных (техническую, физическую, химическую и др.) дисциплин.

В *технической термодинамике* законы термодинамики применяются для описания процессов взаимопревращения теплоты и работы в различных тепловых или холодильных машинах. *Физическая термодинамика* изучает свойства тел в различных агрегатных состояниях (жидком, твердом, газообразном и плазменном), что дает возможность целенаправленно использовать вещества в различных процессах. Классики отмечают, что «... не существует... ни одной области физики, к которой термодинамика не имела бы отношения» (Лауэ); «... второе начало царствует более чем над половиной физики» (Лоренц).

Химическая термодинамика, или термодинамика химических процессов, изучает взаимоотношения между химической и тепловой энергией. Законы химической термодинамики позволяют изучать химические реакции и фазовые превращения при разных способах получения и обработки сплавов, например в металлургии, гальванике, при термической обработке. В связи с этим выделены такие разделы, как «Термодинамика растворов», «Термодинамика твердого тела» и др.

На основе теоретических положений технической термодинамики и экспериментальных данных решены важные технические задачи: усовершенствованы циклы тепловых машин, исследованы свойства рабочих тел в отдельности и в смеси газов в различном диапазоне температур и давлений и др., создана теория действия тепловых двигателей, холодильных установок, компрессоров и других установок, а также указаны пути повышения эффективности их, сконструированы соответствующие двигатели, машины и установки с высоким к. п. д.

Актуальность термодинамики и ее методов особенно велика в настоящее время, когда идет истощение природных (энергетических) ресурсов, которое можно компенсировать «концентрацией бросовой энергии» окружающей среды. Она занимается поиском энергетических ресурсов, которые позволили бы при

наращивании мощности энергетики в целом сохранить окружающую нас среду (природу) и энергетический баланс планеты. Здесь перед термодинамикой стоят задачи разработки экологически чистых видов топлива и различных перспективных технологических процессов; использования вторичных энергоресурсов, т. е. утилизация бросовой теплоты и др.

В перспективе из экологически чистых источников энергии должны внедряться водород и электрохимические аккумуляторы.

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И ПРЕДМЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика — наука о законах преобразования разных форм энергии. Основной задачей (*предметом*) термодинамики является изучение процессов превращения одного вида энергии в другой (например, теплоты в работу или наоборот) и условий, при которых эти процессы совершаются наиболее эффективно.

Классическая (феноменологическая) термодинамика исходит из ряда основных положений, базирующихся на объективных законах природы, сформулированных в виде трех законов, и не использует при этом никаких представлений о молекулярном строении вещества (в отличие от статистической термодинамики).

Первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения и превращения энергии и выражает количественную сторону процесса взаимопревращения энергии, второй закон термодинамики устанавливает качественную сторону (направленность) этого процесса, вводя понятие энтропии.

Третий закон термодинамики описывает поведение систем вблизи абсолютного нуля и имеет более узкое значение в классической термодинамике.

Химическая термодинамика — приложение классической термодинамики к химическим процессам. В узком смысле под химической термодинамикой часто понимают учение о *химическом равновесии*, позволяющее предсказывать направление протекания реакции, ее выход, равновесный состав. Учение о химическом равновесии неразрывно связано с другими разделами химической термодинамики: *термохимией*, *термодинамикой растворов*, *теорией фазового равновесия* и др.

Статистическая термодинамика – раздел статистической физики, устанавливающий статистический смысл термодинамических законов и свойств частиц (тел), составляющих систему и определяющийся вероятностными законами распределения последних. В статистической термодинамике свойства тел макросистемы определяются, исходя из строения вещества. Так, идеальный газ рассматривается как совокупность отдельных невзаимодействующих частиц, а твердое тело – как идеальная кристаллическая решетка.

Очень плодотворна для практики так называемая *техническая термодинамика*, которая дает теоретическое обоснование созданию и эксплуатации различных тепловых машин и аппаратов, в том числе ДВС, реактивных двигателей, газовых турбин, холодильных установок, компрессоров и др.

Использование термодинамики играет важную роль также в металлургии, литейном производстве, машиностроении и других отраслях народного хозяйства, где используют теплосиловые установки (домны, электродуговые, индукционные, муфельные, СВЧ-печи и др.), в которых происходит теплогенерация за счет сгорания топлива или перехода электрической и других форм энергии в тепловую.

Термодинамика, как никакая другая наука, затрагивает проблему экономии, рационального использования топливно-энергетических ресурсов и соответственно охраны окружающей среды.

Термодинамические методы на основе рассмотрения макроскопических систем, состоящих из достаточно большого числа частиц, позволяют описывать процессы взаимопревращения энергии с помощью *термодинамических параметров состояния* (давления, температуры, объема, плотности и др.).

1.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Для изучения основ термодинамики следует ввести следующие определения.

Часть материи, выделенная для исследования, называется *системой*, остальная – *окружающая (внешняя) среда*.

Термодинамическая система – это совокупность тел, которые могут обмениваться между собой и окружающей средой энергией и веществом. Различают *изолированную* (замкнутую), *закрытую*, *открытую* и *адиабатную* системы.

Изолированная система не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом (например, химические, электрохимические, металлургические и другие процессы).

Закрытая система не обменивается веществом с внешней средой (например, сжатие и расширение постоянного объема газа в цилиндре).

Открытая система обменивается и веществом, и энергией. К ним относятся все живые организмы и системы с непрерывно протекающими процессами.

В *адиабатной* (закрытой и открытой) системе отсутствует обмен энергией с окружающей средой (например, процессы сгорания топлива в ДВС).

Для обмена энергией между термодинамическими системами или внутри систем необходимо какое-либо *упругое тело*, называемое *рабочим телом*. *Рабочее тело* — это газ, воздух, продукты сгорания топлива, водяной пар, фотонный газ, смеси газов.

Состояние любой термодинамической системы характеризуется *термодинамическими параметрами*. К ним относятся физические величины, значения которых однозначно определяются состоянием системы: температура (T , К), давление (p , Па), удельный объем (v , м³/кг), плотность (ρ , кг/м³), внутренняя энергия (U , кДж/кг), энтропия [S , кДж/(кг · К)] и др.

Состояние термодинамической системы, не изменяющееся во времени и не сопровождающееся переносом через систему вещества или энергии, называется *термодинамическим равновесием*. Параметры состояния при термодинамическом равновесии можно считать постоянными. Изолированная система со временем всегда приходит к равновесию и не может самопроизвольно из него выйти.

Рассмотрим подробно основные термодинамические параметры.

Температура — один из параметров состояния, характеризующих тепловое состояние системы. Температура всех частей системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, одинакова. Определяется (с молекулярно-кинетических позиций) интенсивностью движения атомов, молекул и других частиц системы:

$$E = mv^2/2 = 3/2 kT,$$

где E — средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул; m , v — масса и скорость молекул; k — константа Больцмана.

Иначе говоря, температура является мерой нагретости тела и определяет направление передачи тепла.

В Международной системе единиц СИ термодинамическую (абсолютную) температуру обозначают символом T и выражают в кельвинах (К). Она может быть выражена и в градусах Цельсия — °С и обозначена символом t : $t = T - T_0$, где $T_0 = 273,15$ К (273,15 К — тройная точка воды).

В различных технологических процессах термодинамические системы (твердые, жидкие, газообразные) могут находиться в разных фазовых состояниях (плавление, кипение, конденсация, перегрев, переохлаждение, кристаллизация и др.). Поэтому на практике ввели следующие температуры. *Температура плавления* ($T_{пл}$) — температура равновесного фазового перехода вещества из твердого состояния в жидкое при постоянном давлении ($p = \text{const}$). Для каждого вещества при постоянном давлении $T_{пл} = \text{const}$.

Температура кипения (испарения) ($T_{кип}$) — температура равновесного перехода жидкой фазы в пар при постоянном внешнем давлении. При $p = \text{const}$ в системе $T_{кип} = \text{const}$.

Температура кристаллизации ($T_{кр}$) — температура фазового перехода вещества из жидкого состояния в твердое. Для фазового равновесия $T_{кр} = T_{пл}$ и называется равновесной.

Температура переохлаждения (T_n) — температура жидкой фазы, значение которой ниже равновесной температуры кристаллизации. Для максимальной скорости кристаллизации вещества

$$T_n = T_{пл} - L_{кр}/c_{ж},$$

где $L_{кр}$ — теплота кристаллизации; $c_{ж}$ — средняя теплоемкость расплава.

Температура критическая ($T_{крит}$) — температура, при которой исчезает граница между жидкой фазой и насыщенным паром.

Давление. Давлением p называется физическая величина, характеризующаяся отношением силы dF к единице площади dS поверхности тела, действующей по нормали к данной поверхности,

$$p = dF/dS.$$

В СИ за единицу давления принята сила в 1 Н, отнесенная к поверхности с площадью в 1 м², называемая паскалем (Па), т. е. 1 Па = Н/м². Кроме того, используются и другие единицы давления, например

$$1 \text{ кгс/м}^2 = 9,80665 \text{ Па} \approx 10 \text{ Па}, \quad 1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па} \approx 0,1 \text{ МПа}, \\ 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}, \quad 1 \text{ мм рт. ст.} \approx 133 \text{ Па}, \quad 1 \text{ мм вод. ст.} \approx 10 \text{ Па}.$$

Также используются кратные и дольные единицы от паскаля — от 1 гигапаскаля (1 ГПа = 10⁹ Па) до пикопаскаля (1 пПа = 10⁻¹² Па): мегапаскаль (1 МПа = 10⁶ Па), килопаскаль (1 кПа = 10³ Па), миллипаскаль (1 мПа = 10⁻³ Па) и др.

Для измерения давления используют — барометры, манометры, вакуумметры.

Сумма атмосферного (барометрического) и избыточного (манометрического) давлений называется абсолютным:

$$P_{\text{абс}} = P_{\text{атм}} \pm P_{\text{изб}}$$

Знак «минус» означает, что давление в рабочем пространстве ниже атмосферного, т. е. наблюдается разрежение (вакуум). Отметим, что термодинамическим параметром является именно абсолютное давление $P_{\text{абс}}$.

Удельный объем и плотность. Удельный объем v вещества — это объем единицы массы этого вещества.

В СИ за единицу массы m вещества принят 1 кг, тогда удельный объем будет измеряться в $\text{м}^3/\text{кг}$, т. е. $v = V/m$.

Если объем отнести к единице количества вещества в СИ — молю, $\text{м}^3/\text{моль}$, то его называют *мольным (молярным) объемом* v_{μ} .

Величина, обратная удельному объему вещества, называется плотностью данного вещества, т. е.

$$\rho = m/V \text{ кг/м}^3,$$

тогда

$$v = 1/\rho, \text{ а } \rho = 1/v \text{ и } \rho v = 1,0.$$

Термодинамическими параметрами характеризуется и состояние рабочего тела, которое описывается одним из *уравнений состояния* типа

$$f_1(p, T, V) = 0; \quad p = f_2(T, V); \quad V = f_3(T, p); \quad T = f_4(p, V).$$

В частности, для термомеханических систем в термодинамике используют уравнение состояния идеальных газов (уравнение Клапейрона):

$$pV = mRT \tag{1.1}$$

и уравнение состояния реальных газов (уравнение Ван-дер-Ваальса)

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT, \tag{1.2}$$

где a и b — эмпирические постоянные, зависящие от свойств рабочего тела; m — масса; $R = 8314,3/\mu$ — удельная газовая постоянная, выведенная из уравнения состояния идеального газа Клапейрона — Менделеева (μ — молекулярная масса вещества):

$$p v_{\mu} = \mu RT,$$

откуда

$$\mu R = p v_{\mu} / T = 10^5 \cdot 22,4 / 273 = 8314,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

где $v_{\mu} = 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ — молярный объем при нормальных физических условиях, выведенный на основе закона Авогадро ($\mu v_0 = \text{const}$); μR — универсальная газовая постоянная.

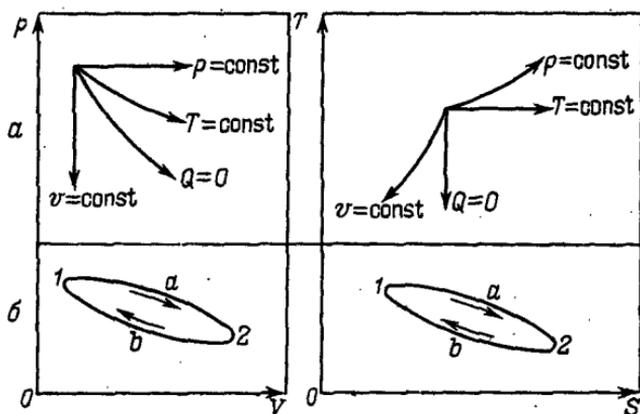


Рис. 1.1. Основные термодинамические процессы (а) и термодинамические циклы (б) в p - V - и T - S -координатах

Уравнение (1.1) можно получить и путем обобщения известных из физики законов идеального газа Бойля-Мариотта ($pV = \text{const}$, $p_1/p_2 = V_2/V_1$ при $T = \text{const}$), Гей-Люссака ($V_1/V_2 = T_1/T_2$ при $p = \text{const}$), Шарля ($p_1/p_2 = T_1/T_2$ при $V = \text{const}$).

Всякое изменение состояния рабочего тела или системы, связанное с изменением какого-либо параметра состояния и сопровождающееся теплообменом или работой, называется *термодинамическим процессом*.

Путь процесса представляет собой непрерывную последовательность состояний, через которые проходит рабочее тело или система в рассматриваемом термодинамическом процессе (рис. 1.1, а).

Процессы называются *равновесными* (реально *квазиравновесными*), если в каждый момент времени во всех точках системы одноименные параметры имеют одинаковые значения.

Термодинамический процесс может протекать как в *прямом* (рис. 1.2, а), так и в *обратном* направлениях (рис. 1.2, б).

Если в результате совершения какого-либо процесса в прямом и обратном направлениях термодинамическая система возвращается в исходное состояние, то такой процесс носит название *обратимого*. Это значит, что если в прямом процессе к термодинамической системе подвести какое-то количество тепла, то в обратном процессе должно от системы отвестись столько же тепла, т. е. если в прямом процессе система расширяется, то в обратном сжимается и наоборот.

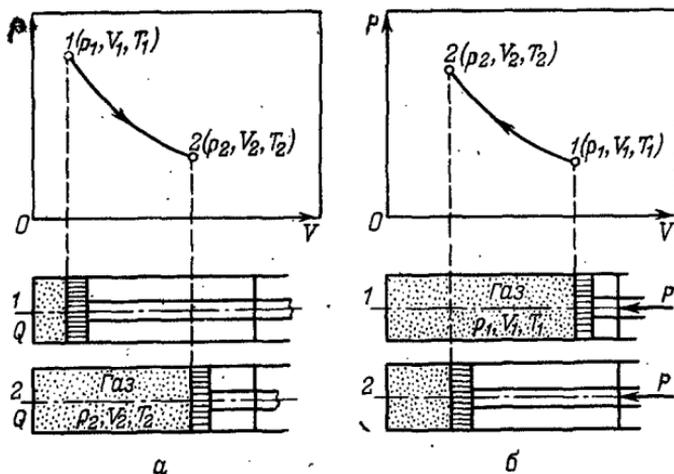
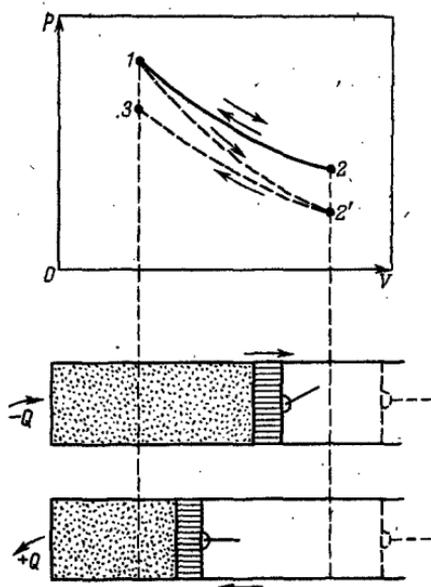


Рис. 1.2. Прямое (а) и обратное (б) протекание процесса:
1 – начальное состояние; 2 – конечное состояние

Если же в результате совершения какого-либо процесса в прямом и обратном направлениях термодинамическая система не возвращается в исходное состояние, то такой процесс носит название *необратимого* (рис. 1.3).



Условиями обратимости являются медленное протекание процесса и отсутствие трения. В силу этого все реальные процессы неравновесны и необратимы. Рис. 1.3 иллюстрирует необратимость реальных процессов: в цилиндре двигателя внутреннего сгорания давление и температура газа в зоне близ поршня будут ниже при расширении, чем при сжатии, но при работе сжатия, равной работе расширения,

Рис. 1.3. Необратимость реальных процессов:
1-2-1 – обратимый процесс; 1-2' – прямой процесс необратимый; 2'-3 – обратный необратимый процесс

вернуть газ в первоначальное состояние все же нельзя из-за потерь энергии на трение.

Термодинамический процесс, в котором конечное и начальное состояния рабочего тела совпадают, называется *термодинамическим циклом* с обязательно присутствующими в нем источником тепла, рабочим телом и окружающей средой (см. рис. 1.1, б).

ГЛАВА 2

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

2.1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Сущность первого закона термодинамики вытекает из закона сохранения и превращения энергии: энергия не возникает из ничего и не исчезает, а переходит из одного вида в другой.

Однако следует учитывать, что закон сохранения и превращения энергии лишь констатирует наличие процессов превращения конкретных видов энергии и ее сохранение, но не указывает возможности осуществления, последовательности и направления этих процессов. Он устанавливает количественные соотношения между отдельными видами энергии: *теплотой, работой, внутренней энергией* и гласит: теплота Q , сообщаемая системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU и совершение системой работы L против внешних сил:

$$Q = \Delta U + L. \quad (2.1)$$

Теплота Q и работа L являются эквивалентными видами энергии (тепловой, электрической, механической, магнитной, химической и др.). Однако различие способов передачи энергии — направленной (работа) или хаотической (теплота) делает их отличными друг от друга. Каждой форме передачи энергии соответствует свой потенциал. В то же время преобразование энергии в процессе не может происходить без изменения энергии самого рабочего тела. Учитывая эти особенности, можно сказать, что энергия, воспринимаясь в форме теплоты, может сразу же отдаваться в форме механической работы, т. е. теплота превращается в работу. При участии в термодинамическом процессе рабочего тела можно провести и обратный процесс — превращение работы в теплоту. Следовательно, механическая

работа и теплота в силу их взаимопревращения эквивалентны и между ними существует соотношение $0,427 \text{ кгс} \cdot \text{м} = 4,1868 \text{ Дж}$.

Количество работы и теплоты в международной системе единиц СИ выражается в джоулях или кратных и дольных величинах. Для изолированной системы энергия постоянна, т. е.

$$Q + \Delta U + L = \text{const.} \quad (2.2)$$

В химической термодинамике I закон приобретает вид

$$-\Delta H = \Delta U + \Delta L. \quad (2.3)$$

Из сопоставления (2.1) и (2.3) ясно, что $Q = -\Delta H$, т. е. тепловой эффект реакции Q и ΔH (изменение энтальпии системы) противоположны по знаку.

При описании химических процессов существуют различные записи реакции, например реакции окисления металла М:



В первом случае указывается на выделение теплоты, во втором — на уменьшение энтальпии.

Рассмотрим подробнее составляющие уравнения (2.1).

Теплота (Q). Переданная энергия от тел с высокой температурой к телам с низкой температурой путем соприкосновения или радиации называется *теплотой*, а количество переданной энергии — *количеством тепла* (теплоты) Q :

$$Q = cm\Delta T,$$

где m — масса рабочего тела, кг; c — теплоемкость рабочего тела; ΔT — изменение температуры рабочего тела в процессе.

Теплоемкость (с). Теплоемкость рабочего тела определяет способность его воспринимать или отдавать тепло — количество тепла, необходимое для изменения температуры вещества на один градус.

Теплоемкость обычно относят к единице количества вещества (моль) или единице массы (кг), или объема (м^3) и соответственно получают молярную c_μ , массовую c или объемную c' удельные теплоемкости. Между разными видами удельных теплоемкостей существует взаимосвязь:

$$c' = c/v; \quad c = c' / \rho = c' v = c_\mu / \mu; \quad c' = c_\mu / 22,4.$$

В зависимости от подвода теплоты в процессе теплоемкость различают *изобарную* c_p (теплоемкость при постоянном давлении) и *изохорную* c_v (теплоемкость при постоянном объеме).

По закону Майера между ними существует взаимосвязь:

$$c_{\mu,p} - c_{\mu,v} = \mu R = 8,314 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)} \text{ или } c_p - c_v = R. \quad (2.4)$$

При теплообменных процессах приходится учитывать зависимость теплоемкости либо от температуры, либо от атомности рабочего тела. При этом различают *истинную*, соответствующую бесконечно малому интервалу температур, и *среднюю* (c_m) теплоемкость, соответствующую конечному интервалу изменения температур.

Изменение теплоемкости от температуры может быть выражено прямолинейной или криволинейной зависимостью:

$$c_m = a + bt + dt^2 + \dots,$$

$$c_m \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{c \Big|_0^{t_2} - c \Big|_0^{t_1}}{t_2 - t_1}. \quad (2.5)$$

Зависимость теплоемкости от атомности рабочего тела может быть выражена как

$$c_p = c_{\mu,p} / \mu \text{ или } c_v = c_{\mu,v} / \mu.$$

В табл. 2.1 представлена зависимость теплоемкостей идеальных газов от их атомности.

Атомность газов характеризуется показателем адиабаты $k = c_p / c_v$. С учетом (2.4) можно выразить значения теплоемкостей через показатель адиабаты

$$c_p = kR / (k - 1) \text{ и } c_v = R / (k - 1).$$

Работа (L). Работа представляет собой произведение деформационного потенциала на величину изменения объема при переходе рабочего тела из одного состояния в другое. Из рис.

2.1 видно, что $L = \int_1^2 p dV$, а именно:

для изобарного ($p = \text{const}$) процесса

$$L = p(V_2 - V_1); \quad (2.6)$$

Таблица 2.1. Молярные теплоемкости идеальных газов

Атомность газов	$c_{\mu,p}$ кДж/(кмоль · К)	$c_{\mu,v}$ кДж/(кмоль · К)	$k = c_p / c_v$
Одноатомные	20,75	12,45	1,67
Двухатомные	29,05	20,75	1,41
Трек- и многоатомные	37,7	29,3	1,29

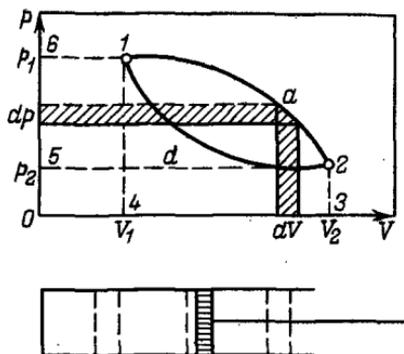


Рис. 2.1. К определению работы

для изотермического ($T = \text{const}$) процесса

$$L = \int_1^2 p dV = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.6a)$$

В реальных условиях часто учитывают механическую работу (на рис. 2.1 это площадь 1-2-5-6-1):

$$L_m = - \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{p_1}^{p_2} V dp. \quad (2.6b)$$

Для движущегося рабочего тела (со скоростью $w > 100$ м/с)

$$L_m = - \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{w_1}^{w_2} d(w^2/2). \quad (2.6b)$$

Внутренняя энергия (U). Внутренняя энергия рабочего тела зависит от температуры и характеризует запас энергии в рабочем теле, обусловленный тепловым движением молекул. Так как при тепловом движении молекулы газа совершают прямолинейно-поступательные, вращательные и внутримолекулярные движения, внутренняя энергия складывается из кинетической энергии поступательного и вращательного движений, энергии внутримолекулярных колебаний атомов и потенциальной энергии взаимодействия молекул. Для идеального газа $U = c_v m T$. В термодинамике важно знать не конкретное значение внутренней энергии, а изменение ее в конкретном процессе при переходе от начального состояния к конечному:

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = c_v m dT = c_v m (T_2 - T_1). \quad (2.7)$$

Энтальпия (H). Энтальпия отражает полное теплосодержание, т. е. сумму внутренней и внешней энергии

$$H = U + pV = c_p m \Delta T + Rm \Delta T = (c_p + R) m \Delta T = c_p m \Delta T, \quad (2.8)$$

где pV — есть работа, которую нужно затратить, чтобы ввести рабочее тело объемом V в среду с давлением p .

По физическому смыслу энтальпия представляет собой тепло, участвующее в процессе при постоянном давлении.

Согласно первому закону термодинамики количество теплоты или работы, необходимой для перехода изолированной системы (тела) из одного состояния в другое, соответствует изменению энергии системы (тела), но не зависит от способа перехода. Это значит, что энтальпия системы (тела) зависит только от состояния системы (тела), а не от способа перехода из одного состояния в другое.

В химической термодинамике используют понятие *энтальпии реакции*. Для упрощения расчета вводится понятие *энтальпии образования* $\Delta H_{\text{обр.}}$, т. е. теплота образования соединения из простых веществ для температуры 298,2 К и -0,1 МПа.

Тогда энтальпия реакции определится через энтальпию образования следующим образом:

$$\Delta H = \sum_1^n \nu_i \Delta H_{\text{обр.пр.}} - \sum_k^n \nu_k \Delta H_{\text{обр.р.}}$$

где ν_i и ν_k — стехиометрические коэффициенты; $\Delta H_{\text{обр.пр.}}$ — энтальпия образования продуктов реакции; $\Delta H_{\text{обр.р.}}$ — энтальпия образования реагентов.

2.2. ЧАСТНЫЕ И ОБОБЩЕННЫЕ УРАВНЕНИЯ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Если учитывать все виды работы — механическую, электрическую (при превращении тепла в электричество), изменение объема рабочего тела и др., то аналитическое выражение первого закона термодинамики будет принимать различный вид. Через внутреннюю энергию и изменение объема:

$$dQ = dU + pdV, \quad (2.9)$$

через энтальпию и техническую работу:

$$dQ = dH - Vdp. \quad (2.10)$$

Для движущегося рабочего тела — через внутреннюю энергию:

$$dQ = dU + d(pV) + dL_m + d(w^2/2) + d(gH), \quad (2.10a)$$

через энтальпию:

$$dQ = dH + dL_m + d(w^2/2) + d(gH), \quad (2.10б)$$

для адиабатного процесса

$$dH + d(w^2/2) = 0. \quad (2.10в)$$

Анализируя формулы (2.1), (2.9) и (2.10), можно вывести обобщенное выражение работы (2.11) и соответственно обобщенное уравнение первого закона термодинамики (2.11а):

$$dL = ydx \quad \text{или} \quad L = \int_{x_1}^{x_2} ydx; \quad (2.11)$$

$$dy = dU + ydx, \quad (2.11а)$$

где y — обобщенная сила; x — обобщенная мера воздействия силы.

2.3. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Второй закон устанавливает возможные условия протекания термодинамических процессов и их направление (путь).

Он обобщает многовековой опыт человечества и имеет несколько классических формулировок. Изменение формулировок второго закона определялось ходом исторического развития термодинамики.

В неявной форме физическая сущность второго закона содержалась уже в трудах С. Карно (1824 г.). Он считал, что необходимым условием для получения работы с помощью тепловой машины является температурный перепад, т. е.: «возникновение движущей силы обязано не действительной трате теплорода, а его переходу от горячего тела к холодному».

Потом появились и другие формулировки.

«Теплота сама собой не может переходить из тела холодного к телу горячему» и «теплота не может без компенсации переходить от холодного тела к горячему» (Р. Клаузиус, 1850 г.).

«Невозможно при помощи неодоушевленного материального двигателя получить от какой-либо массы вещества механическую работу путем охлаждения ее ниже самого холодного из окружающих предметов» (В. Томсон-Кельвин, 1852 г.).

«Все естественные процессы являются переходом от менее вероятных к более вероятным состояниям» (Л. Больцман, 1870–1876 гг.). «Для превращения тепла в работу необходимо иметь два источника тепла разной температуры», т. е. «вечный двигатель второго рода невозможен» (В. Ф. Оствальд, 1892–1901 гг.).

Уже в формулировке Л. Больцмана устанавливается связь между энтропией S и термодинамической вероятностью состояний W ($S = k \ln W$, где k – постоянная Больцмана), развитая впоследствии М. Планком (1906 г.).

«В природе отдается предпочтение более вероятным состояниям по сравнению с менее вероятными». «Энтропия является общей мерой физической вероятности». «Энтропия физической системы, находящейся в определенном состоянии, зависит исключительно от вероятности этого состояния». В 1926 г. М. Планк утверждает: «Невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводится к поднятию тяжести и охлаждению теплового резервуара».

В настоящее время в классической термодинамике остановились на двух эквивалентных друг другу формулировках второго закона термодинамики:

а) невозможен процесс, в котором вся теплота от конкретного источника превратилась бы в эквивалентную ей работу;

б) самопроизвольные процессы могут протекать в системах, где нет равновесия, и эти процессы протекают в направлении приближения к равновесию, т. е. нельзя осуществить процесс, в котором теплота самопроизвольно переходила бы от тел более холодных к телам более теплым.

2.4. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ПРОЦЕССЕ И ЕЕ ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ

Одна из формулировок второго закона термодинамики базируется на понятии «энтропия», введенной Клаузиусом в 1850 г. Энтропия – это функция состояния термодинамической системы, характеризующая *направление* протекания процесса теплообмена между системой и окружающей средой или направление протекания самопроизвольных процессов в изолированной системе (измеряется в Дж/К). Она не зависит от характера процесса и определяется значениями параметров начального и конечного состояний, т. е. $S = f(p, V, T)$.

Формулировка второго закона через энтропию гласит: при любых процессах, происходящих в изолированной системе, ее энтропия S не может убывать: $dS \geq 0$, где знак равенства относится к обратным процессам.

Для незамкнутой системы из первого и второго законов вытекает основное соотношение для обратимых и необратимых процессов:

$$dS \geq dQ/T, \quad (2.12)$$

где dS – изменение энтропии системы; T – абсолютная температура процесса; dQ – тепло, участвующее в процессе.

Естественных обратимых процессов в природе не существует; все самопроизвольные процессы считаются необратимыми.

Энтропия в необратимых процессах возрастает, в связи с чем второй закон и называют законом возрастания энтропии.

Если система состоит из двух тел с разными температурами, то между ними происходит теплообмен. Тогда изменение энтропии будет равно:

горячего тела $dS_1 = -dQ/T_1$; холодного тела $dS_2 = dQ/T_2$.
Изменение же энтропии системы при выравнивании температур

$$dS = (-dQ/T_1 + dQ/T_2) > 0,$$

или для конечного количества теплоты

$$\Delta S = Q_2/T_2 - Q_1/T_1.$$

Вычисление абсолютного значения энтропии очень затруднительно, поэтому пользуются ее изменением в термодинамических процессах. Для этого значение энтропии вещества принимают равным нулю в том состоянии, в каком принимают за нуль энтальпию и внутреннюю энергию. Например, для воды и водяного пара энтропия равной нулю принимается в тройной точке ($p = 0,6108$ кПа, $T = 273,16$ К).

Для подсчета изменения энтропии существует множество методов. В обратимых процессах изменение состояния рабочего тела от начального до конечного состояния можно подсчитать как

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 dQ/T.$$

Объединив (2.1) и (2.12), получим

$$ds \geq dQ/T - dU/T + dL/T.$$

Для обратимых процессов

$$dS = dQ/T - c_d dT/T + p dV/T - c_p dT/T + R dV/V. \quad (2.13)$$

Интегрирование (2.13) приводит к следующим формулам для определения изменения численного значения энтропии:

$$\Delta S = c_d \ln (T_2^*/T_1) + R \ln (V_2/V_1),$$

$$\Delta S = c_d \ln (p_2/p_1) + c_p \ln (V_2/V_1), \quad (2.13a)$$

$$\Delta S = c_p \ln (T_2/T_1) + R \ln (p_2/p_1).$$

Теперь постараемся проиллюстрировать и понять физический смысл энтропии.

1. Энтропия есть мера ценности тепла: его работоспособности и эффективности.

При подводе теплоты Q_1 в изолированной обратимой системе (при $T_1 = \text{const}$) часть ее Q_0 обязательно перейдет в окружающую среду с температурой $T_0 < T_1$. Тогда система совершит работу, равную

$$L = Q_1 - Q_0 = Q_1 - T_0 S_0;$$

так как в изолированной системе $\Delta S = 0$, т. е. $S_1 = S_0$, то

$$L = Q_1 - T_0 S_1 = Q_1 - T_0 (Q_1 / T_1).$$

Значит, с уменьшением S_1 или с увеличением T_1 система будет производить большую работу, т. е. тем теплота ценнее. Она может использоваться не только на совершение работы, но и для технологических нужд — нагревание или расплавление металла, для отопления и т. д.

2. Энтропия есть мера потери работы вследствие необратимости реальных процессов.

Большая необратимость процесса в изолированной системе приводит к большему росту энтропии $S_2 \gg S_1$, т. е. тем большая доля энергии рассеивается в окружающую среду, не переходя в работу:

$$dQ = T ds \quad \text{или} \quad Q = \int_{S_1}^{S_2} T ds. \quad (2.14)$$

3. Энтропия есть мера беспорядка. В общем случае возрастание беспорядка приводит к увеличению энтропии, рассеиванию энергии, например: нагрев (кипение, испарение). С позиций статистической физики энтропия выражает тенденцию системы, состоящую из хаотически движущихся частиц, к самопроизвольному переходу из состояний менее вероятных в более вероятные.

Выражение (2.14) дает возможность анализировать тепловые процессы не только из диаграммы состояния $p-v$, но и из энтропийных диаграмм $T-S$ и $H-S$. Так $T-S$ -диаграмма (рис. 2.2, а) позволяет определить количество теплоты в любом процессе по площади, ограниченной кривой процесса и осью абсцисс. Процессы, протекающие с возрастанием энтропии, — это процессы подвода теплоты, а с уменьшением энтропии — отвода теплоты (за исключением процессов с самопроизвольными процессами в изолированных системах).

Для анализа реальных газов лучше всего использовать $H-S$ -диаграмму. На эту диаграмму могут быть нанесены изомеры, изобары и изохоры для каждой точки протекающего процесса. Особенно эффективна данная диаграмма для адиабатных процессов (рис. 2.2, б); так как кроме недостающих параметров

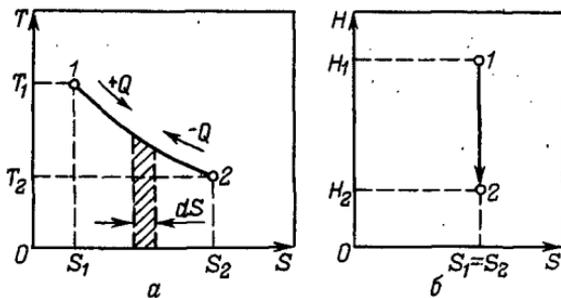


Рис. 2.2. К определению количества теплоты по T - S -(а) и H - S -(б)-диаграммам (б - адиабатный процесс)

процесса из диаграммы можно определить работу ($L = H_1 - H_2$) и эффективность процесса

$$\eta_0 = (H_1 - H_2)^* / (H_1 - H_2), \quad (2.15)$$

где числитель относится к реальному процессу, а знаменатель - к идеальному.

2.5. НЕКОТОРЫЕ ПОНЯТИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Итак, математическое выражение второго закона термодинамики $dS \geq dQ/T$. При этом, как отмечалось, знак равенства относится к равновесным (обратимым) процессам, а неравенства - к неравновесным (необратимым). Для изолированной системы $dS \geq 0$, т. е. в изолированной системе обратимые процессы протекают с постоянной энтропией, а необратимые - с возрастанием ее.

Обычно в классической термодинамике уравнение (2.12) используется в качестве критерия неравновесности протекания самопроизвольных процессов (т. е. процессов без компенсации), например в процессе превращения работы в теплоту при трении, при переходе теплоты от горячего тела к холодному и др.

Чтобы учесть эту компенсацию, Р. Клаузиус заменил математическую формулировку второго закона термодинамики следующей:

$$dS - dQ/T - dQ'/T \quad (2.16)$$

и назвал числитель dQ' в правой части уравнения (2.16) *некомпенсированной теплотой*, т. е. теплотой, которая могла бы быть поглощена термодинамической системой при равновесном

процессе дополнительно к неравновесному количеству теплоты для восстановления равновесия (2.12).

Физический смысл некомпенсированной теплоты заключается в увеличении термодинамической вероятности состояния системы, т. е. ее энтропии.

Запишем (2.16) в несколько ином виде:

$$dS = dQ/T + dQ'/T. \quad (2.17)$$

Анализ (2.17) показывает, что для равновесных процессов $dQ' = 0$, а для неравновесных $dQ' > 0$, т. е. величина dQ' всегда положительна и как бы возникает внутри системы вследствие неравновесных процессов, ведущих к ее необратимому изменению.

Далее, если разделить полное изменение энтропии на две части:

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (2.18)$$

то, сопоставляя (2.17) и (2.18), можно записать, что

$$d_e S = dQ/T \quad (2.19) \quad \text{и} \quad d_i S = dQ'/T, \quad (2.20)$$

где $d_e S$ — внешнее (external) изменение энтропии в результате равновесного поглощения теплоты *извне*; $d_i S$ — внутреннее (internal) изменение энтропии в результате протекания необратимых процессов *внутри* системы.

Таким образом, некомпенсированная теплота соответствует энтропии $d_i S$, возникающей в термодинамической системе из-за протекания необратимых процессов.

Если процесс теплообмена протекает в изолированной системе (при $U = \text{const}$ и $V = \text{const}$), полное изменение энтропии системы равно внутреннему. Тогда из (2.17) имеем

$$dQ - TdS - dQ' = dU + p dV \quad (2.21)$$

или

$$dU = TdS - p dV - dQ'. \quad (2.22)$$

Из (2.22) видно, что если $S = \text{const}$ и $V = \text{const}$, то некомпенсированная теплота равна убыли внутренней энергии, т. е.

$$dU_{S,V} = -dQ' \leq 0. \quad (2.23)$$

Поскольку $H = U + pV$, то

$$dH = dU + p dV + V dp. \quad (2.24)$$

Решая совместно (2.22) и (2.24), получим

$$dH = TdS + V dp - dQ'. \quad (2.25)$$

Из (2.25) видно, что при $S = \text{const}$ и $p = \text{const}$ некомпенсированная теплота равна убыли энтальпии, т. е.

$$dH_{S,p} = -dQ' \leq 0. \quad (2.26)$$

Перечисленные выше понятия неравновесной термодинамики часто используют при термодинамических расчетах процессов в различных системах.

2.6. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Третий закон термодинамики был сформулирован Нернстом в 1906 г. в результате исследования теплоемкости твердых тел в области низких температур и поэтому иногда называется тепловой теоремой Нернста. Она гласит: «...теплоемкость всех твердых тел при температурах, близких к абсолютному нулю, становится исчезающе малой». М. Планк же связал формулировку тепловой теоремы с энтропией: «...вблизи абсолютного нуля все процессы протекают без изменения энтропии». В своих исследованиях Нернст дает формулировку третьего начала термодинамики в отрицательной форме: «Нельзя изобрести приспособления, отнимающего нацело всю теплоту, т. е. охлаждающего тело до температуры абсолютного нуля».

Третий закон не вытекает из первого и второго начал термодинамики, т. е. не может быть получен как следствие.

Общепризнаны следующие формулировки третьего закона термодинамики.

1. По Нернсту: в любом изотермическом процессе при температуре, равной абсолютному нулю, независимо от изменения других термодинамических параметров (например, p , V) изменение энтропии равно нулю, т. е.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0.$$

2. По Планку: при абсолютном нуле температуры энтропия системы равна нулю: $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$.

3. Для всех тел при $T = 0$ К теплоемкости c_p обращаются в нуль.

На основании этого закона можно определять так называемые абсолютные энтропии веществ при данной температуре путем измерения теплоемкостей и тепловых эффектов фазовых переходов в интервале от 0 К до T . А по значениям энтропий веществ и тепловых эффектов реакций удастся рассчитать константы равновесия реакций по соотношению

$$-RT \ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S.$$

Следствием третьего закона термодинамики является то положение, что нельзя создать такой процесс, в котором можно было бы тело охладить до температуры абсолютного нуля.

В классическую термодинамику это положение вошло как принцип недостижимости абсолютного нуля.

ГЛАВА 3

ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

3.1. ПОЛИТРОПНЫЕ ПРОЦЕССЫ, КЛАССИФИКАЦИЯ

Термодинамический процесс зависит от физических условий, в которых он протекает, и поэтому процессов может быть множество.

Среди этого бесчисленного множества выделяют несколько основных процессов, подчиняющихся определенной закономерности: например *изохорный* (протекающий при постоянном объеме, $V = \text{const}$), *изобарный* (протекающий при постоянном давлении, $p = \text{const}$), *изотермический* (протекающий при постоянной температуре, $T = \text{const}$), *адиабатный* (протекающий без теплообмена с окружающей средой, $Q = 0$).

Эти процессы являются частными случаями *политропных* процессов, протекающих при постоянной удельной теплоемкости — общая закономерность для всех необратимых процессов.

Политропный процесс описывается общим уравнением политропы типа

$$pV^n = \text{const}, \quad (3.1)$$

где n — показатель политропы (указатель пути реализации термодинамического процесса).

В зависимости от величины n различают еще три группы политропных процессов: $0 < n < 1$; $1 < n < k$ и $k < n < \infty$ (рис. 3.1).

I группа процессов $0 < n < 1$ располагается между изобарой и изотермой. За счет подвода теплоты идут процессы с увеличением внутренней энергии и совершением внешней работы. С увеличением n доля теплоты, идущая на совершение работы, растет. Такие процессы характерны для расширения холодного газа в высокотемпературной окружающей среде (подача сжатого газа в рабочее пространство тепловых печей и устройств, продувка расплавов и др.).

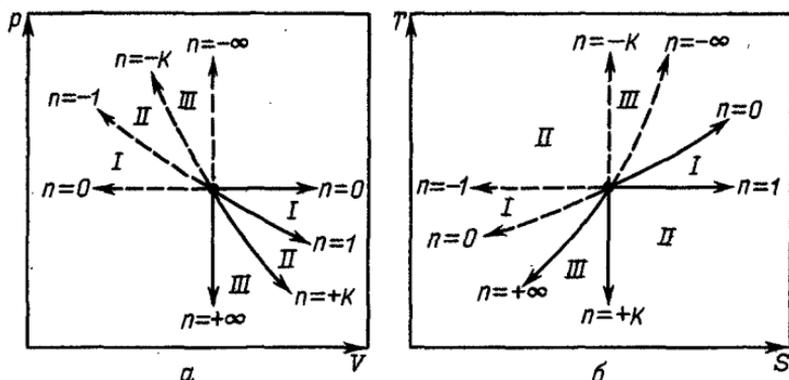


Рис. 3.1. Три группы политропных процессов в p - V (а) и T - S (б)-координатах

II группа процессов $1 < n < k$ располагается между изотермой и адиабатой. С увеличением n доля подведенной теплоты к рабочему телу, расходуемой на работу, падает. Такие процессы характерны, например, при расширении воздуха в рабочих камерах различных вибрационных машин и устройств.

III группа процессов $k < n < \infty$ располагается между адиабатой и изохорой. В процессе расширения газа внутренняя энергия падает, совершается работа с отводом теплоты в холодильник (особенно с увеличением n). Эти процессы протекают при расширении продуктов сгорания, истекающих из сопла высокотемпературных горелок, и т. п.

При условии постоянства теплоемкости первое начало термодинамики описывается уравнением (2.1), а состояние в каждой точке процесса — уравнением Клапейрона (1.1). Логарифмируя уравнение (3.1), получим

$$\begin{aligned} \lg p_1 + n \lg V_1 &= \lg p_2 + n \lg V_2, \text{ откуда} \\ n &= \lg(p_1/p_2) / \lg(V_2/V_1). \end{aligned} \quad (3.2)$$

В процессах, описываемых уравнением (3.1), показатель политропы n меняется от 0 до $\pm\infty$, теплоемкость определяется зависимостью

$$c = c_0(n-k)/(n-1), \quad (3.3)$$

а коэффициент распределения энергии

$$\alpha = \Delta U/Q = (n-1)/(n-k), \quad (3.4)$$

где $k = c_p/c_v$.

Множество политропных процессов подразделяется на процессы, совершаемые при постоянном значении одного из термодинамических параметров ($V = \text{const}$; $p = \text{const}$; $T = \text{const}$), и процессы, энергетический обмен которых ограничен условием равенства нулю одной из составляющих первого закона термодинамики ($dQ = 0$; $dU = 0$; $dL = 0$). Эти процессы рассматриваются как основные термодинамические или частные политропные, в которых газ имеет вполне определенные постоянные значения теплоемкости c и коэффициента распределения энергии α .

- 1) изохорный процесс: $V = \text{const}$; $c = c_v$; $\alpha = 1, 0$; $n = \pm\infty$;
- 2) изобарный процесс: $p = \text{const}$; $c = c_p$; $\alpha = 1/k$; $n = 0$;
- 3) изотермический процесс: $pV = \text{const}$; $c = \pm\infty$; $\alpha = 0$;
 $n = 1, 0$;
- 4) адиабатный процесс: $pV^k = \text{const}$; $c = 0$; $\alpha = \pm\infty$; $n = k$.

Рассмотрим вывод уравнения политропного процесса. Математическая формулировка первого закона термодинамики представляется несколькими уравнениями, среди которых

$$dQ = dU + pdV = c_p dT + pdV. \quad (3.5)$$

Из определения энтальпии имеем

$$H = U + pV. \quad (3.6)$$

Продифференцировав (3.6), получаем

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp \\ \text{или } dU &= dH - pdV - Vdp. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Подставим (3.7) в (3.5):

$$dQ = dH - Vdp = c_p dT - Vdp. \quad (3.8)$$

Общее уравнение для определения количества теплоты

$$dQ = c_n dT. \quad (3.9)$$

Сопоставляя (3.5), (3.8) с (3.9), получим

$$dQ = c_n dT = c_p dT + pdV = c_p dT - Vdp,$$

откуда

$$(c_n - c_p) dT = -Vdp, \text{ а } (c_n - c_v) dT = pdV.$$

Поделив последние зависимости друг на друга, получим

$$\frac{c_n - c_p}{c_n - c_v} = - \frac{V}{p} \frac{dp}{dV}. \quad (3.10)$$

Левая часть уравнения (3.10) обозначается через n (показатель политропы). Тогда

$$n = -\frac{V}{dp} \frac{dp}{dV} \text{ или } n \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0. \quad (3.11)$$

Интегрирование (3.11) при $n = \text{const}$ дает $n \ln V + \ln p = \text{const}$, т. е. $\ln pV^n = \text{const}$, или

$$pV^n = \text{const}.$$

На практике анализ любого термодинамического процесса сводится к следующей процедуре:

1) изображают данный процесс в $p-V$ - и $T-S$ -координатах;

2) на основании уравнения состояния (1.1) и уравнения первого закона термодинамики (2.1) выводят уравнение процесса;

3) устанавливают зависимости между параметрами состояния газа в процессе: $p = f_1(V)$, $p = f_2(T)$, $T = f_3(V)$ и $T = f_4(p)$;

4) определяют показатель политропы n по (3.2);

5) определяют теплоемкость газа в процессе c_n по (3.3);

6) определяют изменение внутренней энергии ΔU газа по формуле (2.7), общей для всех процессов;

7) находят изменения энтальпии ΔH по (2.8) и энтропии ΔS по (2.12);

8) определяют внешнюю работу через начальные и конечные параметры состояния газа (находят аналитическое выражение ее), L по (2.6) – (2.6в);

9) определяют количество подведенной и отведенной теплоты Q по (2.9) – (2.10в);

10) устанавливают распределение различных видов энергии в процессе. Это распределение тепла Q , изменение внутренней энергии ΔU и работы L , совершаемой газом в процессе, оценивает коэффициент распределения энергии α , показывающий долю тепла, идущего на изменение внутренней энергии, по (3.4):

$$\alpha = \frac{\Delta U}{Q} = \frac{c_b(T_2 - T_1)}{c_n(T_2 - T_1)} = \frac{c_b}{c_n}. \quad (3.12)$$

Классифицируя реальные процессы по типам основных политропных процессов, производят теоретические расчеты превращения теплоты в работу, и наоборот.

3.2. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Для установления функциональной связи между термодинамическими параметрами (p, V, T, H, S) анализируют уравнения состояния идеального газа в каждом конкретном термодинамическом процессе. При анализе условимся для простоты выводов считать величины Q, L, S, H, V удельными, т. е. отнесенными к единице количества вещества, а процессы расширения и сжатия в $p-V$ - и $T-S$ -диаграммах изображают сплошными (для расширения) и пунктирными (для сжатия) линиями; процессы расширения считают положительными (с подводом теплоты), процессы сжатия — отрицательными (с отводом теплоты).

Характер протекания термодинамических процессов иллюстрируют $p-V$ - и $T-S$ -диаграммы (рис. 3.2).

Изохорный процесс (рис. 3.2, а) — процесс, происходящий в термодинамической системе при постоянном объеме ($V = \text{const}$). При подводе теплоты ($Q > 0$) в герметически закрытом сосуде к газу температура его повышается и давление соответственно пропорционально увеличивается (процесс 1-2). При отводе теплоты ($Q < 0$) температура газа понижается и давление пропорционально падает (процесс 1-2'). Уравнение изохоры в $p-V$ -координатах:

$$V = \text{const},$$

в $T-S$ -координатах:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{c_v dT}{T} = c_v \ln(T_2/T_1).$$

Зависимость между параметрами состояния газа определяется законом Шарля ($p/T = \text{const}$), т. е. $p_1/p_2 = T_1/T_2$, показатель политропы — по уравнению (3.2)

$$n = \lg(p_1/p_2) / \lg(V_2/V_1) = \pm \infty.$$

Теплоемкость в процессе

$$c_n = c_v \frac{n-k}{n-1} = c_v, \quad c_v = dQ/dT.$$

Теплоемкость изохорного процесса — величина положительная, так как подвод теплоты сопровождается повышением температуры, а отвод — понижением ее.

Изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = c_v dT.$$

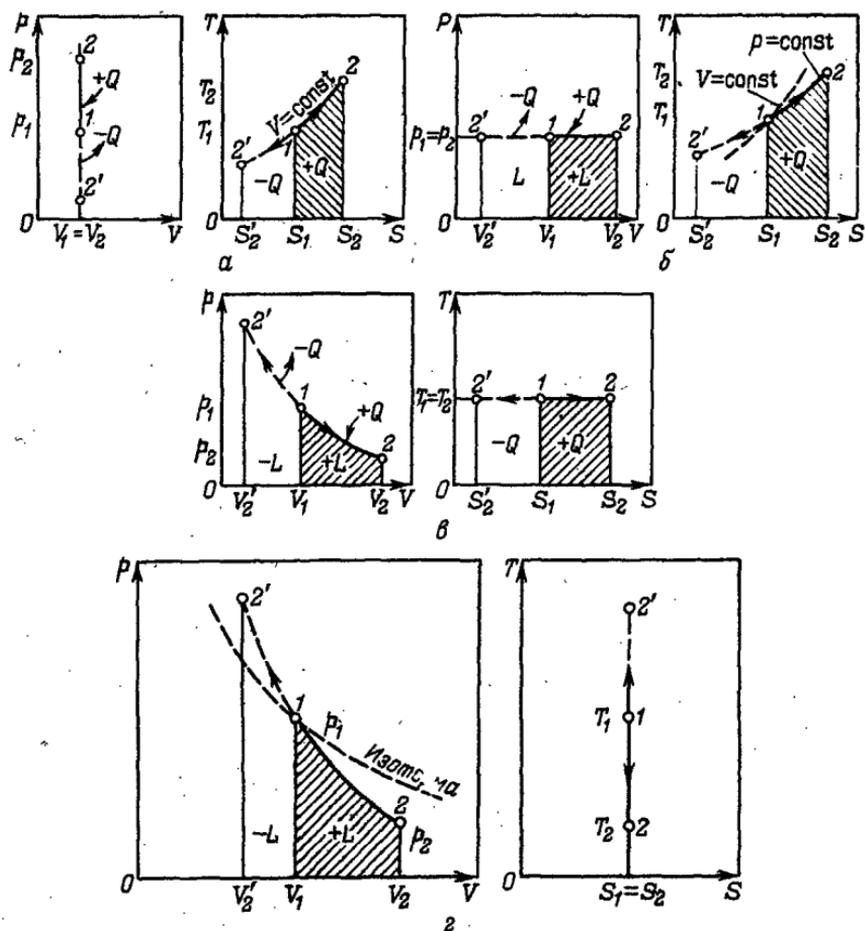


Рис. 3.2. p - V - и T - S -Диаграммы термодинамических процессов: а - изохорный; б - изобарный; в - изотермический; г - адиабатный

Изменение энтропии:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 c_p \frac{dT}{T} = c_p \ln (T_2/T_1).$$

Изменение энтальпии:

$$\Delta H = \int_1^2 dH = H_2 - H_1 = c_p dT.$$

Совершаемая внешняя работа:

$$L = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1) = 0.$$

Количество отведенной или подведенной теплоты:

$$Q = \int_1^2 c_v dT = c_v \int_1^2 dT = c_v (T_2 - T_1).$$

Коэффициент распределения энергии, показывающий долю тепла, идущего на изменение внутренней энергии, $\alpha = \Delta U/Q = 1,0$. Коэффициент α показывает, что в изохорном процессе вся подводимая теплота к системе тратится на изменение внутренней энергии рабочего тела, а при отводе энергии от рабочего тела вся его внутренняя энергия превращается в теплоту и рассеивается в окружающую среду.

Изобарный процесс (рис. 3.2, б) – процесс, происходящий в гермодинамической системе при постоянном внешнем давлении ($p = \text{const}$).

Уравнение изобары в $p - V$ -координатах:

$$p = \text{const},$$

в $T - S$ -координатах:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 c_p \frac{dT}{T} = c_p \ln (T_2/T_1).$$

Зависимость между параметрами состояния газа определяется законом Гей-Люссака ($V/T = \text{const}$), т. е. $V_1/V_2 = T_1/T_2$.

При подводе к газу теплоты ($Q > 0$), его температура повышается и пропорционально ей возрастает удельный объем и газ совершает работу расширения (процесс 1-2), $L > 0$. При отводе теплоты от газа, наоборот, температура его падает, объем уменьшается и за счет внешних сил газ производит работу сжатия (процесс 1-2'), $L < 0$.

Показатель политропы определяют по уравнению (3.2):

$$n = \lg (p_1/p_2) / \lg (V_2/V_1) = 0.$$

Теплоемкость в процессе:

$$c_n = c_v \frac{n-k}{n-1} = c_v k = c_p, \quad c_p = dQ/dT.$$

Как и в изохорном процессе, теплоемкость изобарного процесса всегда положительна.

Изменение внутренней энергии

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = c_v dT = \frac{1}{k} c_p dT.$$

Изменение энтальпии:

$$\Delta H = \int_1^2 dH = H_2 - H_1 = c_p dT.$$

Изменение энтропии:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 c_p \frac{dT}{T} = c_p \int_1^2 \frac{dT}{T} = c_p \ln(T_2/T_1).$$

Совершаемая внешняя работа:

$$L = \int_1^2 p dV = p \int_1^2 dV = p(V_2 - V_1).$$

Количество отведенной или подведенной теплоты:

$$Q = \int_1^2 c_p dT = c_p \int_1^2 dT = c_p(T_2 - T_1).$$

Коэффициент распределения энергии:

$$\alpha = \Delta U/Q = 1/k.$$

При подводе теплоты к газу она расходуется на изменение внутренней энергии и совершение внешней работы (сплошные стрелки). При отводе теплоты от газа его внутренняя энергия уменьшается, а энергия в виде работы в процессе сжатия превращается в теплоту. Количественное значение их определяется соотношением $\alpha = 1/k$. Например, для воздуха $k = 1,41$, и тогда $\alpha = 0,71$. Это означает, что 71% теплоты в изобарном процессе расширения тратится на изменение внутренней энергии воздуха и только 29% ее расходуется на совершение внешней работы.

Изотермический процесс (см. рис. 3.2, в) – процесс, происходящий в термодинамической системе при постоянной температуре ($T = \text{const}$).

Уравнение изотермы в $p - V$ -координатах:

$$pV = \text{const},$$

в $T - S$ -координатах:

$$T = \text{const}.$$

Зависимость между параметрами состояния газа определяется законом Бойля – Мариотта ($pV = \text{const}$), т. е. $p_1/p_2 = V_2/V_1$.

При подводе теплоты ($Q > 0$) происходит расширение газа и увеличение удельного объема, сопровождающееся уменьшением давления (процесс 1–2). При отводе теплоты ($Q < 0$) происхо-

дит сжатие газа и уменьшение удельного объема, сопровождающееся увеличением давления (процесс 1-2').

Показатель политропы определяют по уравнению (3.2):

$$n = \lg(p_1/p_2) / \lg(V_2/V_1) = 1,0.$$

Теплоемкость в процессе:

$$c_n = c_v \frac{n-k}{n-1} = \pm \infty.$$

Так как $dT = 0$, теплоемкость изотермического процесса $c = +\infty$ при расширении и $c = -\infty$ при сжатии.

Изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = \int_1^2 dU = \int_1^2 c_v dT = c_v \int_1^2 dT = c_v(T_2 - T_1) = 0.$$

Изменение энтальпии:

$$\Delta H = \int_1^2 dH = \int_1^2 c_p dT = c_p \int_1^2 dT = c_p(T_2 - T_1) = 0.$$

Изменение энтропии:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = L/T,$$

поскольку из первого закона термодинамики $L = Q$.

Совершаемая внешняя работа:

$$\begin{aligned} L &= \int_1^2 p dV = \int_1^2 RT dV/V = RT \ln(V_2/V_1) = RT \ln(p_1/p_2) = \\ &= p_1 V_1 \ln(V_2/V_1) = p_1 V_1 \ln(p_1/p_2) = p_2 V_2 \ln(V_2/V_1) = p_2 V_2 \ln(p_1/p_2). \end{aligned}$$

Количество подведенной или отведенной теплоты:

$$Q = L = RT \ln(V_2/V_1) = RT \ln(p_1/p_2).$$

Коэффициент распределения энергии

$$\alpha = \Delta U/Q = 0,$$

т. е. внутренняя энергия не изменяется. При подводе к газу теплота вся превращается в работу за счет расширения газа. При сжатии же газа за счет внешних сил теплота отводится.

Адиабатный процесс (рис. 3.2, г) – процесс, происходящий в термодинамической системе без теплообмена с окружающей средой ($Q = 0$).

Уравнение адиабаты в $p - V$ -координатах:

$$pV^k = \text{const},$$

в $T - S$ -координатах:

$$S = \text{const}, \Delta S = 0.$$

Зависимость между параметрами состояния газа выведем следующим образом.

Запишем уравнение адиабаты для начального и конечного состояний, т. е.

$$p_1 V_1^k = p_2 V_2^k = \dots = \text{const},$$

$$\text{откуда } p_2/p_1 = (V_1/V_2)^k. \quad (3.13)$$

Уравнение состояния для начальной точки

$$p_1 V_1 = RT_1. \quad (3.14)$$

Уравнение состояния для конечной точки

$$p_2 V_2 = RT_2. \quad (3.15)$$

Разделив (3.15) на (3.14), получим

$$p_2 V_2 / p_1 V_1 = T_2 / T_1. \quad (3.16)$$

Подставив в (3.16) p_2/p_1 из (3.13), получим

$$T_2/T_1 = (V_1/V_2)^{k-1}.$$

Подставив значение V_1/V_2 из (3.13), находим

$$T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{(k-1)/k}.$$

Показатель политропы получают из уравнения (3.2):

$$n = \lg(p_1/p_2) / \lg(V_2/V_1) = k,$$

т. е. он равен показателю адиабаты k , $k = c_p/c_v$.

Теплоемкость в процессе:

$$c_n = c_v(n - k) / (n - 1) = 0.$$

Изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = c_v dT.$$

Изменение энтальпии:

$$dH = c_p dT.$$

Изменение энтропии:

$$\Delta S = \int_1^2 dQ/T = 0.$$

Совершаемая внешняя работа:

$$L = -\Delta U = c_v(T_1 - T_2).$$

Так как

$$c_p - c_v = R, \text{ то } c_v = R/(k-1),$$

откуда

$$L = \frac{R}{k-1} (T_1 - T_2) = \frac{1}{k-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{1}{k-1} p_1 V_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = \\ = \frac{1}{k-1} p_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}\right] = p_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(k-1)/k}\right].$$

Коэффициент распределения энергии

$$\alpha = \Delta U/Q = \infty,$$

т. е. при адиабатном расширении газ совершает работу за счет изменения внутренней энергии. За счет работы сжатия увеличивается внутренняя энергия газа.

Так как теплоемкость процесса равна нулю, а энтропия постоянна, адиабатный процесс называют также *изоэнтропным*.

Политропный процесс (процесс, происходящий в термодинамической системе при постоянной теплоемкости ($c = \text{const}$)).

Уравнение политропы в $p - V$ -координатах:

$$pV^n = \text{const},$$

в $T - S$ -координатах:

$$\Delta S = \int_1^2 dQT = \int_1^2 c_n dT/T = c_n \int_1^2 dT/T = c_n \ln (T_2/T_1) = \\ = [c_v(n-k)/(n-1)] \ln (T_2/T_1).$$

Как отмечалось, политропные процессы разбиваются на три группы в зависимости от значения n : $0 < n < 1$, $1 < n < k$ и $k < n < \infty$. Показатель политропы определяют по уравнению (3.2):

$$n = \lg (p_1/p_2) / \lg (V_2/V_1) = n, \quad n = (c - c_p)/(c - c_v).$$

Теплоемкость в процессе:

$$c_n = c_v(n-k)/(n-1).$$

Изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = c_v(T_2 - T_1).$$

Изменение энтальпии:

$$\Delta H = \int_1^2 dH = H_2 - H_1 = c_p(T_2 - T_1).$$

Изменение энтропии:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 c_n \frac{dT}{T} = c_n \int_1^2 \frac{dT}{T} = c_v \frac{n-k}{n-1} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Совершаемая внешняя работа

$$L = \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2) = \frac{1}{n-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2).$$

Однако работа не является функцией состояния политропного процесса, а зависит от показателя политропы n .

Количество подведенной или отведенной теплоты:

$$Q = \Delta U + L = c_v (T_2 - T_1) + \frac{R}{n-1} (T_2 - T_1) = c_v (T_2 - T_1) - \frac{R}{n-1} (T_2 - T_1) = \left(c_v - \frac{R}{n-1} \right) (T_2 - T_1).$$

С учетом того, что $c_p - c_v = R$, а $c_p = kc_v$, получим

$$Q = c_v \frac{n-k}{n-1} (T_2 - T_1).$$

Как и работа, теплота в политропном процессе зависит от показателя политропы n , т. е. от характера конкретного термодинамического процесса.

Коэффициент распределения энергии

$$\alpha = \Delta U / Q = (n-1) / (n-k).$$

Распределение энергии в политропном процессе зависит от группы, в которую входит тот или иной процесс.

ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

4.1. СОСТАВ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Смеси газов состоят из нескольких компонентов и подчиняются основным законам идеальных газов и уравнениям состояния. Примером газовых смесей могут быть продукты сгорания топлива, содержащие CO_2 , CO , H_2O , N_2 , NO , H и другие элементы.

Состав смеси может измеряться в массовых долях ($g_i = M_i/M_{\text{см}}$; $\sum g_i = 1,0$); объемных ($r_i = v_i/v_{\text{см}}$; $\sum r_i = 1,0$) или мольных ($m_i = N_i/N_{\text{см}}$; $\sum m_i = 1,0$). Между этими долями существует взаимосвязь:

$$g_i = \frac{\rho_i}{\rho_{\text{см}}} r_i = \frac{\mu_i}{\mu_{\text{см}}} m_i = \frac{R_{\text{см}}}{R_i} r_i,$$

где i — i -й компонент газовой смеси; ρ — плотность; μ — молекулярная масса; R — газовая постоянная.

Так как состав газовых смесей иногда задают комбинированно, т. е. массовыми и объемными долями, следует привести некоторые взаимосвязанные выражения:

$$g_i = \mu r_i / \sum_{i=1}^n \mu r_i \quad \text{и} \quad r_i = (g_i / \mu_i) / \sum_{i=1}^n (g_i / \mu_i).$$

Эти выражения более удобны в пользовании при расчетах, так как μ_i легко определить по химической формуле газов, входящих в смесь.

4.2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Термодинамические параметры смеси могут быть определены из уравнения состояния смеси:

$$p_{\text{см}} V_{\text{см}} = M_{\text{см}} R_{\text{см}} T_{\text{см}}. \quad (4.1)$$

Здесь $p_{\text{см}}$ — давление смеси газов, равное сумме парциальных давлений p_i , составляющих смесь газов; p_i — парциальное давление — давление газа, входящего в состав газовой смеси, которое он оказывал бы, занимая весь объем смеси и находясь при температуре смеси;

$$V_{\text{см}} = V_i \frac{p_{\text{см}}}{p_i} = V_i \frac{1}{g_i} \frac{R_{\text{см}}}{R_i} \text{ — объем смеси газов;}$$

$$M_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n M_i - \text{масса смеси газов;}$$

$$T_{\text{см}} = \frac{\sum_{i=1}^n (M_i T_i)}{\sum_{i=1}^n M_i} - \text{температура смеси газов, вы-} \\ \text{равненная в процессе их смешения;}$$

$$R_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n g_i R_i = 8314 \sum_{i=1}^n (g_i / \mu_i) = 8314 / \mu_{\text{см}} - \text{газовая постоянная смеси;}$$

$$\mu_{\text{см}} = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i r_i}{\sum_{i=1}^n (g_i / \mu_i)} - \text{средняя молекулярная масса} \\ \text{смеси.}$$

4.3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Теплоемкость газовых смесей зависит от теплоемкостей компонентов, составляющих смесь. Обозначим массовую и объемную удельные теплоемкости соответственно через $c_{\text{см}}$ и $c'_{\text{см}}$, а массовую и объемную удельную теплоемкости компонентов смеси соответственно через c_i и c'_i .

Тогда

$$c_{\text{см}} M_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n c_i M_i \quad (4.2)$$

$$c'_{\text{см}} V_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n c'_i V_i \quad (4.3)$$

Разделив обе части равенств (4.2) и (4.3) на $M_{\text{см}}$ или на $V_{\text{см}}$, получим, что при задании смеси массовыми долями, удельная массовая теплоемкость смеси выразится зависимостью

$$c_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n g_i c_i \quad (4.4)$$

удельная объемная теплоемкость смеси

$$c'_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n r_i c'_i \quad (4.5)$$

молярная теплоемкость смеси определится выражением

$$(c_{\mu})_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n r_i (c_{\mu})_i \quad (4.6)$$

Средние теплоемкости газовой смеси в интервале температур могут быть найдены по формулам:

для массовой теплоемкости:

$$c_{\text{см}} \left| \begin{array}{l} t_2 \\ t_1 \end{array} \right| = \sum_{i=1}^n g_i c_i \left| \begin{array}{l} t_2 \\ t_1 \end{array} \right| \quad (4.7)$$

для объемной теплоемкости:

$$\bar{c}'_{см} \left| \frac{t_2}{t_1} - \sum_{i=1}^n r_i c'_i \right| \frac{t_2}{t_1}, \quad (4.8)$$

для молярной теплоемкости:

$$(\bar{c}\mu)_{см} \left| \frac{t_2}{t_1} - \sum_{i=1}^n r_i (c\mu)_i \right| \frac{t_2}{t_1}. \quad (4.9)$$

Между зависимостями (4.4) – (4.6) существует взаимосвязь

$$c_{см} = (c\mu)_{см} / N_{см}; \quad c'_{см} = (c\mu)_{см} / 22,4; \quad (c\mu)_{см} = c_{см} \mu$$

и соответственно (4.7) – (4.9)

$$\begin{aligned} \bar{c}_{см} \left| \frac{t_2}{t_1} - (\bar{c}\mu)_{см} \left| \frac{t_2}{t_1} / N_{см}; \quad \bar{c}'_{см} \left| \frac{t_2}{t_1} - (\bar{c}\mu)_{см} \left| \frac{t_2}{t_1} / 22,4; \right. \right. \\ (\bar{c}\mu)_{см} \left| \frac{t_2}{t_1} - c_{см} \left| \frac{t_2}{t_1} \mu. \right. \right. \end{aligned}$$

Часто приходится использовать теплоемкости при $p = \text{const}$ (изобарная) и $v = \text{const}$ (изохорная), обозначаемые соответствующими индексами.

4.4. КАЛОРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Внутренняя энергия. Смешение компонентов газовой смеси происходит при $Q = \text{const}$ и $L = 0$, поэтому, согласно первому закону термодинамики, и внутренняя энергия $U = \text{const}$.

Тогда

$$U_{см} = \sum_{i=1}^n U_i, \quad (4.10)$$

а удельная

$$u_{см} = U_{см} / m_{см} = \sum_{i=1}^n g_i u_i. \quad (4.11)$$

Энтальпия. В условиях адиабатного смешения компонентов смесей их энтальпия будет равна

$$H_{см} = \sum_{i=1}^n U_i + p_{см} \sum_{i=1}^n V_i = \sum_{i=1}^n (U_i + p_{см} V_i) = \sum_{i=1}^n H_i, \quad (4.12)$$

а удельная

$$h_{см} = H_{см} / m_{см} = \sum_{i=1}^n g_i h_i. \quad (4.13)$$

Энтропия. Энтропия смеси может быть определена из уравнения

$$S_{\text{см}} = S_{\text{смеш}} + \sum_{i=1}^n S_i, \quad (4.14)$$

где $S_{\text{смеш}} = -R_{\text{см}} \sum_{i=1}^n r_i \ln r_i$ — энтропия смешения смеси газов; $S_i = -[c_i \ln (T_{\text{см}}/T_0) - R_i \ln (p_{\text{см}}/p_0)] g_i^*$ — энтропия компонентов смеси; $T_0 = 0^\circ \text{C}$ и $p_0 = 0,1 \text{ МПа}$ — нормальные физические условия, при которых энтропия компонентов смеси равна нулю.

ГЛАВА 5

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

5.1. СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Коэффициент сжимаемости реальных газов. Реальные газы отличаются от идеальных тем, что их молекулы имеют конечные размеры и, обладая колебательной энергией, воздействуют друг на друга, создавая тем самым силы отталкивания или взаимного притяжения (рис. 5.1).

В связи с этим уравнение Клапейрона (1.1), характеризующее состояние идеальных газов, непригодно для расчетов реальных газов и паров. Отклонения уравнений реальных газов от (1.1) тем сильнее, чем больше плотность газа. Степень отклонения характеризуется коэффициентом сжимаемости

$$z = pV/RT.$$

Если коэффициент сжимаемости для идеальных газов $z = 1$, то для реальных газов $1 < z < 1$ (в зависимости от физических свойств газа, т. е. p и T).

Это отклонение хорошо видно из диаграммы состояния реальных газов (рис. 5.2), где в координатах $pV - p$ сопоставлены изотермы реального ($T = \text{const}$) и идеального ($pV = \text{const}$) состояний.

Если проанализировать произвольную область с точками $A - b - d - c$, то можно заметить следующее: участок $b - d$ характеризуется пониженной сжимаемостью, а участок $d - c$ —

* Это выражение легко вывести из уравнения типа (2.13 а).

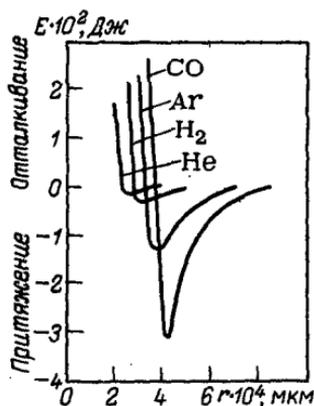


Рис. 5.1. Изменение энергии взаимодействия молекул некоторых газов в зависимости от расстояния r между молекулами

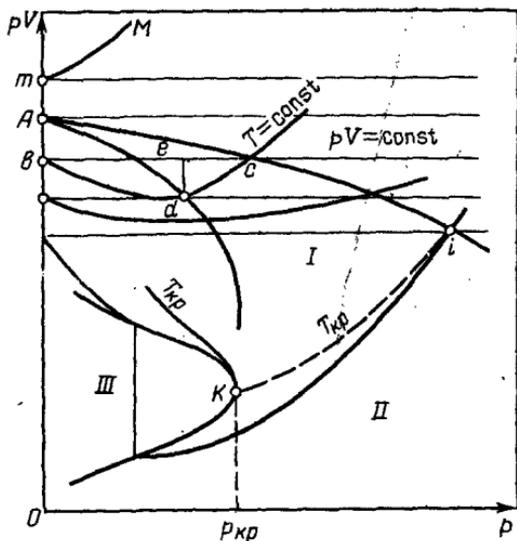


Рис. 5.2. pV - p -Диаграмма состояния реального газа

повышенной. В точке d сжимаемость реального и идеального газа одинакова.

Кривая $A-d$, соединяющая минимумы реальных изотерм, называется линией Бойля, а температура в минимальной точке на этой изотерме называется температурой Бойля.

При температуре, равной или близкой к температуре Бойля ($T_B \approx 2,75T_K$), реальный газ приближается по свойствам к идеальному, а при других состояниях необходимо вводить ряд коэффициентов. Для некоторых реальных газов с увеличением давления при температуре $t=0^\circ\text{C}$ z сначала падает, а затем растет (рис. 5.3), что указывает на наличие сил взаимного притяжения между молекулами.

Естественно, что в технике имеют дело с реальными газами, но можно отыскать области, в которых газ можно считать идеальным. К примеру, в теоретических расчетах воздух или продукты сгорания топлива рассматривают как идеальный газ, перегретый пар тоже как идеальный газ. В то же время воздух, находящийся при низких температурах и высоких давлениях, считают реальным газом.

Поэтому имея дело с реальными газами, необходимо прежде всего выяснить область состояний, в которой протекает термодинамический процесс.

Теплоемкость реальных газов. О свойствах реальных газов можно судить и по их теплоемкостям, которые весьма существ-

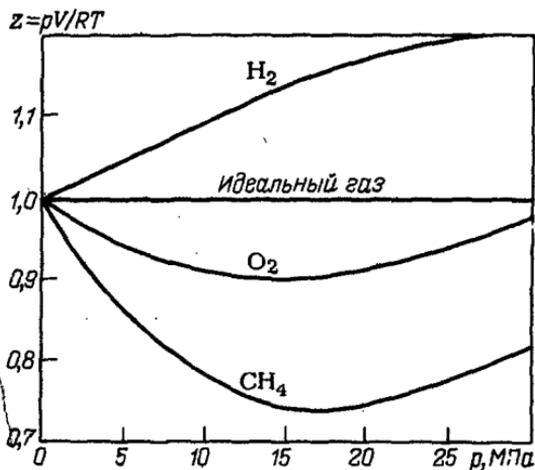


Рис. 5.3. Зависимость $z = f(p)$ -характеристики идеального и реальных газов от давления

вению зависят не только от температуры, но и от давления или объема.

С повышением давления молекулы объединяются, укрупняются. При пониженных температурах энергия расходуется на объединение этих молекул, поэтому теплоемкость газа (пара) растет медленно. При повышении температуры ассоциаты разрушаются, для чего требуется больший подвод энергии, следовательно, теплоемкость увеличивается. При достижении критической температуры теплоемкость газа (пара) достигает бесконечности. Дальнейший подвод энергии приводит к уменьшению интенсивности распада молекул и росту кинетической энергии их движения и температуры. В этой области температур и давлений теплоемкость падает. Это означает, что перегретый пар при этих температурах можно считать идеальным.

Для практических расчетов пользуются таблицами истинных значений теплоемкости реальных газов и паров, а при подсчете количества подведенного или отведенного тепла пользуются не истинными значениями теплоемкостей, а средними в интервале температур.

Уравнение состояния реальных газов. Исходя из кинетической теории газов уравнение состояния реального газа можно описать зависимостью Майера – Боголюбова

$$pV = mRT \left[1 - \sum_{\nu=1}^{\infty} \left[\frac{\nu}{\nu+1} \right] \left(\frac{B_{\nu}}{\nu V} \right) \right], \quad (5.1)$$

где B_v и ν — коэффициенты, выражающие потенциальную энергию взаимодействия молекул газа в зависимости от температуры и объема.

При малых значениях плотностей газа

$$B_v \approx -2b + 2a/RT,$$

тогда (5.1) принимает вид уравнения Ван-дер-Ваальса (1.2).

При расчете констант a и b для определенных газов можно пользоваться уравнениями

$$b = \left(\frac{1}{8}\right) \left(\frac{RT_{кр}}{p_{кр}}\right); \quad a = \left(\frac{27}{64}\right) \left(\frac{R^2 T_{кр}^2}{p_{кр}}\right),$$

где $p_{кр}$ — критическое давление; $T_{кр}$ — критическая температура.

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса применимо для однородного (однородного) рабочего тела (газа или жидкости) и оно дает только качественную оценку поведения реальных газов.

Количественную оценку состояния реальных газов дать очень сложно. Для этой цели при составлении термодинамических таблиц и расчетных диаграмм пользуются уравнением состояния (5.2) реального газа, предложенным М. П. Вукаловичем и И. И. Новиковым:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT \left[1 - \frac{A_1(T)}{v - b} - \frac{A_2(T)}{(v - b)^2} - \dots\right], \quad (5.2)$$

где $A_1(T) \dots A_2(T)$ — известные функции температуры; a и b — постоянные, как и в уравнении Ван-дер-Ваальса.

Многие энергетические установки в качестве рабочего тела используют пар (воды, аммиака, углекислого газа и др.), парогазовые смеси и плазму.

5.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДЯНОГО ПАРА

Водяной пар, обладая хорошими термодинамическими свойствами и не оказывая вредного действия на живые организмы и детали установок, нашел весьма широкое применение в различных тепловых машинах и аппаратах. Закономерности изменения свойств водяного пара справедливы и для паров других веществ.

Водяной пар может быть получен путем *испарения* (парообразования со свободной поверхности жидкости при любой температуре), *кипения* (парообразования по всей массе жидкости при температуре кипения или насыщения $T_{кип}$) и *сублимации* (парообразования из твердого состояния в газообразное).

Процесс перехода из парообразного состояния в жидкое или твердое (кристаллическое) называется *конденсацией*.

Пар образуется *насыщенным и перегретым*.

Насыщенный пар — это пар, который образуется при кипении и находится в динамическом равновесии с жидкостью. Насыщенный пар может быть *сухим насыщенным* (не содержащим жидкости и имеющим температуру T , при данном давлении) и *влажным насыщенным* (состоящим из сухого насыщенного пара $m_{с.п}$ и жидкости $m_{ж}$).

Влажный насыщенный пар характеризуется *степенью сухости* X , равной отношению массы сухого пара во влажном к массе всего влажного пара, т. е.

$$X = \frac{m_{с.п}}{m_{в.п}} = \frac{m_{с.п}}{m_{с.п} + m_{ж}} = 0 + 1,0,$$

где $m_{с.п}$ — масса сухого пара во влажном насыщенном паре; $m_{в.п}$ — масса влажного насыщенного пара; $m_{ж}$ — масса жидкости во влажном насыщенном паре.

Для жидкости $X = 0$, для сухого насыщенного пара $X = 1,0$. *Перегретый* пар получается при подводе теплоты к сухому насыщенному пару при данном давлении. У перегретого пара температура $T > T_{кип}$.

Процесс получения перегретого пара состоит из трех последовательных стадий: подогрева воды до температуры кипения, парообразования и перегрева пара до требуемой температуры.

5.3. p - V - и T - S -ДИАГРАММЫ ВОДЯНОГО ПАРА

Рассмотрим процесс парообразования в p - V - и T - S -координатах.

Пусть вода при температуре 0°C и давлении p_0 занимает в цилиндре с подвижным поршнем объем V_0 (рис. 5.4, а). Это состояние воды отмечено точкой a_0^0 (рис. 5.5). Если при этом давлении подводить теплоту к жидкости, то температура ее будет повышаться до температуры насыщения $T_{кип}$ (кипения), а объем возрастать до V' (рис. 5.4, б). Система из однофазной превращается в двухфазную. Процесс подогрева воды до кипения изображается изобарой $a_0^0 - a_0'$ (рис. 5.5, а, б).

Дальнейший подвод теплоты к кипящей жидкости будет проходить при $T_{кип} = \text{const}$ и $p = \text{const}$. В цилиндре будут одновременно жидкость и пар в устойчивом равновесии (рис. 5.4, в) с объемом V_x . Заканчивается процесс парообразования, когда вся жидкость превратится в сухой пар с объемом V'' (рис. 5.4, г).

Изобарный и изотермический процессы образования пара отмечены на p - V - и T - S -диаграммах линиями $a_0^0 - a_0''$

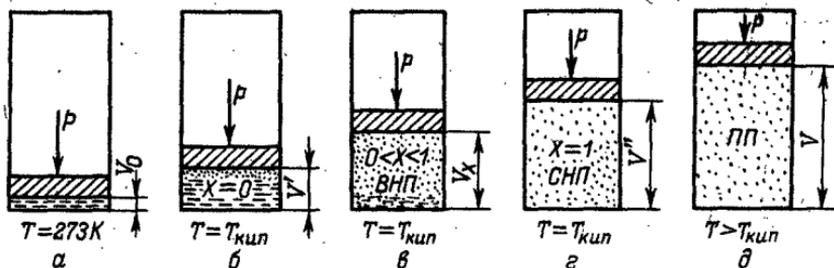


Рис. 5.4. К описанию процесса парообразования (ВНП – влажный насыщенный пар; СНП – сухой насыщенный пар; ПП – перегретый пар)

(рис. 5.5) и соответствуют состоянию влажного пара с переменной степенью сухости X . При дальнейшем подводе теплоты к сухому насыщенному пару при $p_0 = \text{const}$ температура и удельный объем его увеличатся до $T > T_s$ и $V > V''$ (рис. 5.4, д) и пар из сухого насыщенного перейдет в перегретый (линия $a''_0 - a_0$ на рис. 5.5).

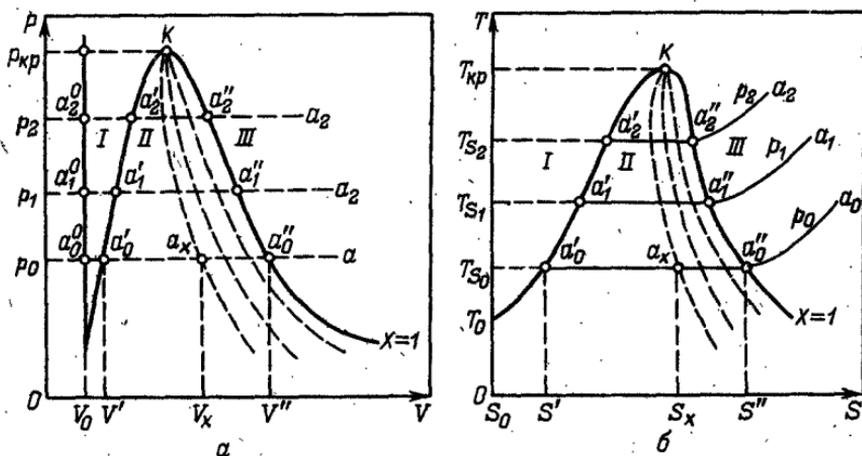


Рис. 5.5. p - V и T - S -Диаграммы водяного пара

Таким образом, изобара представляет собой процесс получения перегретого пара при постоянном давлении p_0 из жидкости с температурой 0°C . Рассуждая подобным образом, можно провести еще целый ряд аналогичных изобар при более высоких давлениях $p_1, p_2, p_3, \dots, p_k$, т. е. $a'_1 - a'_1 - a''_1 - a_1$; $a'_2 - a'_2 - a''_2 - a_2$; $a'_3 - a'_3 - a''_3 - a_3$ и т. д. до давления $p_{кр}$, при котором происходит мгновенный переход всей жидкости в сухой насыщенный пар (рис. 5.5, а, б).

Состояние, отвечающее $p_{кр}$, называется *критическим*, давление насыщения, температура насыщения и удельный объем в точке k — также *критическими* ($p_{кр} = 22,0$ МН/м²; $T_{кр} = 374,15$ °С; $v_{кр} = 0,00326$ м³/кг).

В результате на диаграмме получим совокупность начальных точек, соответствующих состояниям жидкости при 0 °С для давлений $p_0, p_1, p_2, \dots, p_{кр}$, кипящей жидкости и сухого насыщенного пара.

Соединив одноименные точки у изобар, получим три характерные линии и три области состояния водяного пара (I, II и III). Линия $a_0'' - a_1'' - a_2'' - \dots$ представляет совокупность состояний воды при температуре 0 °С.

На $p - V$ -диаграмме эта линия изображается в виде изохоры вследствие малой сжимаемости жидкости (например, изменение давления воды от 0,1 до 10 МПа вызывает уменьшение удельного объема всего лишь на 0,5%).

Линия $a_0' - a_1' - a_2' - \dots$ представляет совокупность состояний кипящей жидкости со степенью сухости $X = 0$. Эту линию называют *нижней (левой) пограничной кривой*, или *кривой кипящей жидкости*.

Линия $a_0'' - a_1'' - a_2'' - \dots$ представляет собой совокупность состояний сухого насыщенного пара со степенью сухости $X = 1,0$. Эту линию называют *верхней (правой) пограничной кривой*, или *кривой сухого насыщенного пара*. Таким образом, в $p - V$ - и $T - S$ -диаграммах различают три области состояния воды и водяного пара: I — область жидкости; II — двухфазная область влажного насыщенного пара с переменной степенью сухости X ; III — область перегретого пара.

Во всех трех областях диаграммы состояния все определяемые параметры принято обозначать соответствующими буквами со штрихами или без них. Параметры кипящей жидкости обозначают буквами с одним штрихом: V', S', H', p' и т. д. Параметры состояния влажного насыщенного пара обозначают буквами с индексом x : $-V_x, S_x, H_x, p_x$ и т. д. Параметры сухого насыщенного пара обозначают буквами с двумя штрихами: V'', S'', H'', p'' и т. д. Параметры состояния перегретого пара — без штрихов: V, S, H, p и т. д.

5.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВОДЫ И ВОДЯНОГО ПАРА

Процесс получения перегретого пара состоит из трех стадий: подогрева воды до температуры кипения (область I), парообразования (область II), перегрева пара до требуемой температуры (область III). Все стадии протекают при постоянном давлении и на диаграммах изображаются изобарой.

Параметры кипящей жидкости (см. рис. 5.5, область I). Подогрев воды ведется при постоянном давлении от 0°C до температуры насыщения $T_{\text{кпл}}$.

Количество теплоты, необходимое для этого, называется *теплотой жидкости* и определяется по формуле

$$Q_1 - Q_{\text{ж}} - H' - H_0 - \int_{T_0}^{T_s} c_{p,\text{ж}} dT,$$

так как

$$H_0 = 0, \text{ а } c_{p,\text{ж}} = \bar{c}_{p,\text{ж}} \left| \begin{matrix} T_s \\ T_0 \end{matrix} \right.,$$

то

$$Q_1 - Q_{\text{ж}} - H' = \bar{c}_{p,\text{ж}} \left| \begin{matrix} T_s \\ T_0 \end{matrix} \right. T_s,$$

Изменение внутренней энергии в этой области

$$\Delta U_1 = Q_1 - p_s(V' - V_0) - H' - p_s(V' - V_0).$$

Изменение энтропии

$$\Delta S_1 = S' - S_0 - \int_{T_0}^{T_s} (c_{p,\text{ж}} dT) / T = \bar{c}_{p,\text{ж}} \left| \begin{matrix} T_s \\ T_0 \end{matrix} \right. \ln \frac{T_{\text{кпл}}}{T_0}.$$

Параметры влажного насыщенного пара (область II). На линии $a' - a''$ (диаграмма $p - V$) происходит процесс парообразования, для осуществления которого необходимо затратить количество теплоты, называемое *теплотой парообразования*:

$$Q_{\text{II}} = r - H'' - H' = T_{\text{кпл}}(S'' - S').$$

По первому закону термодинамики

$$Q_{\text{II}} = \Delta U + L = U'' - U' + p_s(V'' - V') = r. \quad (5.3)$$

теплота парообразования расходуется на изменение внутренней энергии ($\approx 80\%$) и на работу насыщения ($\approx 20\%$).

Количество теплоты, необходимое для получения влажного пара со степенью сухости X определяют по формуле

$$Q_X = r(1 - X) - H' + rX.$$

Тепло, затраченное на испарение m (кг) кипящей жидкости, равно rm , тогда $S_X - S' = rm/T_{\text{кпл}}$, или

$$S_X = S' + rm/T_{\text{кпл}}$$

Параметры пара в этой области определяют по формулам:

$$V_X = V'(1 - X) + V''X, \quad S_X = S'(1 - X) + S''X,$$

$$H_X = H'(1 - X) + H''X.$$

Тогда степень сухости X при известных остальных параметрах определяется выражением

$$X = \frac{V_X - V'}{V'' - V'} = \frac{S_X - S'}{S'' - S'} = \frac{H_X - H'}{H'' - H'}$$

Параметры сухого насыщенного пара. Из (5.3) имеем $r = H'' - H'$, откуда $H'' = H' + r$.

Согласно второму закону термодинамики, $\Delta S = S'' - S' = r/T_{\text{кип}}$, откуда $S'' = S' + r/T_{\text{кип}}$.

Изменение внутренней энергии в любом процессе составляет $\Delta U = U_2 - U_1$.

Параметры перегретого пара. Количество теплоты, необходимое для подогрева пара до нужной температуры, равно

$$Q_{\text{пер}} = H - H'' = \int_{T_{\text{кип}}}^{T_{\text{пер}}} \bar{c}_p dT,$$

откуда

$$H = H'' + \bar{c}_p (T_{\text{пер}} - T_{\text{кип}}).$$

Согласно первому закону термодинамики, изменение внутренней энергии пара

$$\Delta U = Q_{\text{пер}} - p(V - V'') = (H - H'') - p(V - V'').$$

Изменение энтропии

$$\Delta S = S - S'' = \int_{T_{\text{кип}}}^{T_{\text{пер}}} \bar{c}_p \frac{dT}{T} = \bar{c}_p \ln \frac{T_{\text{пер}}}{T_{\text{кип}}},$$

где \bar{c}_p — средняя теплоемкость перегретого пара в интервале температур от $T_{\text{кип}}$ до $T_{\text{пер}}$.

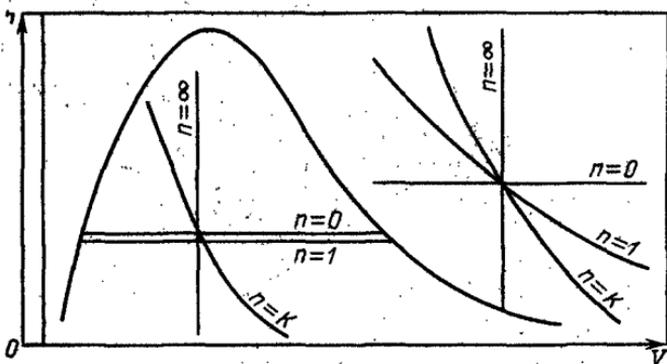


Рис. 5.6. Изображение частных термодинамических процессов водяного пара в p - V -координатах

Частные термодинамические процессы для водяного пара приведены на рис. 5.6, откуда видно, что перегретый пар можно считать идеальным газом.

5.5. $H-S$ -ДИАГРАММА ВОДЯНОГО ПАРА

Для практических расчетов процессов водяного пара Р. Молье в 1904 г. предложил $H-S$ -диаграмму (рис. 5.7), на которой теплота и энергия измеряются линейными отрезками вместо площадей, что позволило отказаться от планиметрирования.

В координатах $H-S$ сначала по табличным данным H' , S' и H'' , S'' строят нижнюю ($O-K$) и верхнюю ($K-C$) пограничные кривые.

Так как при $T_{\text{кип}} = 0$ S и H приняты равными нулю, нижняя пограничная кривая проходит через начало координат (кривая насыщения).

Далее на диаграмму наносят изобары, представляющие собой в области двухфазной системы прямые линии с постоянным углом наклона к оси абсцисс, поскольку

$$dH/dS = T_{\text{кип}} dS'/dS = T_{\text{кип}} = \text{const}$$

(т. е. изобары и изотермы совпадают).

В области перегретого пара изобары и изотермы расходятся: изобары – восходящие логарифмические кривые, а изотермы – почти горизонтальные прямые. Лишь около верхней пограничной кривой изотермы – кривые, обращенные выпуклостью вверх. Изохоры наносят пунктирными линиями, в области перегретого пара они идут круче изобар.

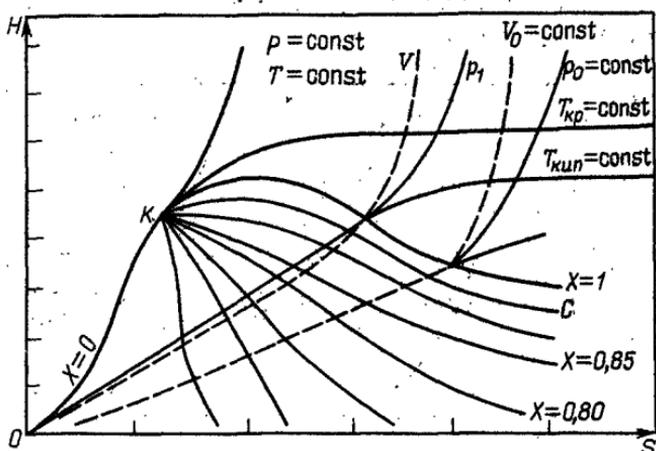


Рис. 5.7. $H-S$ -Диаграмма водяного пара

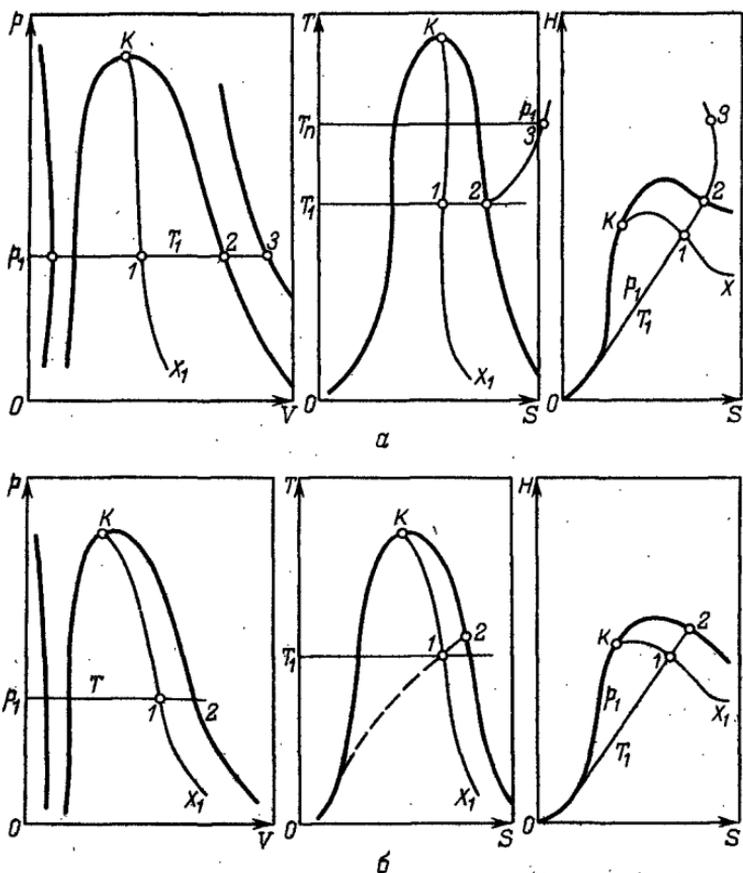


Рис. 5.8. Частные термодинамические процессы водяного пара в p - V -, T - S и H - S -координатах при изобарном (а) и изохорном (б) подводе теплоты (T_1 и p_1 — температура и давление в начале кипения, T_n — температура перегретого пара)

В области влажного пара наносят линии постоянной степени сухости $X = \text{const}$, исходящие из критической точки.

На диаграмме изобары, соответствующие большему давлению, располагаются ближе к оси ординат, изохоры — дальше.

Изотермы при больших температурах лежат дальше от оси абсцисс.

Адиабаты на диаграмму H - S не наносят, но адиабата есть линия, перпендикулярная оси абсцисс, так как $dS = 0$, $Q = 0$ (условия протекания адиабатного процесса).

Используя водяной пар в различных технологических системах можно осуществлять частные термодинамические процессы.

Приведем некоторые из них и покажем в $p-V$, $T-S$ и $H-S$ -диаграммах (рис. 5.8).

Так как пар из влажного насыщенного состояния 1 путем подвода тепла переводится в состояние 3 перегретого пара в процессе при постоянном давлении 1-2-3 (рис. 5.8, а), количество подведенного тепла легко определить по $T-S$ - или $H-S$ -диаграммам.

В процессе при постоянном объеме 1-2 (рис. 5.8, б) пар получается сухим насыщенным.

ГЛАВА 6

ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВОГО ПОТОКА

В различных технологических процессах химического производства, металлургии часто приходится использовать высокоскоростные газовые потоки: при сжигании газообразного, жидкого или твердого пылевидного топлива, при продувке жидкого металла (рафинирование и т. п.), при подаче дутья в вагранки, мартеновские и доменные печи, в системах пневматики и т. д. Техническая реализация потоков осуществляется в различных устройствах, таких как горелки, форсунки, диффузоры, сопла (конфузоры), фурмы и др., где процессы сопровождаются перемещением газа в пространстве с изменением термодинамических параметров.

Чтобы оценить термодинамику потока, целесообразно рассмотреть первый закон термодинамики для движущегося потока, термодинамику истечения газов, сопло Лаваля.

6.1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ДВИЖУЩЕГОСЯ ПОТОКА ГАЗА

Уравнение первого закона термодинамики (2.1) справедливо для газов, находящихся в покое; для газов, находящихся в движении, оно не учитывает изменения внешней кинетической и потенциальной энергии единицы количества вещества.

Рассмотрим термодинамическую систему (рис. 6.1). Газ с параметрами w_1 , p_1 , V_1 входит в машину через устройство 1 с сечением f_1 , получает теплоту Q и совершает работу L_r по вращению механизма 2 привода машины, затем выходит из корпуса 3 через устройство 4 с сечением f_2 с параметрами w_2 , p_2 , V_2 .

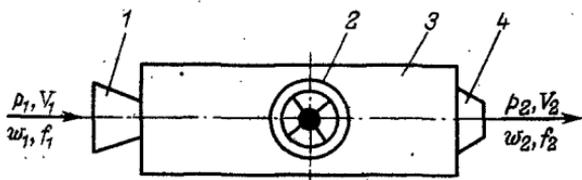


Рис. 6.1. К выводу 1-го закона термодинамики для движущегося потока газа

Энергетический (тепловой) баланс движущейся массы потока будет складываться следующим образом.

Со стороны входа 1 энергия потока газа складывается из внутренней энергии U_1 газа, потенциальной энергии p_1V_1 , кинетической энергии $w_1^2/2$ входящего в аппарат газа и подводимой к газу теплоты Q . Со стороны выхода 4 из аппарата энергия потока газа будет складываться аналогичным образом из внутренней энергии U_2 выходящего газа, потенциальной энергии p_2V_2 , кинетической энергии $w_2^2/2$ выходящего из аппарата газа и совершаемой им технической работы L_T .

Тогда уравнение теплового баланса, согласно закону сохранения энергии, будет иметь вид

$$U_1 + p_1V_1 + w_1^2/2 + Q = U_2 + p_2V_2 + w_2^2/2 + L_T. \quad (6.1)$$

Из (6.1) получаем уравнение первого закона термодинамики для потока газа

$$Q = (U_2 - U_1) + (p_2V_2 - p_1V_1) + (w_2^2/2 - w_1^2/2) + L_T. \quad (6.2)$$

Поскольку $U + pV = H$, получим

$$Q = (H_2 - H_1) + (w_2^2/2 - w_1^2/2) + L_T. \quad (6.3)$$

Записи (6.1) – (6.3) выражают уравнение первого закона термодинамики для потока газа. Чаще всего используется уравнение (6.3). В дифференциальной форме оно будет иметь вид

$$dQ = dH + wdw + dL_T. \quad (6.4)$$

Анализ уравнений (6.1) – (6.4) показывает, что подводимая теплота к движущемуся потоку газа расходуется на изменение теплосодержания газа, кинетической энергии, потенциальной энергии давления и на совершение технической работы.

6.2. ТЕРМОДИНАМИКА ИСТЕЧЕНИЯ ГАЗОВ

Термодинамика превращения энергии при истечении газов через сужающееся сопло (форсунки, горелки, фурмы и др.) имеет особенность, связанную с ускорением потока. При истечении газа через сопло определяемыми характеристиками являются скорость выхода потока и массовый расход.

На рис. 6.2 представлено сужающееся сопло с входным сечением f_1 и выходным f_2 . Газ поступает в сопло с параметрами w_1 , p_1 и V_1 , а выходит из сопла с параметрами w_2 , p_2 и V_2 .

Воспользовавшись уравнением первого закона термодинамики, определим зависимость скорости истечения w_2 из сопла от начальных и конечных параметров процесса. При расчете наложим два условия.

1. Поток газа внутри сопла движется без теплообмена с окружающей средой (т. е. в условиях адиабатного процесса), тогда $dQ = 0$ и $dS = 0$.

2. Техническая работа при движении газа отсутствует, т. е. в уравнении (6.4) $dL_T = 0$.

Тогда уравнение (6.4) принимает вид

$$w dw = -dH = -V dp. \quad (6.5)$$

Интегрирование (6.5) в пределах от состояния 1 до состояния 2 дает выражение

$$w_2^2/2 - w_1^2/2 = - \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{p_2}^{p_1} V dp = H_1 - H_2.$$

Учитывая, что $w_1 \ll w_2$, положим, что $w_1^2/2 = 0$. Тогда

$$w_2^2/2 = H_1 - H_2 = (U_1 + p_1 V_1) - (U_2 + p_2 V_2) = (U_1 - U_2) + (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (6.6)$$

В адиабатном процессе $U_1 - U_2$ есть работа и она выражается зависимостью $U_1 - U_2 = (p_1 V_1 - p_2 V_2) / (k - 1)$.

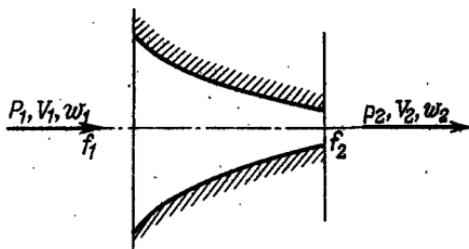


Рис. 6.2. Сужающееся сопло

Подставив выражение работы в (6.6) и преобразовав его, получим

$$w_2/2 - (\rho_1 V_1 - \rho_2 V_2) \left(\frac{1}{k-1} - 1 \right) - \frac{k}{k-1} (\rho_1 V_1 - \rho_2 V_2). \quad (6.7)$$

Тогда из (6.7) имеем

$$w_2 = \sqrt{\frac{2k}{k-1} (\rho_1 V_1 - \rho_2 V_2)} - \sqrt{\frac{2k}{k-1} \rho_1 V_1 \left(1 - \frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{V_2}{V_1} \right)}. \quad (6.8)$$

Для подсчета массового расхода воспользуемся уравнением неразрывности (сплошности)

$$G = w_2 f_2 \rho_2 = m w_2 f_2 / V. \quad (6.9)$$

Подставляя (6.8) в (6.9), получим, что

$$G = \sqrt{\frac{2k}{k-1} \rho_1 V_1 \left(1 - \frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{V_2}{V_1} \right)} m f_2 / V. \quad (6.10)$$

Из соотношения параметров в адиабатном процессе имеем

$$V_2/V_1 = (\rho_1/\rho_2)^{1/k}, \text{ а } V_2 = V_1 (\rho_1/\rho_2)^{1/k},$$

и подставляя эти соотношения в (6.10), получим

$$G = m f_2 \sqrt{\frac{2k}{k-1} \frac{\rho_1}{V_1} \left[\left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{2/k} - \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{(k+1)/k} \right]}. \quad (6.11)$$

Выражения (6.8) и (6.11) показывают, что скорость истечения газа из сужающегося сопла есть функция начальных и конечных параметров процессов, а массовый расход — функция

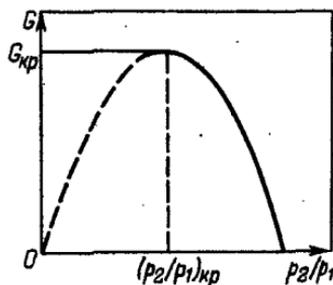


Рис. 6.3. Параметры процесса истечения

площади выходного сечения и тех же параметров процесса истечения. Эта зависимость имеет экстремумы: два минимума и один максимум (рис. 6.3), следовательно, существует такое отношение p_2/p_1 , когда расход G достигает максимальной величины. Это значение отношения давлений называют *критическим*.

6.3. СОПЛО ЛАВАЛЯ

Анализ выражений (6.8) – (6.11) показывает, что можно сконструировать сопло такой конфигурации, которая позволит получить истечение газа со сверхзвуковой скоростью. Какой должна быть конфигурация такого сопла, можно выяснить из анализа уравнения Гюгонио

$$df/f = (M^2 - 1)dw/w,$$

где $M = w/c$ – число Маха, характерный параметр газового потока; c – скорость света.

Из этого уравнения видно следующее: чтобы поток газа непрерывно ускорялся от дозвуковой скорости на входе до сверхзвуковой на выходе, необходимо выполнение условия $dw > 0$, а это означает, что тогда и $df > 0$. Это же возможно при $M > 1$ (при $M < 1$ $df < 0$).

Технически такой режим осуществлен в комбинированном сопле Лавалья, состоящем из сужающегося сопла-конфузора 1 и расширяющегося диффузора 2 (рис. 6.4, а).

Характер изменения скорости течения газа и его давления по длине сопла иллюстрирует рис. 6.4, б.

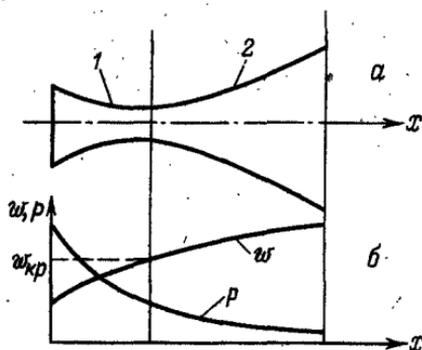


Рис. 6.4. Сопло Лавалья (а) и изменение скорости и давления газа в нем (б)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ТЕПЛОГЕНЕРАЦИИ

В различных теплоэнергетических установках источником теплоты является твердое, жидкое и газообразное топливо (табл. 7.1) или электрическая энергия.

7.1. ТЕПЛОГЕНЕРАЦИЯ ЗА СЧЕТ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА

Топливо — это вещество органического происхождения, при горении которого выделяется тепловая энергия. По происхождению топливо подразделяется на природное и искусственное (продукты переработки естественного топлива).

К промышленному топливу предъявляются следующие требования: достаточность запасов и доступность добычи; дешевизна; высокая теплотворная способность; невысокое содержание в них вредных и негорючих примесей; легкое возгорание и управляемость процессом горения.

Химический состав топлива. Все виды топлива характеризуются горючими органическими и негорючими органическими и минеральными составляющими. Негорючие органические примеси обычно сложные высокомолекулярные соединения. Минеральные примеси после сгорания топлива образуют золу и влагу.

Состав твердого и жидкого топлива описывается формулой, устанавливающей равенство по массе рабочего топлива:

$$C^p + H^p + O^p + N^p + S^p_g + A^p + W^p = 100\%, \quad (7.1)$$

где C^p , H^p , O^p , N^p и S^p_g — содержание каждого элемента, % (масс.); S^p_g — летучая сера; A^p — содержание золы; W^p — содержание влаги. Индексы наверху показывают к какому топливу относятся результаты анализа: p — рабочему; s — сухому; g — горючей массе; o — органической массе.

Таблица 7.1. Виды топлив

Агрегатное состояние	Природное топливо	Искусственное топливо
Твердое	Древесина, бурый и каменный угли, торф, антрацит, горючие сланцы	Древесный уголь, каменно-угольный кокс, брикеты термоантрацита, пылеугольное топливо, нефтяной кокс
Жидкое	Нефть	Бензин, керосин, лигроин, мазут, моторные топлива
Газообразное	Природный газ, попутный и шахтный газы	Сжиженный, коксовый, доменный генераторный и нефтяной газы и др.

Наличие влаги в топливе снижает тепловой эффект горения, поскольку уменьшает долю горючего компонента, так как испаряясь, отнимает часть теплоты, выделяющейся при горении. Массу топлива, освобожденную от влаги, называют *сухой*:

$$C^c + H^c + O^c + N^c + S_d^c + A^c = 100\%.$$

Негорючая минеральная составляющая после сгорания топлива превращается в золу, состоящую из солей натрия, калия, магния, кальция и разных оксидов, сульфидов и сульфатов. Зола является балластом топлива, понижающим теплоту его сгорания.

Исключая из сухого состава золу, получают состав топлива по *горючей* массе:

$$C^g + H^g + O^g + N^g + S_d^g = 100\%.$$

Нежелательной примесью в топливе является и сера. Она ухудшает качество топлива, отравляет окружающую среду, корродирует элементы печей и устройств. Горючую массу без серы называют *органической*:

$$C^o + H^o + O^o + N^o = 100\%.$$

Состав топлива по одной массе через состав по другой можно выразить формулами пересчета, которые приведены в табл. 7.2.

В природном газе основной горючей составляющей является метан (от 80 до 98%), в искусственных – метан, водород, оксид углерода, непредельные углеводороды.

Теплотворная способность топлива. Теплотой сгорания или теплотворной способностью топлива называется количество теплоты, выделяемое при полном сгорании единицы массы или объема топлива (кДж/кг или кДж/м³).

Различают высшую Q_v и низшую Q_n теплоты сгорания. Продукты сгорания топлива содержат пары воды, которые либо остаются в парообразном состоянии, либо конденсируются. Количество тепла, выделяющегося при полном сгорании единицы топлива, при условии, что вода, содержащаяся в продуктах сгорания, сконденсирована, называется *высшей теплотой сгорания* (теплотворной способностью). В этих условиях тепло, затраченное на парообразование, возвращается.

Количество тепла, выделяющегося при полном сгорании единицы топлива, при условии, что испаряющаяся влага находится в продуктах сгорания в виде пара, называется *низшей теплотой сгорания*. В этих условиях продукты сгорания покидают рабочее пространство агрегата с температурой не менее 100° С.

Реально в рабочем пространстве агрегатов создаются условия высоких температур, при которых выделенные пары топлива

Таблица 7.2. Формулы пересчета состава топлива по одной массе в состав по другой

Топливная масса	Топливная масса, на которую ведется пересчет			
	Органическая	Горючая	Сухая	Рабочая
Органическая	1	$\frac{100 - S_g^*}{100}$	$\frac{100 - (S_g^* + A^c)}{100}$	$\frac{100 - (SP + AP + WP)}{100}$
Горючая	$\frac{100}{100 - S_g^*}$	1	$\frac{100 - A^c}{100}$	$\frac{100 - (AP + WP)}{100}$
Сухая	$\frac{100}{100 - (S_g^* + A^c)}$	$\frac{100}{100 - A^c}$	1	$\frac{100 - WP}{100}$
Рабочая	$\frac{100}{100 - (SP + AP + WP)}$	$\frac{100}{100 - (AP + WP)}$	$\frac{100}{100 - WP}$	1

в пределах зоны горения не конденсируются, а вместе с другими продуктами сгорания отводятся в атмосферу. Поэтому низшая теплота сгорания и является технической характеристикой топлива конкретного состава.

Высшая и низшая теплоты сгорания рабочего топлива связаны между собой соотношением

$$Q_B^p - Q_H^p = qW_{np},$$

где q — теплота испарения от 293 до 373 К и охлаждения влаги от 373 до 293 К, $q = 2512$ кДж/м³; W_{np} — содержание влаги в продуктах сгорания топлива, кг/м³ (при нормальных физических условиях).

Известно, что для твердого и жидкого топлива

$$W_{np} = (9HP + W^p)/100 \text{ (кг/кг топлива),}$$

тогда

$$Q_H^p = Q_B^p - 25,12(9HP + W^p) \text{ МДж/кг или МДж/м}^3.$$

Практически расчет низшей теплоты сгорания топлива ведут по полуэмпирическим формулам:

для твердого и жидкого топлива

$$Q_H^p = 0,339 C^p + 1,03 H^p - 0,109(O^p - S_D^p) - 0,0251(9HP + W^p) \text{ МДж/кг;}$$

для газообразного топлива

$$Q_H^p = 0,01(Q_{CH_4} CH_4 + Q_{C_2H_6} C_2H_6 + Q_{C_3H_8} C_3H_8 + \dots) \text{ Дж/м}^3,$$

где Q_{CH_4} , $Q_{C_2H_6}$, $Q_{C_3H_8}$ и т. д. — тепловые эффекты реакций окисления данного горючего компонента, Дж/м³; CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и т. д. — содержание горючих компонентов в сухой массе газообразного топлива; % (об.).

В табл. 7.3 приведены тепловые эффекты некоторых реакций окисления.

Если известны значения теплотворной способности каждого из компонентов $Q_{H_i}^p$ топлива, то его низшую теплоту сгорания можно определить по следующей зависимости:

$$Q_{H_i}^p = \sum_{i=1}^n Q_{B_i}^p r_i \quad (7.2)$$

где r_i — объемная или массовая доля компонента.

Условное топливо. Сравнение теплот сгорания различных видов топлив ведут по условному топливу (у. т.). Низшая теплота сгорания такого топлива равна 29,3 МДж/кг.

Для оценки твердого, жидкого и газообразного топлива пользуются калорийным эквивалентом

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_k &= Q_H^p/29,3 \text{ [кг у. т./кг р.т]} \\ &\text{или [кг у.т./м}^3 \text{ р. т.]} \text{ (р.т. — реальное топливо).} \end{aligned}$$

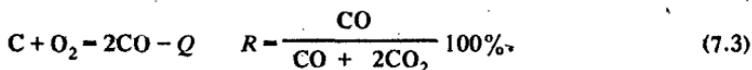
Таблица 7.3. Тепловые эффекты реакций окисления

Реакция	Тепловой эффект реакции	
	МДж/кг	МДж/м ³
$C + O_2 = CO_2$	34,7	—
$CO + 0,5O_2 = CO_2$	—	12,64
$H_2 + 0,5O_2 = (H_2O)_{ж}$	143,1	12,77
$H_2 + 0,5O_2 = (H_2O)_{пар}$	121	10,76
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2(H_2O)_{пар}$	—	35,82
$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2(H_2O)_{пар}$	—	59,07
$C_2H_6 + 3,5O_2 = 2CO_2 + 3(H_2O)_{пар}$	—	63,75
$C_3H_8 + 4,5O_2 = 3CO_2 + 3(H_2O)_{пар}$	—	86,00
$H_2S + 1,5O_2 = SO_2 + (H_2O)_{пар}$	—	1473
$S + O_2 = SO_2$	91,5	—

Горючесть и реакционная способность топлива. Способность твердого топлива реагировать с кислородом называется *горючестью*. Это потеря массы топлива при пропускании через него кислорода в течение 10 мин при $t = 800^\circ C$.

Способность твердого топлива реагировать с кислородом газообразных оксидов называется *реакционной способностью (R)*.

По реакционной способности топлива можно судить о способности топлива восстанавливать газы. Например, способность кокса восстанавливать диоксид углерода по реакции



Так, в печах при сжигании топлива в толстом слое следует использовать топливо с низким значением R , ибо реакция (7.3) в них пойдет с таким тепловым эффектом Q , что температура резко упадет и процесс восстановления будет невозможным.

Процессы горения топлива. Процессы взаимодействия топлива с окислителем (кислородом воздуха), протекающие с выделением большого количества тепла и сопровождающиеся возникновением пламени, называются *горением*.

Стадия горения топлива предшествует стадия смешения его с окислителем. Механизм горения разных видов топлива различен и зависит от условий смешения топлива и воздуха.

Твердое топливо (в виде кусков) может сжигаться в тонком слое (на колосниках в топках, рис. 7.1, а) или в толстом слое (например, в вагранках, рис. 7.1, б). Жидкое, пылевидное и газообразное топливо сжигается в факеле (рис. 7.2). В тонком слое горение начинается на колосниках и здесь же заканчивается. В толстом слое горение протекает в нескольких зонах. Сначала в кислородной зоне идет реакция $C + O_2 = CO_2$,

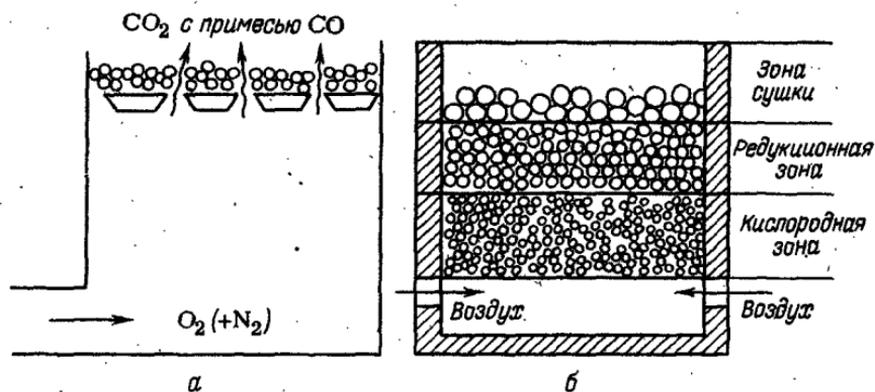


Рис. 7.1. Схема горения топлива в тонком (а) и толстом (б) слоях

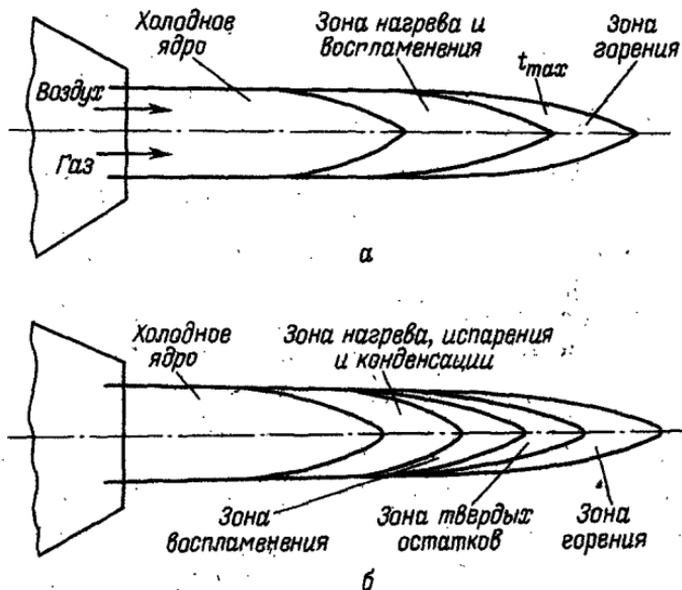
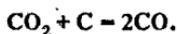


Рис. 7.2. Зоны пламени при горении газообразного (а) и жидкого или пылевидного (б) топлив

далее CO_2 поднимается вверх, поступает в редуционную зону, где реагирует с углеродом



Горение газа происходит в объеме, и тепломассообмен протекает в одной фазе. Такой процесс горения называется *гомогенным*.

Горение жидкого или твердого топлива происходит с поверхности и тепломассообмен протекает в разных фазах. Такой процесс горения называется *гетерогенным*.

Гомогенное и гетерогенное горение может протекать как в *кинетической*, так и в *диффузионной* областях.

При кинетическом гомогенном горении топливно-воздушная смесь подается в зону горения уже подготовленной, и скорость горения определяется скоростью реакции окисления.

При диффузионном гомогенном горении процессы перемешивания и горения топлива с воздухом протекают одновременно. Следовательно, скорость горения определяется временем перемешивания топливно-воздушной смеси. В обоих случаях процесс окисления протекает одновременно во всем объеме топливно-воздушной смеси.

Кинетическое гетерогенное горение наблюдается в том случае, когда скорость диффузии в порах твердого топлива выше скорости реакций горения. В этом случае скорость горения определяется скоростью химической реакции.

Диффузионное гетерогенное горение имеет место, когда горение тормозится диффузией; в результате реакции окисления выделяется значительное количество теплоты.

Процесс гетерогенного горения протекает на поверхности раздела фаз. Однако такая классификация не всегда строга, поскольку гетерогенное горение часто сопровождается элементами гомогенного. Так, при нагревании твердого топлива, например, угля, из него выделяются летучие вещества и, соединяясь на поверхности твердой частицы угля с кислородом, сгорают в режиме гомогенного горения, а при нагревании распыленного на капли жидкого топлива (нефти, мазута и др.) каждая капля, испаряясь, образует парообразную смесь с кислородом и тоже сгорает в гомогенном режиме.

Горение топлива сопровождается потерями теплоты в окружающую среду. Интенсивное горение начинается в том случае, когда выделяющееся количество теплоты равно или превышает количество теплотопотерь в окружающую среду. Этот момент соответствует температуре воспламенения топлива. При достижении этой температуры происходит ускорение реакций окисления,

переходящее в бурный процесс выгорания топливно-воздушной смеси.

Тепловой баланс процесса горения. Чтобы определить температуру горения топлива, нужно составить тепловой баланс зоны горения:

$$Q_n^p + Q_T^p + Q_B^p = Q_{пр} + Q_{нед} + Q_{о.с} + Q_{дис} \quad (\text{Дж/кг или Дж/м}^3),$$

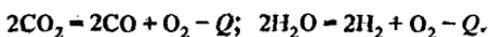
где Q_n^p — низшая теплота сгорания топлива; $Q_T^p = c_T T_T$ и $Q_B^p = c_B T_B \alpha V_B^T$ — физическое тепло топлива и воздуха, вносимое в зону горения ($\alpha = V_B/V_B^T$ — коэффициент расхода воздуха: V_B — объем воздуха, израсходованный на сгорание топлива, V_B^T — теоретически необходимый расход воздуха); $Q_{пр} = c_{пр} T_{пр} V_{пр}$ — теплота продуктов сгорания, покидающих зону горения; $Q_{нед}$ — потери тепла в зоне горения из-за недожога топлива; $Q_{о.с}$ — потери тепла в окружающую среду; $Q_{дис}$ — потери тепла на диссоциацию продуктов сгорания в зоне горения; c_T , c_B , $c_{пр}$ — средние теплоемкости соответственно топлива, воздуха и продуктов сгорания, Дж/(кг · К) или Дж/(м³ · К); $V_{пр}$ — объем продуктов сгорания, м³.

Температура продуктов сгорания топлива. После составления теплового баланса (например, в процессе работы высокотемпературных агрегатов) следует определить температуру продуктов сгорания топлива. Различают *калориметрическую*, *теоретическую* и *действительную* температуры продуктов сгорания топлива.

Калориметрическую температуру продуктов сгорания топлива можно определить для адиабатных условий, т. е. в предположении, что $Q_{дис} = 0$,

$$T_k = Q_n^p / c_{пр} V_{пр}.$$

Однако в реакционной зоне горения часть продуктов сгорания диссоциирует с поглощением тепла:



Тогда *теоретическая* температура, с учетом затрат теплоты на диссоциацию будет определяться формулами:

в случае понижения температуры

$$T_T = (Q_n^p - Q_{дис}) / c_{пр} V_{пр},$$

в случае повышения температуры

$$T_T = (Q_n^p + Q_T^p + Q_B^p - Q_{дис}) / c_{пр} V_{пр}.$$

Действительная температура в печи ниже теоретической и зависит от отдачи тепла, величина которого зависит от конструктивных особенностей камеры сгорания:

$$T_d = \eta_n (Q_n^p + Q_T^p + Q_B^p - Q_{нед} - Q_{о.с} - Q_{дис}) / \sum_{i=1}^n c_i V_i,$$

где η_n — пирометрический коэффициент, $\eta_n = T_{пр}/T_T$; c_i и V_i — теплоемкость и объем отдельных компонентов продуктов сгорания.

7.2. ТЕПЛОГЕНЕРАЦИЯ ЗА СЧЕТ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ

Преобразование электрической энергии в тепловую в промышленных печах очень перспективно, так как имеет ряд достоинств:

достижение любой температуры за счет концентрации большой энергии в малых объемах;

возможность совмещения электронагрева с электрофизическими и электрохимическими процессами воздействия на обрабатываемый материал;

создание условий для автоматизации процессов нагревания, охлаждения и переработки сырья и изделий;

возможность регулирования термодинамических параметров (T , p , ρ и др.);

экологическая чистота из-за отсутствия дымовых газов.

Однако наряду с достоинствами теплогенерация за счет электроэнергии имеет и недостатки, а именно:

увеличение эксплуатационных затрат;

более сложное оборудование;

меньшая надежность и долговечность электрических печей.

Теплофизические основы теплогенерации за счет электроэнергии. При прохождении электрического тока в реальной среде возникает электромагнитное поле и выделяется тепло. Подобно температурному полю, полю скоростей и т. п. электромагнитное поле характеризуется векторными функциями координат и времени: напряженностью электрического поля $[E = E(r, \tau)]$, напряженностью магнитного поля $[H = H(r, \tau)]$, электрической индукцией $[D = D(r, \tau)]$, магнитной индукцией $[B = B(r, \tau)]$, где r — радиус-вектор пространственных координат; τ — время.

Общая теорема переноса энергии в электромагнитном поле принадлежит русскому физiku Н. А. Умову и английскому физiku Дж. Г. Пойнтингу и в теории электромагнетизма носит название теоремы Умова — Пойнтинга. Данная теорема рассматривает прохождение электромагнитного поля через среду объемом V с поверхностью S в двух случаях:

1) при отсутствии источников энергии в этом объеме (в диэлектрике — среде, лишенной проводимости, например, в пластмассах, кварце плавленном, воздухе и т. д.);

2) при наличии источников энергии в данном объеме (в проводнике, имеющем заряженные частицы, движение которых создает электрический ток — ток проводимости, например, в металлах: Fe, Al, Cu, Pb, Sn и их сплавах).

Превращение электрической энергии в тепловую может осуществляться в результате следующих процессов:

благодаря току проводимости в проводящих средах (закон Джоуля–Ленца); электрических разрядов в газах; ускорения потока электронов; электрической поляризации диэлектриков; магнитной поляризации ферромагнитных материалов; когерентного излучения оптического квантового генератора.

Теплогенерация по закону Джоуля–Ленца. Кристаллическая решетка металлов является проводящей средой при наложении электромагнитного поля. Упорядоченное движение электронов в решетке вызывает ток проводимости с плотностью

$$J = -N_e e v,$$

где J – плотность тока проводимости, A/m^2 ; N_e – число электронов проводимости в кристаллической решетке, m^{-3} ; $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона; $v = 10^{-3} + 10^{-5}$ м/с – скорость движения электронов.

Электромагнитное поле напряженностью E и с энергией W_{cp} вызывает тепловые колебания ионов, которые нарушают период решетки, препятствуют движению электронов и создают электрическое сопротивление току проводимости. В результате *сопротивления* прохождению тока в среде выделяется тепло.

Работа электрических сил F пойдет на изменение тепловой энергии q_0 в единице объема нагреваемого тела, т. е.

$$N_e v F = JF/e = IE = q_0, \quad (7.4)$$

Зависимость (7.4) и представляет собой закон Джоуля–Ленца. В общем виде закон Джоуля–Ленца можно записать в виде

$$Q = I^2 R \tau,$$

где I – сила тока, А; R – сопротивление, Ом; τ – время, с.

Ток проводимости можно создать в проводимой среде *контактным*, или *кондукционным*, подводом электрической энергии. Иногда кондукция невозможна (по технологическим или электротехническим причинам). Тогда ток проводимости индуцируют (наводят) в виде вихревых токов проводимости. Такой подвод энергии называют *индукционным*.

Следует отметить, что величина и равномерность распределения q_0 в объеме V зоны теплогенерации зависят от параметров электромагнитного поля (E , H и f), электрофизических свойств среды (ρ , μ), размеров зоны и эквивалентной глубины проникновения поля.

Эквивалентная глубина проникновения поля (δ_3 , м) в среде определяется зависимостью

$$\delta_3 = \sqrt{2 / (\omega \mu_a \sigma)} \approx 500 \sqrt{\rho / (\mu_r f)},$$

где $f = \omega / 2\pi$ — частота колебаний поля, Гц; $\sigma = 1/\rho$ — удельная электрическая проводимость, См/м; ρ — удельное электрическое сопротивление, Ом · м; $\mu_a = \mu_r \mu_0$ — абсолютная магнитная проницаемость; μ_r — относительная магнитная проницаемость; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ — магнитная постоянная, Г/м.

Величина σ_3 является очень важной характеристикой при нагревании металла прямым кондукционным или индукционным способом и ее следует согласовать с размерами поперечного сечения нагреваемого тела.

Теплогенерация за счет электрических разрядов в газах. Электропроводность газа очень мала, поэтому в обычных условиях теплогенерацию за счет электроэнергии осуществить невозможно. Однако если на газ наложить электромагнитное поле, то в газе образуется электрический разряд. При этом усиливается колебательное движение атомов, происходит их диссоциация, ионизация. В результате соударения этих частиц выделяется энергия, повышающая температуру газа и соответственно его энтальпию.

Энергия ионизации атомов равна энергии разрыва связи атома с электроном. Для того чтобы осуществить процесс ионизации в результате соударения частиц, нужно приложить энергию W , большую энергии ионизации W_n :

$$W = 1,5kT.$$

На создание электрического разряда в газах нужно затратить суммарную энергию W_Σ , определяющуюся из соотношения

$$W_\Sigma = W_n + W_3 + W_d,$$

где W_3 — энтальпия газа; W_n и W_d — затраты энергии на ионизацию атомов и диссоциацию многоатомных молекул.

Используются следующие типы электрических разрядов в газе:

коронный (для ионизации аэрозолей, очистки дымовых газов в электрофильтрах и др.);

искровой (при электроэрозионной обработке металлов);

тлеющий (для распыления металлов при получении тонких пленок);

дуговой (в дуговых, рудовосстановительных, плазменно-дуговых печах, при дуговой сварке, в электрохимических горелках и др.).

Для реализации любого из перечисленных типов электрического разряда нужно создать межэлектродный промежуток разряда, состоящий из трех зон: 1) катод и катодная область; 2) столб дуги; 3) анодная область и анод.

Зоны различаются энергетическими преобразованиями и видом теплообмена. Так, нагрев катода обусловлен рекомбинацией положительных ионов и теплопроводностью от слоя плазмы в столбе дуги. В катодной области и столбе дуги теплопередача осуществляется теплопроводностью, излучением и конвекцией.

Температура при переходе от катода к аноду возрастает от 3000 К на катоде до 5000–8000 К и более на аноде.

В анодной области и на аноде электроны приобретают дополнительную кинетическую энергию за счет энергии электрического поля и внедряются в кристаллическую решетку материала анода, локально повышая температуру анода. Генерируемое на аноде тепло расходуется на нагрев, плавление, перегрев жидкого металла. Далее это тепло излучения и конвекции передается в окружающую среду наряду с потерями тепла из-за теплопроводности через анод.

Электрическая мощность, например, дугового разряда P_d соответствует тепловой мощности и равна

$$P_d = I_d U_d,$$

где I_d — сила тока дугового разряда; U_d — напряжение дуги.

Поскольку $P_d = Q/\tau$, то теплогенерация $Q = I_d U_d \tau$.

Теплогенерация за счет ускорения потока электронов. Преимущество этого процесса теплогенерации состоит в том, что процесс происходит в вакууме и обеспечивает высокую чистоту получаемого вещества. Данный процесс известен под названием *электронно-лучевого нагрева*. Если на электрон с зарядом e наложить электрическое поле напряженностью E в вакууме ($\approx 5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3}$ Па), то его потенциальная энергия электрона преобразуется в кинетическую энергию W_e движения с последующим преобразованием в тепловую энергию:

$$W_e = 0,5 m_e v_e^2,$$

где m_e — масса электрона; v_e — скорость движения электрона.

Электрическое поле формирует направленный поток быстро-летящих электронов (электронный луч). Мощность электронного луча можно определить по формуле

$$P = NK/\tau = (Ne/\tau) U_e = I_e U_e = KU_e^2/2,$$

где $I_e = Ne/\tau$ — сила тока электронов в вакууме; U_e — ускоряющее напряжение; K — постоянная, характеризующая размеры и форму катода и анода.

Теплогенерация при электрической поляризации диэлектриков. Данный вид теплогенерации является единственным способом нагревания диэлектриков и представляет собой прямой ввод энергии в зону технологического процесса (прямой диэлектрический нагрев).

В диэлектриках нет свободных электронов, однако под воздействием переменного электрического поля напряженностью E диэлектрик поляризуется в направлениях, совпадающих с вектором напряженности \vec{E} , в результате чего связанные заряды смещаются от положений равновесия. Такое смещение связанных зарядов вызывает электрический ток (ток смещения), называемый *током поляризации*, с вектором электрического смещения $\vec{D} = \epsilon_a \vec{E}$ (ϵ_a — диэлектрическая проницаемость нагреваемого материала).

От распределения вектора \vec{D} и зависит равномерность теплогенерации q_v по всему объему зоны нагрева.

Важной характеристикой в данном процессе является удельная скорость преобразования энергии

$$v = f(E, f, \epsilon_a).$$

Приращение энергии электрического поля в диэлектрике определяется из выражения

$$dW_e = \int_V E dD dV,$$

где $E dD = dW_d$ — приращение объемной плотности энергии, Дж/м³.

Теплогенерация при магнитной поляризации ферромагнитных материалов. При перемагничивании в переменном электромагнитном поле ферромагнитных материалов происходит теплогенерация под действием токов проводимости, что соответствует закону Джоуля—Ленца. Аналогично диэлектрикам приращение энергии магнитного поля ферромагнетиков определяется как

$$dW_m = \int_V H dB dV,$$

где $H dB$ — приращение объемной плотности энергии, Дж/м³.

Теплогенерация по подобному принципу способствует реализации кондукционного и индукционного нагрева по закону Джоуля—Ленца ферромагнитных материалов на основе Fe, Ni, Co.

Теплогенерация при использовании когерентного излучения оптического квантового генератора. Излучение оптических квантовых генераторов в виде узконаправленного пучка через систему линз позволяет в широких пределах изменить агрегатное состояние вещества: нагревать, плавить и доводить до

испарения тугоплавкие металлы, получать в любых изделиях малые отверстия и т. д.

По существу это бесконтактный ввод энергии высокой интенсивности в систему. Теплопередача энергии осуществляется следующим образом. Электроны проводимости металла поглощают кванты излучения hf , получая избыток кинетической энергии. Этот избыток энергии идет на изменение потенциальной энергии решетки металла. На поверхности металла образуется световое пятно, представляющее собой круговой поверхностный источник тепла. Локальный нагрев металла происходит на глубине до $10^{-6} - 10^{-5}$ см.

Как только размер нагретой области за промежуток времени t достигнет значения $R = \sqrt{at}$ (где a — коэффициент температуропроводности металла, m^2/c , t — время нагрева металла), осуществится перенос тепла по принципу электронной теплопроводности. Перспективы использования оптического квантового генератора в целом огромны — от плазменного нагрева до сверхвысокотемпературного. По мнению специалистов, разработка установок бесконтактного ввода энергии должна вытеснить сложное электронно-лучевое оборудование.

ГЛАВА 8

НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

8.1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ В ПРИЛОЖЕНИИ К ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

Во многих технологических процессах источником тепла становятся химические реакции. В связи с чем перед исследователями возникает ряд проблем, связанных с термодинамикой таких процессов (полиморфными и агрегатными превращениями, с определением тепловых эффектов реакций и др.).

Любая химическая реакция протекает с изменением внутренней энергии, которое проявляется в виде тепла или работы (в условиях $V, T = \text{const}$ или $p, T = \text{const}$). *Тепловой эффект реакции* — это теплота, выделенная или поглощенная системой при химической реакции, при условии, что система не совершает никакой работы, кроме расширения, а температура продуктов равна температуре исходных веществ. При постоянном

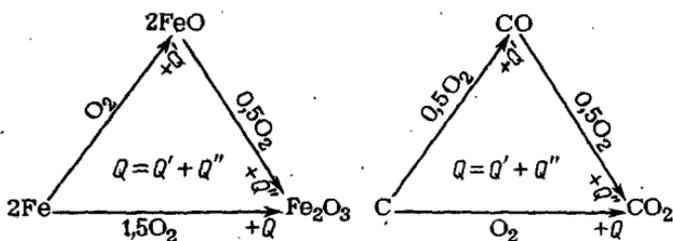


Рис. 8.1: К выводу закона Гесса

объеме тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии ΔU , при постоянном давлении – изменению энтальпии ΔH .

Для расчета тепловых эффектов реакции можно использовать первый закон термодинамики и закон Гесса. Хотя закон Гесса был открыт раньше (1840 г.), чем сформулирован и признан первый закон термодинамики, он является следствием последнего. Сущность его заключается в следующем: тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояний системы, но не зависит от пути, по которому протекает реакция.

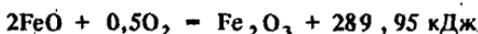
Это можно хорошо проиллюстрировать примерами получения высшего оксида железа и диоксида углерода (рис. 8.1). Для Fe_2O_3 :

Первый путь



Всего ... 823,75 кДж

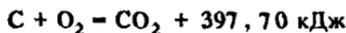
Второй путь



Всего ... 823,75 кДж

Для CO_2 :

Первый путь



Всего ... 397,70 кДж

Второй путь



Всего ... 397,70 кДж

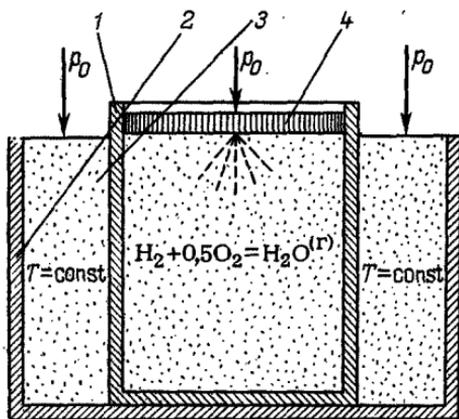
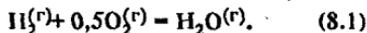


Рис. 8.2. К расчету теплоты образования паров воды

Как видно из приведенных примеров, начальные и конечные состояния образования соответствующих оксидов одинаковы, а пути их достижения разные.

Рассмотрим реакцию образования паров воды (рис. 8.2):



Вариант 1. $p, T = \text{const}$.

Цилиндр 1 с реагирующими в нем газами (H_2 и O_2) находится в термостате 2 с постоянной температурой (окружающая среда 3). Продукты реакции могут воспринимать давление окружающей среды через поршень 4.

Согласно уравнению (8.1), в результате реакции 1 кмоль H_2 и 0,5 кмоль O_2 образуется 1 кмоль паров воды $\text{H}_2\text{O}^{(r)}$ и выделяется теплота Q_p . При этом изменяется и объем. Если в начальном состоянии он соответствовал 1,5 моль, то в конце процесса 1 моль (22,4 л), т. е. $V_1/V_2 = 1,5$.

Это значит, что окружающая среда совершает над системой работу сжатия. Работу сжатия в изобарном процессе при нормальных физических условиях ($p_0 = 101,325$ кПа и $T_0 = 298,15$ К) можно определить по формуле:

$$L = \sum \mu_k p V_{\mu} - \sum \mu_n p V_{\mu} = (\sum \mu_k - \sum \mu_n) p V_{\mu} \quad (8.2)$$

где $\sum \mu_k$ — число молей продуктов реакции; $\sum \mu_n$ — число молей исходных веществ; V_{μ} — мольный объем — объем одного моля при p_0 и T_0 .

Преобразовав (8.2) в вид

$$L = (\sum \mu_k - \sum \mu_n) RT_0 \quad (8.3)$$

получим

$$L = (1 - 1,5) 8314 \cdot 298,15 = -1239000 \text{ Дж} = -1239 \text{ кДж}.$$

Таким образом если известно количество Q_p теплоты, выделившейся при горении водорода (можно измерить калориметрически), то используя первый закон термодинамики, имеем

$$Q_p = \Delta U + L \quad (8.4)$$

или

$$Q_{\mu p} = (U_{\mu}^k - U_{\mu}^n) + p(V_{\mu}^k - V_{\mu}^n) = (U_{\mu}^k + pV_{\mu}^k) - (U_{\mu}^n + pV_{\mu}^n). \quad (8.5)$$

Принимая во внимание, что $U_{\mu} + pV_{\mu} = H_{\mu}$, получим для 1 моль

$$Q_{\mu p} = \Delta H_{\mu} = \mu_{\kappa} H_{\mu} - \mu_{\pi} H_{\mu}$$

или

$$Q_p = \Delta H = \sum \mu_{\kappa} H_{\kappa} - \sum \mu_{\pi} H_{\pi}, \quad (8.6)$$

где H_{μ} — энтальпия реакции (8.1); Q_p — изобарный тепловой эффект реакции.

Из (8.6) видно, что тепловой эффект реакции (или изменение энтальпии) не зависит от пути процесса (одна стадия или несколько), а зависит от энтальпий в начальном и конечном состояниях.

Вариант 2: $V, T = \text{const}$.

Реакцию (8.1) можно осуществить и при постоянном объеме. Тогда, согласно первому закону термодинамики, $L = 0$, а

$$Q_p = Q_V = \Delta U. \quad (8.7)$$

Из (8.7) видно, что и изохорный тепловой эффект Q_V , равный изменению внутренней энергии ΔU , не зависит от пути перехода от исходного состояния к конечному. Он зависит только от начальных и конечных условий процесса.

Закон Гесса имеет огромное практическое значение, поскольку из частных следствий, вытекающих из него, можно определить некоторые термодинамические параметры системы.

Представив прямую и обратную реакции химических веществ как круговой процесс, будем иметь, что тепловой эффект такого процесса будет равен нулю, т. е.

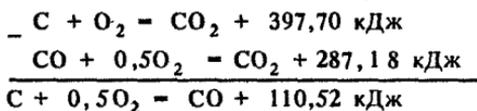
$$\Delta U_{\text{обр}} + \Delta U_p = 0, \quad (8.8)$$

где $\Delta U_{\text{обр}}$ — тепловой эффект реакции образования (теплота образования); ΔU_p — тепловой эффект разложения.

Это и есть одно из следствий закона Гесса: тепловые эффекты реакций образования и разложения равны по абсолютной величине и противоположны по знаку.

Второе следствие из закона Гесса можно сформулировать следующим образом: при наличии двух реакций, приводящих из различных начальных состояний к одинаковым конечным, тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое равен разнице между тепловыми эффектами указанных реакций.

Это видно на примере образования CO_2 :



Следовательно, тепловой эффект реакции превращения углерода в оксид СО составляет $Q = 110,52$ кДж или $-\Delta H = -110,52$ кДж (экзотермическая реакция). Третье следствие: при наличии двух реакций, приводящих из одинаковых начальных состояний к различным конечным, тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое равен разнице тепловых эффектов этих реакций. Таким образом, закон Гесса дает возможность определить теплоту образования соединений и тепловой эффект любой реакции.

Для расчета тепловых эффектов реакции обычно используют таблицы стандартных теплот образования или сгорания (за стандартное состояние принято состояние при 298,15 К и 1 атм $\approx 0,1$ МПа, обозначается значком « \circ »). Теплотой образования соединения называется тепловой эффект реакции образования его из простых (например, оксидов, гидридов) веществ. Последние определяют в колориметре. Теплоты образования соединений рассчитывают затем из систем уравнений по закону Гесса.

Теплоты образования обычно определяют при постоянном давлении, тогда их называют стандартными энтальпиями образования $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$. В справочных таблицах $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ приводят для температуры 298,15 К.

Чтобы найти значения тепловых эффектов при любой температуре, следует знать зависимость ΔH от T . В химической термодинамике эта зависимость определяется законом Кирхгофа:

$$[\partial(\Delta H)/\partial T]_p = \Delta c_p \quad (8.9)$$

либо

$$[\partial(\Delta U)/\partial T]_V = \Delta c_v. \quad (8.10)$$

Интегрирование (8.9) и (8.10) в интервале температур $T_1 - T_2$ приводит к зависимости

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT \quad (8.11)$$

или

$$\Delta U_{T_2} - \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_v dT.$$

Уравнения (8.9) – (8.11) можно применять и к физическим процессам испарения, плавления, конденсации, полиморфных и агрегатных превращений.

8.2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ В ПРИЛОЖЕНИИ К ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

Второй закон термодинамики при изучении химического равновесия позволяет определить (или предсказать) направление химической реакции и условия, способствующие ее протеканию (начальные концентрации реагентов, температура и давление). Использование первого закона термодинамики для этих целей невозможно. Он лишь устанавливает энергетический баланс процесса. *Химическое равновесие* означает равенство скоростей прямой и обратной реакций типа:



Количественное соотношение между веществами А, В, С и D при равновесии подчиняется *закону действующих масс*, установленному в 1864 г.: скорость гомогенной реакции при $T = \text{const}$ пропорциональна произведению концентраций (или парциальных давлений) реагирующих веществ, в степенях равных их стехиометрическим коэффициентам.

Например, для реакции



условием равновесия является равенство скоростей прямой v_1 и обратной v_2 реакций ($v = k p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B} \dots$, где k — константа скорости реакции):

$$k_1 p_{\text{CO}}^{\nu_{\text{CO}}} p_{\text{H}_2\text{O}}^{\nu_{\text{H}_2\text{O}}} = k_2 p_{\text{CO}_2}^{\nu_{\text{CO}_2}} p_{\text{H}_2}^{\nu_{\text{H}_2}},$$

где ν — соответствующие стехиометрические коэффициенты [для (8.13) $\nu_{\text{CO}} = \nu_{\text{H}_2\text{O}} = \nu_{\text{CO}_2} = \nu_{\text{H}_2} = 1$]; p — соответствующие парциальные давления реагентов CO, H₂O, CO₂ и H₂.

Следовательно,

$$k_1 p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} = k_2 p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}. \quad (8.14)$$

Для реакции типа



подобное условие будет иметь вид

$$k_1 p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2} = k_2 p_{\text{CO}_2}^2. \quad (8.16)$$

Уравнения (8.14) как и (8.16) можно изменить путем переноса значений парциальных давлений в правую часть, а постоянных k_1 и k_2 в левую:

$$k_2/k_1 = p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} / p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} = K_p,$$

где K_p — константа равновесия реакции.

Зная численное значение K_p можно рассчитать выход продуктов реакции при равновесии для заданных значений температуры и давления. Значения K_p позволяют выбрать оптимальные условия проведения реакции (экзотермической или эндотермической). Для расчета K_p применяют термодинамические соотношения, выделенные из второго закона термодинамики через энтропию, энтальпию или внутреннюю энергию.

Например, в изолированных системах энтропия S может только увеличиваться и при равновесии достигать максимума. Следовательно, ее можно использовать как критерий направленности протекающих процессов в данной системе. В неизолированных же системах (что и наблюдается в большинстве случаев на практике при $V = \text{const}$) таким критерием может быть энергия Гельмгольца F .

В процессах, протекающих при постоянном давлении $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$) таким критерием является энергия Гиббса G .

Зависимость константы равновесия от параметров состояния определяется следующими выражениями:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p - \quad (8.17)$$

стандартное изменение изобарно-изотермического потенциала;

$$d \ln K_p / dT = \Delta H / RT^2 - \quad (8.18)$$

уравнение изобары реакции;

$$d \ln K_c / dT = \Delta U^\circ / RT^2 - \quad (8.19)$$

уравнение изохоры реакции [при выражении K_p через концентрацию $K_p = K_c (RT)^{\Delta \mu}$, где $\Delta \mu$ — изменение числа молей];

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K_c - \quad (8.20)$$

уравнение изотермы реакции и др.

Покажем значимость уравнений (8.17) — (8.20) на примере ΔG . Если в уравнении (8.17) в равновесном процессе в изолированной системе $\Delta G = 0$ реакция не идет. При $\Delta G > 0$ идет обратная реакция, при $\Delta G < 0$ идет прямая реакция. Поэтому состояние равновесия отвечает минимуму ΔG . Такие же пояснения можно провести и на уравнениях (8.18) — (8.20).

Характер зависимости константы равновесия от температуры определяется типом реакции (экзотермическая или эндотермическая).

Если реакция эндотермическая ($Q > 0$), то $d \ln K / dT > 0$. При $dT > 0$ $d \ln K > 0$ и реакция развивается в прямом направлении, а при $dT < 0$ — в обратном. Если реакция экзотермическая ($Q < 0$), то $d \ln K / dT < 0$. При $dT > 0$ $d \ln K < 0$ и реакция идет в обратном направлении, а при $dT < 0$ — в прямом.

Это говорит о том, что соединения, образующиеся с поглощением тепла (эндотермические), более устойчивы при высоких температурах, а с выделением тепла (экзотермические) более устойчивы при низких. Таким образом, внешнее воздействие на реакцию определяет направление ее, что согласуется с принципом *Ле Шателье-Брауна* (принцип смещения равновесий): термодинамически система противостоит любому внешнему влиянию, усиливая то направление процесса, которое ослабляет внешнее воздействие. Так, увеличение давления в равновесной системе должно способствовать уменьшению объема системы, и равновесие должно сместиться именно в этом направлении.

8.3. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ В ПРИЛОЖЕНИИ К ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

Первый и второй законы термодинамики лежат в основе многочисленных расчетов равновесия различных процессов. Для расчета требуются экспериментальные данные, такие как теплоемкость c_p или c_v реагентов, тепловые эффекты реакций ΔH , константы равновесия K_p , изменения энергии Гиббса ΔG .

Если определение c_p , c_v и ΔH не представляет серьезных затруднений, то нахождение K_p и ΔG весьма проблематично, так как для достижения равновесия требуются порой длительное время, герметичная аппаратура, постоянство параметров процесса (реакции) и др.

Количественный расчет этих величин с помощью первого и второго законов термодинамики осуществить не удастся, что видно из следующего анализа.

Условия равновесия химических реакций в процессе определяются либо уравнением Гиббса

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

либо уравнением Гиббса-Гельмгольца

$$d(\Delta G^\circ/T)/dT = -\Delta H^\circ/T^2,$$

либо уравнением изобары реакции

$$d \ln K_p / dT = \Delta H^\circ / RT^2.$$

При интегрировании этих уравнений появляется неопределенная постоянная интегрирования A :

$$\Delta G^\circ = -T \int \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT + AT, \quad \ln K_p = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT - A/R,$$

которая и не позволяет определить числовые значения ΔG и K_p .

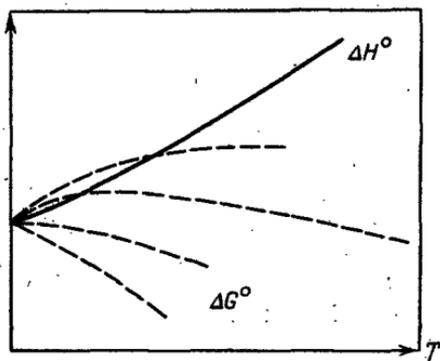


Рис. 8.3. Зависимость ΔH° и ΔG° от температуры

Это иллюстрирует и рис. 8.3, на котором представлены зависимости ΔH° и ΔG° от температуры. Если зависимость $\Delta H^\circ = f_1(T)$ есть однозначная кривая (сплошная кривая), то зависимость $\Delta G^\circ = f_2(T)$ не однозначна. Эта функция представлена несколькими линиями (пунктирные кривые),

положения которых зависят от значения постоянной интегрирования A .

Из общей зависимости $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ видно, что при температуре реакции, стремящейся к абсолютному нулю, $\Delta G = \Delta H$, так как $\Delta S \neq \infty$.

Как уже отмечалось выше, энтропия любого тела может быть определена из уравнения $S = k \ln W$. Так как термодинамическая вероятность W не может быть равной бесконечности, то и энтропия не может беспреступно возрастать.

Положение второго состояния этих кривых можно определить после определения величины A . Эмпирически эту величину можно найти по данным для ΔG° и ΔH° для одной температуры. Для теоретических расчетов величины A нужно знать какое-либо свойство, общее для всех тел. Температура абсолютного нуля и является таковым. При температуре абсолютного нуля все теплофизические свойства, выражающие зависимость их от температуры (c , λ , S и т. д.) стремятся к нулю.

Такое состояние называют *вырожденным*, и оно отражает общее свойство для всех веществ. Следовательно, существует какой-то принцип, дающий возможность определения величины A .

Таким принципом явился принцип Нернста, т. е. третий закон термодинамики, который устанавливает, что при понижении температуры термодинамической системы или вещества до абсолютного нуля изменение энтропии стремится к нулю, т. е. $\lim \Delta S = 0$; также c_p и c_v при $T = 0$ стремятся к нулю. Третий закон термодинамики позволяет найти значения энтропий веществ, участвующих в реакциях.

8.4. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

8.4.1. Основные понятия и определения

Однородные системы переменного состава, состоящие из двух и более веществ, называются *растворами*.

В зависимости от агрегатного состояния растворы разделяют на три группы: 1) газовые смеси; 2) жидкие растворы; 3) твердые растворы.

В главе «Газовые смеси» были рассмотрены термодинамические характеристики смесей идеальных и реальных газов как представителей газовых растворов. Здесь же остановимся на описании свойств жидких и твердых растворов и их разновидностей.

К жидким растворам относятся: растворы газов в жидкостях; растворы жидкостей в жидкостях; растворы твердых веществ в жидкостях.

Растворы твердых тел друг в друге называются твердыми растворами.

Компонент, содержащийся в растворе в большем количестве, называется *растворителем*, в меньшем — *растворенным веществом*.

Растворы с максимально возможной концентрацией растворенного вещества в растворе называются *насыщенными*.

Растворы, в которых содержание растворенного вещества мало по сравнению с содержанием растворителя, называются *разбавленными*.

Системы, состоящие из дисперсионной среды (растворителя) с распределенными в ней коллоидными частицами, называются *коллоидными растворами*.

Термодинамика растворов изучает зависимость свойств растворов от температуры, давления и состава. Для характеристики термодинамических свойств растворов пользуются понятиями *химический потенциал* компонентов, *термодинамическая активность*, *летучесть* и др.

Состав раствора. Для описания состава раствора, как термодинамической системы, используют обычно концентрации компонентов, выраженные в массовых или мольных долях или числах молей.

Массовой долей i -го компонента называется отношение массы m_i этого компонента к массе $\sum_{i=1}^n m_i$ всего раствора:

$$g_i = m_i / \sum_{i=1}^n m_i \quad (8.21)$$

Мольной долей i -го компонента называется отношение числа молей n_i этого компонента к суммарному $\sum_{i=1}^n n_i$ числу молей раствора

$$N_i = n_i / \sum_{i=1}^n n_i \quad (8.22)$$

Между массовыми и мольными долями существует взаимосвязь:

$$n_i = m_i / M_i, \quad (8.23)$$

где M_i — молярная масса (масса 1 моля) i -го компонента.

Подставляя (8.23) в (8.22) имеем

$$N_i = (m_i / M_i) / \sum_{i=1}^n m_i / M_i. \quad (8.24)$$

Разделив в (8.24) числитель и знаменатель почленно на $\sum_{i=1}^n m_i$, получим связь между мольной и массовой долями:

$$N_i = (g_i / M_i) / \sum_{i=1}^n g_i / M_i. \quad (8.25)$$

Мольные величины, которые характеризуют чистые вещества, называют в термодинамике растворов *парциальными мольными величинами* компонентов.

Объем раствора. Каждый компонент, растворенный в системе, влияет на ее состав и свойства. Поэтому очень важно знать изменение термодинамических потенциалов при образовании раствора.

При растворении объем раствора, если он не идеальный, не равен сумме объемов чистых компонентов. Он выражается зависимостью

$$V = \sum_{i=1}^{i=k} N_i \bar{V}_i,$$

где $\bar{V}_i = (\partial V_i / \partial N_i)_{p, T, N_j}$ — парциальный объем i -го компонента.

Химический потенциал. С учетом того, что раствор представляет собой открытую термодинамическую систему, в которой все потенциалы (F , G , H , U , S и др.) могут изменяться не только за счет изменения внешних воздействий, но и за счет изменения количества вещества в системе, вводят еще так называемый *химический потенциал* φ_i i -го компонента в растворе.

Предположим, что φ_i будет определяться функцией G , тогда химический потенциал i -го компонента определится как

$$\varphi_i = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_j}, \quad (8.26)$$

где n_i — число молей i -го компонента; n_j — число молей остальных компонентов, $i \neq j$.

Через химический потенциал наиболее простым и универсальным образом выражаются условия термодинамического равновесия систем, в частности, условия химического равновесия: в любой химической реакции сумма произведений химических потенциалов всех участников реакции на их стехиометрические коэффициенты равна нулю (при этом считается, что стехиометрические коэффициенты продуктов имеют отрицательный знак). Измеряют в Дж/моль.

Для двухкомпонентной системы взаимосвязь химических потенциалов компонентов 1 и 2 можно вывести из зависимости

$$dG = \varphi_1 dN_1 + \varphi_2 dN_2.$$

Но, так как

$$N_1 + N_2 = 1, \text{ то } dN_1 = -dN_2, \text{ } dG = (\varphi_2 - \varphi_1) dN_2,$$

откуда

$$\varphi_2 = \varphi_1 + dG/dN_2. \quad (8.27)$$

Из (8.27) видно, что φ_i i -го компонента в растворе зависит от состава данного раствора и от концентрации компонента.

При образовании раствора в результате смешения компонентов изменяются термодинамические параметры, такие, как энтальпия смешения $\Delta H_{\text{смеш}}$, энтропия смешения $\Delta S_{\text{смеш}}$, $\Delta G_{\text{смеш}}$ и др.

Эти параметры можно определить также через φ_i , например,

$$\Delta G_{\text{смеш}} = \sum_{i=1}^{i=k} (\varphi_i - \varphi_i^\circ) N_i = R_{\text{смеш}} T \sum_{i=1}^{i=k} N_i \ln N_i,$$

где φ_i° — химический потенциал i -го компонента в стандартных условиях.

8.4.2. Идеальные растворы

Свойства раствора зависят от свойств растворителя и растворенного вещества (компонента).

Теоретической и экспериментальной основой формирования заданных свойств растворов служат известные законы Рауля и Генри.

Закон Рауля утверждает, что относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно отношению числа молей растворенного вещества к сумме числа молей растворителя и растворенного вещества (т. е. равно мольной доле растворенного вещества):

$$\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = N_B, \quad (8.28)$$

где p_A° — парциальное давление паров растворителя над чистым растворителем; p_A — парциальное давление паров растворителя над раствором; n_A — число молей растворителя; n_B — число молей растворенного вещества; N_B — мольная доля растворенного вещества в растворе.

Закон Генри утверждает, что парциальное давление пара растворенного вещества прямо пропорционально его концентрации, т. е.

$$p_i = \Gamma_i g_i \quad (i \neq 1), \quad (8.29)$$

где p_i — парциальное давление пара растворенного вещества над раствором; Γ_i — константа Генри; g_i — массовая доля растворенного вещества.

Видно, что оба эти закона определяют характер зависимости давления пара компонента над раствором от его состава. Если при образовании растворов эти законы выполняются с абсолютной точностью, то такие растворы называются *идеальными*. Различают *концентрированные* и *разбавленные* идеальные растворы.

Для растворов первого типа справедливы законы Рауля, и парциальное давление каждого из компонентов раствора прямо пропорционально его мольной доле

$$p_i = p_i^\circ N_i.$$

В металлургии к таким идеальным растворам можно отнести сплавы Fe-Co, Fe-Mn, FeO-MnO, Fe-Ag, Fe-Pb и др.

Для идеальных растворов второго типа справедлив закон Генри, т. е. парциальное давление пара каждого из компонентов раствора прямо пропорционально его концентрации, как видно из (8.29). К растворам второго типа можно отнести сплавы Fe-Si, Fe-Al, Fe-Ti, Fe-V и др.

Идеальные концентрированные растворы. Совершенные растворы представляют собой такую модель, в которой закон Рауля выполняется с абсолютной точностью во всем интервале составов системы. В таких системах взаимодействие между частицами растворителя и растворенного вещества отсутствует и суммарная энергия их взаимодействия не изменяется. Изменение энтальпии и объема при образовании системы равно нулю, т. е.

$\Delta H_i = 0$, $\Delta V_i = 0$. Это говорит о том, что при формировании идеального совершенного раствора отсутствуют поглощение и выделение тепла. Самопроизвольное же образование совершенного раствора из компонентов протекает за счет изменения энтропии. При этом независимо от вида раствора энтропия системы при ее образовании изменяется на величину энтропии смешения $\Delta S_{\text{смеш}}$.

Некоторые термодинамические функции совершенных растворов будут определяться зависимостями:

$$\Delta \bar{S} = -R \sum (\mu_i \ln \mu_i), \quad \Delta S_i = -R \ln \mu_i$$

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S} = RT \sum \mu_i \ln \mu_i$$

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T \Delta S_i = RT \ln \mu_i, \quad \Delta G_i = \varphi_i - \varphi_i^\circ + RT \ln \mu_i$$

Идеальные разбавленные растворы. Большинство реальных сплавов содержит 3–5% примесей и относятся к числу *идеальных разбавленных растворов*, подчиняющихся закону Генри. В связи с малой концентрацией примесей в растворе взаимодействие молекул растворенного вещества не сказывается, т. е. добавление растворенного вещества в разбавленный раствор вызывает такое же изменение внутренней энергии ΔU и энтальпии ΔH системы, как добавление его в чистый растворитель. Тогда

$$H_i - H_i^\circ = 0.$$

Мольная доля растворенного вещества в разбавленных идеальных растворах пропорциональна его концентрации:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln g_i$$

Энтропия растворителя изменяется на величину

$$S_i - S_i^\circ = -R \ln N_i$$

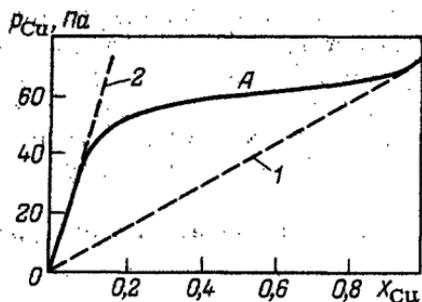
8.4.3. Реальные растворы

Реальные растворы не всегда подчиняются законам идеальных растворов и их поведение иногда существенно отличается от поведения идеальных.

Отклонения вызываются либо *химическими* (ассоциация, сольватация и т. д.), либо *физическими* (межмолекулярные силы) причинами.

На практике часто имеет место либо *положительное* (когда реальное давление значительно выше теоретического), либо *отрицательное* (когда реальное давление противоположно положительному) отклонения от законов Рауля или Генри.

Рис. 8.4. Давление пара меди над расплавом Fe-Cu при 1823 К



реальное давление. Отсюда видно, что отклонение кривой A от 1 и 2 зависит от концентрации.

Если в растворах образуются химические соединения, наблюдается отрицательное отклонение от закона Рауля (компоненты расплава химически взаимодействуют между собой). При положительном отклонении от закона Рауля создаются условия для отталкивания молекул, вплоть до расслоения на несмешивающиеся жидкости.

Активность. Для компенсации наблюдающихся отклонений Льюис предложил вместо концентрации новую термодинамическую величину — **активность компонента** a_i :

$$a_i = \gamma_i N_i, \quad (8.30)$$

где γ_i — коэффициент активности i -го компонента.

Коэффициент активности характеризует степень отклонения реальных растворов от идеальных: для идеальных растворов $\gamma_i = 1$, для остальных $\gamma_i \neq 1$.

Химический потенциал i -го компонента, выраженный через активность a_i , имеет тот же вид, что и для идеального раствора:

$$\varphi_i = \varphi_i^0 + RT \ln a_i$$

или

$$d\varphi_i = RT d \ln a_i. \quad (8.31)$$

Активность компонентов раствора при p и $T = \text{const}$ связаны уравнением Гиббса-Дюгема:

$$\sum N_i d \ln a_i = 0. \quad (8.32)$$

Для идеальных растворов

$$a_i = p_i / p_i^0,$$

где p_i^0 и p_i — соответственно парциальные давления чистого компонента и в растворе.

Летучесть (фугитивность). Это термодинамическая величина, удобная для записи химических потенциалов жидких и твердых веществ, имеющих измеримое давление пара, а также реальных газов и газовых растворов. Равенство летучестей f компонента в двух равновесных дозах означает и равенство химических потенциалов. При давлении p и температуре T летучесть чистого вещества f^0 определяется следующим выражением:

$$\varphi = \varphi_i^0 + RT \ln f^0.$$

Если газ близок к идеальному, $f_i = p$ — парциальному давлению i -го компонента.

Для реального газа (при малых значениях p и T)

$$f = p^2 / p_{ид},$$

где p — реальное давление пара; $p_{ид}$ — расчетное давление для идеального газа.

Для определения a_i и γ_i веществ, давление паров которых можно измерить, пользуются соотношением

$$a_i = f_i / f_i^0,$$

где f_i и f_i^0 — летучесть в растворе и чистого вещества соответственно.

8.5. ДИССОЦИАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

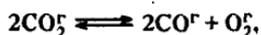
Диссоциация — это распад вещества (молекул) на несколько более простых с меньшей молекулярной массой.

Различают три вида диссоциации: *термическую*, протекающую при повышенных температурах, *электролитическую* — расщепление молекул в растворе электролитов на ионы и *фотохимическую*, наблюдаемую при действии света.

Термическая диссоциация может быть *гомогенной* и *гетерогенной*. К гомогенным процессам, имеющим большое практическое значение, относятся, например, процессы термической диссоциации водяного пара



и диоксида углерода



В комбинации с другими реакциями они играют важную роль во многих теплотехнических и металлургических процессах.

Из гетерогенных процессов наибольший интерес представляет диссоциация карбонатов на оксид металла и диоксид углерода:



Здесь только один продукт находится в газообразном состоянии, остальные — в твердом.

Равновесие термической диссоциации подчиняется закону действующих масс. В соответствии с ним частичное удаление какого-либо из продуктов диссоциации смещает равновесие в сторону продуктов, т. е. увеличения диссоциации. Равновесие диссоциации характеризуется степенью диссоциации α — долей протиссоциировавших «молекул» к исходному N_0 и константой равновесия $K_{\text{дис}}$.

Если уравнение диссоциации в общем виде записать как



то

$$K_{\text{дис}} = N_{\text{A}} N_{\text{B}} / N_{\text{AB}}, \quad (8.34)$$

$$\alpha = N_{\text{A}} / N_0 = N_{\text{B}} / N_0. \quad (8.35)$$

Тогда равновесные концентрации

$$N_{\text{A}} = N_0 \alpha = N_{\text{B}}, \quad N_{\text{AB}} = N_0 - \alpha N_0 = N_0 (1 - \alpha). \quad (8.36)$$

Подстановка (8.36) в (8.34) позволяет получить зависимость

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 N_0 / (1 - \alpha). \quad (8.37)$$

Из (8.37) видно, что $\alpha = f(K_{\text{дис}}/N_0) \rightarrow 1$ при $K_{\text{дис}}/N_0 \rightarrow \infty$. Выражение (8.37) свидетельствует о том, что диссоциация протекает полнее, если выше $K_{\text{дис}}$ и ниже N_0 .

Для малой степени диссоциации в знаменателе ее значением можно пренебречь, т. е. при $\alpha \ll 1$.

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{дис}} / N_0}. \quad (8.38)$$

Тогда условие, при котором степень диссоциации мала, записывается в виде

$$\alpha \ll 1, \text{ если } \sqrt{K_{\text{дис}} / N_0} \ll 1. \quad (8.39)$$

Для степени диссоциации $\alpha \rightarrow 1$ это условие запишется в виде

$$(1 - \alpha) \ll 1, \text{ если } \sqrt{K_{\text{дис}} / N_0} \gg 1. \quad (8.40)$$

Процессы термической диссоциации веществ наблюдаются при получении жидких металлических или иных расплавов, для чего используют различные карбонаты, оксиды металлов, сульфиды и другие солеобразующие соединения (флюсующие добавки, исходные материалы для изготовления огнеупорных материалов, компоненты руды и т. д.). Они входят в состав извести, известняка, бокситов, шамота, плавикового шпата, доломита, магнетита, различных видов металлургических шлаков и апатитных руд.

Реакции диссоциации перечисленных соединений и составляют основы многих технологических процессов. Продукты диссоциаций оказывают положительный (дегазация, рафинирование, раскисление, десульфурация и т. д.) или отрицательный (разъедание футеровки, повышенное содержание вредных неметаллических включений и газов и т. д.) эффекты.

Согласно (8.33) диссоциация карбонатов, оксидов или сульфидов протекает следующим образом (M — двухвалентный металл):



Если диссоциация по реакциям (8.41) и (8.42) будет протекать без образования твердых растворов, то в равновесии будут находиться две твердые и одна газообразная фазы: (MCO_3 и MO) и CO_2 или (MO и M) и O_2 .

Для подсчета констант равновесия с учетом термодинамической активности компонентов реакций нужно использовать выражения:

$$K_{\text{дис}} = p_{CO_2} a_{MO} / a_{MCO_3}$$

и

$$K_{\text{дис}} = p_{O_2} a_{MO}^2 / a_{MO}^2.$$

Но если термодинамическая система состоит из твердых фаз постоянного состава, их термодинамические активности равны единице, т. е.

$$a_{MCO_3} = a_{MO} = 1.$$

Тогда

$$K_{\text{дис}} = p_{CO_2} \text{ или } K_{\text{дис}} = p_{O_2}.$$

Таким образом, равновесное давление (или давление диссоциации) газовой фазы является количественной характеристикой реакции, оно зависит только от температуры и не зависит от количества присутствующих MCO_3 и MO .

Количественное соотношение MO или MCO_3 в образовавшейся

твердой фазе не влияет на соотношения давления и температуры газовой фазы. Рассматривая реакцию (8.42) с этой точки зрения, можно сказать, что при добавлении в равновесную систему избытка CO_2 реакция пойдет влево (образование карбоната), при удалении CO_2 из системы — вправо (разложение карбоната).

ГЛАВА 9

ТЕРМОДИНАМИКА СЛОЖНЫХ СИСТЕМ

9.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЛОЖНЫХ СИСТЕМ

Системы, состоящие из веществ различного химического состава, находящихся в разных агрегатных состояниях, называются *сложными*. При этом вещества, составляющие термодинамическую систему, могут вступать в химические реакции и переходить из одного фазового состояния в другое. Эти вещества называются *компонентами* (могут быть выделены из системы и существовать самостоятельно).

Гомогенная система — это физически однородная система, состоящая из одного или нескольких компонентов без внутренних поверхностей раздела и обладающая одинаковыми физическими свойствами по всему объему (влажный водяной пар, смеси газов, растворы и т. д.). Термодинамические свойства и параметры некоторых многокомпонентных систем нами были рассмотрены в главе «Газовые смеси».

Гетерогенная система — это физически неоднородная система, состоящая из одного или нескольких компонентов, имеющая внутренние поверхности раздела. В качестве примеров многофазных гетерогенных систем можно привести такие, как *эмульсии* — жидкости со взвешенными в них мельчайшими капельками другой жидкости; *суспензии* — жидкости со взвешенными в них твердыми частицами другого вещества; *аэрозоли* — газы со взвешенными твердыми частицами.

Независимо от природы сложных систем для всех них характерны общие закономерности:

1. Уравнение первого закона термодинамики для неподвижных систем имеет вид

$$Q = \Delta U + L + \Delta E_m,$$

где ΔE_m — удельное количество энергии, отданное или воспринятое системой в результате изменения ее массы.

Одним из признаков сложных термодинамических систем является изменение массы веществ, входящих в систему, при химических и фазовых превращениях. В связи с этим можно считать, что масса вещества играет роль координаты состояния в конкретных технологических процессах.

2. Общая работа сложной системы представляет собой сумму работы расширения или сжатия и всех других работ (химической, против сил поверхностного натяжения, гравитационного, магнитного, электромагнитного и других полей):

$$L = pdV + \sum_{i=1}^n \xi_i dX_i + \sum_{i=1}^n \varphi_i dN_i,$$

где pdV — работа расширения или сжатия; ξ — обобщенная сила (внешняя сила, действующая на систему — масса, температура, коэффициент поверхностного натяжения, напряженность магнитного H или электрического E поля и т. п.); X — обобщенная координата (параметр состояния, сопряженный с действием силы); ξ — высота положения (энтропия, поверхность, намагниченность, напряжение и др.); φ — химический потенциал; dN — изменение числа молей компонента системы.

Тогда для сложных систем, находящихся в состоянии равновесия, уравнение первого закона термодинамики будет иметь вид

$$dQ = TdS + dU + pdV + \sum_{i=1}^n \xi_i dX_i + \sum_{i=1}^n \varphi_i dN_i + de_m.$$

3. Все системы должны подчиняться условию равновесия составляющих их компонентов. При этом соответствующая термодинамическая характеристическая функция (U, H, F, S, G и др.) принимает минимальное значение.

При равновесии все термодинамические функции, например, U, S, H , должны проходить через экстремум (максимум или минимум). Тогда, зная зависимость указанных функций от параметров системы и что $dU = 0, dH = 0, dS = 0$, можно определить конкретные условия равновесия. Однако полный анализ условий равновесия сложных систем можно осуществить лишь зная характер фазовых превращений.

9.2. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Каждое вещество может находиться в разных агрегатных состояниях (жидком, газообразном или твердом), называемых *фазами*. Фаза — это однородная система с одинаковыми физическими свойствами, не зависящими от массы. В зависимости от параметров состояния вещество может переходить из одной фазы в другую через границу, разделяющую их, что называется *фа-*

зовым переходом, или фазовым превращением. Фазовые переходы сопровождаются выделением или поглощением тепла.

Переход вещества из твердого состояния в жидкое называется *плавлением*, из жидкого состояния в газообразное — *испарением*, а из твердого в газообразное — *сублимацией*. Естественно, что эти переходы осуществляются при нагревании вещества. Обратные же процессы, т. е. процессы охлаждения, соответственно называются *затвердеванием* (кристаллизацией), *конденсацией* и *десублимацией*.

Равновесие при наличии фазовых переходов называется *фазовым равновесием*.

Вот некоторые условия фазового равновесия:

фазы могут находиться в равновесии при вполне определенных значениях внешних параметров (p и T), т. е. при соблюдении условий механического и теплового равновесия ($p_1 = p_2 = \dots = p_i$; $T_1 = T_2 = \dots = T_i$);

одинаковой устойчивости равновесно сосуществующих фаз должно соответствовать равенство термодинамических (химических для многофазной системы) потенциалов данных фаз;

масса фаз не влияет на условия равновесия.

Таким образом, условием равновесия однофазной системы является равенство давлений и температур этих фаз, а для многофазной и их химических потенциалов.

В случае нарушения перечисленных условий фазового равновесия произойдет переход вещества из одной фазы в другую. Различают фазовые переходы 1-го и 2-го рода. К *фазовым переходам 1-го рода* относят превращения, сопровождающиеся поглощением или выделением теплоты плавления r и скачкообразным изменением удельного объема v и энтропии S (т. е. $dQ = r \neq 0$; $dv \neq 0$; $dS \neq 0$). К таким переходам относятся процессы плавления, затвердевания, испарения, конденсации, сублимации, возгонки и переходы твердого вещества из одного аллотропного состояния в другое.

Кривые фазовых переходов 1-го рода в p - T - и p - V -координатах изображены на рис. 9.1. На этих диаграммах отмечены три области, соответствующие твердой (I), жидкой (II) и газообразной (III) фазам.

В случае подвода к твердому веществу какого-либо количества теплот при $p = \text{const}$ (рис. 9.1, *a*) процесс $a-b$ будет соответствовать нагреванию твердого вещества до температуры плавления $T_{\text{пл}}$, процесс $b-c$ — нагреванию жидкости до температуры кипения $T_{\text{кип}}$ и процесс $c-d$ — перегреву газовой (или паровой) фазы до температуры перегрева $T_{\text{п}}$. Тогда участок AB будет называться *кривой плавления*, соответствующей равновесным состояниям твердое вещество — жидкость, AK — *кривой*

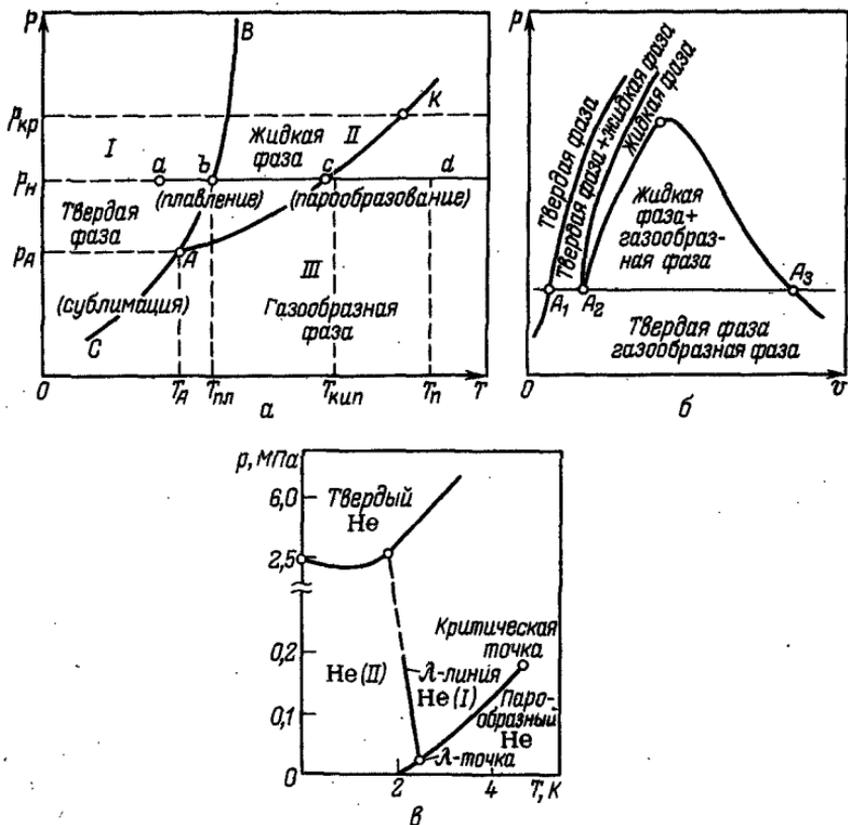


Рис. 9.1. Типичные диаграммы фазовых переходов 1-го (а, б) и 2-го (в) рода

кипения (насыщения), соответствующей равновесным состояниям жидкость – пар и AC – кривой сублимации, соответствующей равновесным состояниям твердое вещество – газ (пар). Все эти три кривые пересекаются в точке A , называемой *тройной точкой*, в которой вещество одновременно находится в трех агрегатных состояниях (твердом, жидком и газообразном), и между этими фазами существует термодинамическое равновесие. Для каждого вещества параметры этой точки вполне определенные и различные.

Точка K в конце кривой кипения называется *критической точкой*, выше которой газ (пар) и жидкость переходят друг в друга без поглощения или выделения тепла и без скачкообразного изменения теплофизических свойств этих фаз. Критических точек в конце кривых плавления и сублимации не обнаружено.

Области двухфазных состояний, показанные линиями (см. рис. 9.1, а), можно изображать и площадями (в $T-S$ - или $p-V$ -координатах). Так, на рис. 9.1, б изображены фазовые переходы в $p-V$ -координатах, соответствующие состояниям тройной точки A , т. е. A_1 , A_2 и A_3 .

К фазовым переходам 2-го рода относят превращения, протекающие без поглощения или выделения теплоты Q и без изменения удельного объема v и энтропии S (т. е. $dQ=0$, $dv=0$ и $dS=0$). Характерным признаком этих процессов является скачкообразное изменение некоторых теплофизических свойств фаз, например, теплоемкости, термической расширяемости и сжимаемости.

Такие превращения имеют некоторые вещества при переходе в сверхпроводящее состояние [например, $\text{He(I)} \rightarrow \text{He(II)}$ (рис. 9.1, а), из ферромагнитного состояния в парамагнитное, при кристаллических и критических превращениях и т. д.].

Следует отметить, что фазовые переходы 2-го рода происходят не при изменении агрегатного состояния вещества, а в результате перегруппировки атомов и молекул в пределах одной фазы.

На рис. 9.1, в приведена диаграмма фазового превращения 2-го рода для гелия. На этой диаграмме нет кривой сублимации и жидкая фаза распространяется до абсолютного нуля. Жидкая фаза здесь разделена на две части He(I) и He(II) λ -линией. Переход He(I) в He(II) сопровождается скачкообразным изменением коэффициентов объемного расширения, сжимаемости и удельной теплоемкости, что приводит к исчезновению вязкости He(II) , и он становится сверхтекучим.

9.3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ

Как отмечалось, фазы разделены *граничными поверхностями*. С учетом трех агрегатных состояний веществ в термодинамической системе возможны пять видов граничных поверхностей: жидкость – жидкость; жидкость – газ; жидкость – твердое тело; твердое тело – газ; твердое тело – твердое тело.

Граничные поверхности формируют так называемую *поверхностную область*, которая характерна для многокомпонентных систем, и *поверхностный слой* – для однокомпонентных систем.

Из всех граничных поверхностей следует выделить поверхность жидкость – твердое тело.

С термодинамической точки зрения условия равновесия двухфазной системы на поверхности раздела жидкость – твердое тело как объемной фазы определяются *энергией Гиббса*:

$$G = H - TS$$

(9.1)

или энергией Гельмгольца

$$F = U - TS, \quad (9.2)$$

где G – энергия Гиббса; U – внутренняя энергия; T – абсолютная температура; S – энтропия; H – энтальпия.

Энергию Гиббса называют изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энтальпией. Энергию Гельмгольца называют изохорно-изотермическим потенциалом.

Энергии G или F могут самопроизвольно уменьшаться, а увеличиваться только лишь после приложения к системе внешних сил. В данной ситуации внешними силами являются силы, возникающие в процессе кристаллизации, способствующие продвижению движущейся границы раздела между твердой и жидкой фазами.

Обе фазы могут находиться в равновесии при температуре T_0 равновесной кристаллизации. В этом случае энергии Гиббса твердой и жидкой фаз будут одинаковыми, т. е.

$$H_{ТВ} - T_0 S_{ТВ} = H_{Ж} - T_0 S_{Ж}. \quad (9.3)$$

Термодинамические параметры системы определяются уравнением Клапейрона – Клаузиуса

$$\Delta T / \Delta p = T_0 (\Delta V / \Delta H), \quad (9.4)$$

где ΔT – изменение равновесной температуры, вызванное изменением давления Δp в процессе кристаллизации; ΔV – разница молярных объемов жидкой и твердой фаз; ΔH – разница энтальпий жидкой и твердой фаз.

Разница энтальпий жидкой и твердой фаз составляет теплоту кристаллизации r :

$$\Delta H = H_{Ж} - H_{ТВ} = r = (S_{Ж} - S_{ТВ}) T_0 = \Delta S T_0. \quad (9.5)$$

Зависимость энергии Гиббса от температуры на единицу объема каждой из фаз представлена на рис. 9.2, откуда видно, что при температуре кристаллизации T_0 кривые обеих фаз пересекаются. Слева и справа от этой температуры устойчива та фаза при конкретной температуре, которая имеет наименьшую энергию G .

При повышении температуры, например до T_1 , устойчивой фазой будет твердая. При этом переохлаждение, равное $\Delta T = T_0 - T_1$, будет со-

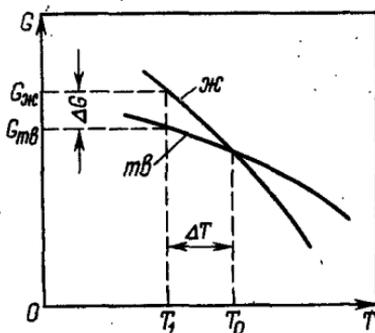


Рис. 9.2. Зависимость энергии Гиббса жидкой (ж) и твердой (тв) фаз от температуры

ответствовать разнице энергий $\Delta G = G_{\text{ж}} - G_{\text{тв}}$ между жидкой и твердой фазами. Она-то и является движущей силой образования твердой фазы. Зародыши такой новой фазы называются *гомогенными*. Зародыши кристаллизации на твердых подложках в жидкости называются *гетерогенными*. Такими твердыми поверхностями могут служить примеси в жидком расплаве, неровности стенок аппарата и т. п.

Используя (9.1), (9.3) и (9.4) для переохлаждения, при температуре T_1 будем иметь

$$G_{\text{ж}} - G_{\text{тв}} = r - T_1 \Delta S,$$

а из (9.4) имеем

$$\Delta S = \Delta H / T_0. \quad (9.6)$$

Тогда

$$G_{\text{ж}} - G_{\text{тв}} = r \Delta T / T_0. \quad (9.7)$$

Уравнением (9.6) аппроксимируется движущая сила процесса кристаллизации, который начинает действовать с появления зародышей (в результате теплоотвода) и прекращает с их ростом в оставшейся части жидкой фазы. При температуре T_0 движущая сила образования зародышей мала, поэтому скорость кристаллизации также мала. На скорость кристаллизации влияют движущая сила зародышеобразования и скорость диффузии в жидкой фазе, которые зависят от температур T_0 и T_1 .

9.4. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ СЛОЖНОЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

Рассмотрев общие закономерности сложных систем и характеристики фазовых превращений компонентов их составляющих, можно вывести условия равновесия произвольной сложной термодинамической системы в конкретных политропных процессах.

Из уравнения второго закона термодинамики, устанавливающего условия необратимости $dS \geq dQ/T$, можно вывести уравнения:

для изохорно-изоэнтروпийного процесса

$$(dU)_{S,V} = TdS - pdV + \varphi_i dN_i,$$

для изобарно-изоэнтропийного процесса

$$(dH)_{S,p} = TdS + Vdp + \varphi_i dN_i,$$

для изохорно-изотермического процесса

$$(dF)_{T,V} = -SdT - pdV + \varphi_i dN_i, \quad (9.8)$$

для изобарно-изотермического процесса

$$(dG)_{T,p} = -SdT + Vdp + \sum \varphi_i dN_i,$$

где φ_i — химический потенциал.

Последний член в (9.8) учитывает перемещение частиц вещества в многокомпонентной системе, которые несут при перемещении определенную энергию.

Общее число частиц в такой системе может изменяться (например, при протекании химических реакций) или оставаться постоянным (например, при плавлении или испарении).

Тогда первый закон термодинамики для системы с переменным числом частиц, но при условии, что сумма чисел молей равна единице, т. е. $\sum n_i = 1$, будет выражен как

$$\begin{aligned} dQ &= dU + dr + \sum \varphi_i dN_i; & dU &= TdS - pdV + \sum \varphi_i dN_i; \\ dH &= TdS + Vdp + \sum \varphi_i dN_i; & dF &= -SdT - pdV + \sum \varphi_i dN_i; \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum \varphi_i dN_i. \end{aligned} \quad (9.9)$$

Химический потенциал компонента φ_i отражает меру изменения термодинамической функции при перемещении частиц из одной части системы в другую.

Численно φ можно определить из соотношений:

$$\begin{aligned} \varphi_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_j'} & \varphi_i &= \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,p,N_j'} \\ \varphi_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j'} & \varphi_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_j'} \end{aligned}$$

Поскольку термодинамические функции (U , H , F и др.) зависят от числа частиц в системе, а ΔG от них не зависит, то чаще всего φ_i выражается через функцию ΔG , т. е.

$$\varphi_i = (\Delta G / N_i)_{T,p,N_j'}$$

В дифференциальной форме

$$d\varphi_i = -SdT + V_i dp,$$

где S — энтропия одного моля; V_i — парциальный объем компонента.

Пусть гетерогенная система, состоящая из двух фаз (I и II), находится в состоянии равновесия. Тогда имеет $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$. Энергетическое взаимодействие такой системы с окружающей средой вызывает перераспределение веществ в системе за счет фазовых и химических превращений. Тогда количественный обмен теплоты и работы каждой из фаз с окру-

жающей средой имеет также равновесный характер и описывается одним из уравнений (9.8), в частности,

$$dU^I = TdS^I - pdV^I + \varphi_i^I dN_i^I.$$

В то же время изменение внутренней энергии равно нулю, т. е.

$$(dU_i)_{N_i} = 0$$

или

$$(dU_i)_{N_i} = \frac{\partial U_i}{\partial N_i^I} dN_i^I + \frac{\partial U_i}{\partial N_i^{II}} dN_i^{II}.$$

Чтобы вывести систему из равновесия, переведем небольшое количество i -го компонента из фазы I в фазу II. При переходе i -го компонента общее число частиц остается неизменным, т. е.

$$dN_i^I = -dN_i^{II}, \quad (9.10)$$

тогда

$$(dU_i)_{N_i} = \left(\frac{\partial U_i}{\partial N_i^I} - \frac{\partial U_i}{\partial N_i^{II}} \right) dN_i^I - (\varphi_i^I - \varphi_i^{II}) dN_i^I.$$

Правая часть (9.10) обратится в нуль при условии, если

$$\varphi_i^I = \varphi_i^{II}. \quad (9.11)$$

Из (9.10) и (9.11) видно, что при равновесии системы химический потенциал любого компонента в ней должен быть одинаков во всех фазах. Отсюда вывод, что химический потенциал любого вещества в различных агрегатных состояниях одинаков во всех фазах и его можно определить по парциальному давлению вещества:

$$\varphi_i = \varphi_i^\circ(p, T) + RT \ln p_i, \quad (9.12)$$

где $\varphi_i^\circ(p, T)$ — стандартный химический потенциал i -го компонента в фазе при постоянной температуре и атмосферном давлении.

Зависимость температуры от давления при фазовых переходах без химических взаимодействий можно определить из уравнения Клаузиуса — Клапейрона. Это уравнение выводится из условия равновесия системы, т. е. если $dp = 0$ и $dT = 0$, то и $dH = 0$. Следовательно, $H_1 = H_2$ или

$$-S_1 dT + V_1 dp = -S_2 dT + V_2 dp.$$

Уравнение (5.12) можно представить в виде

$$dp/dT = (S_2 - S_1)/(V_2 - V_1)$$

или

$$dp/dT = Q/T(V_2 - V_1). \quad (9.13)$$

Зависимость (9.13) и есть уравнение Клаузиуса – Клапейрона – дифференциальное уравнение кривой равновесия (линии перехода), связывающей теплоту перехода $Q = T(S_2 - S_1)$, разницу (скачок) удельного объема $V_2 - V_1$ и угол наклона кривой равновесия в точке перехода dp/dT .

При плавлении $Q = r_{\text{пл}}$, тогда

$$r_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}(dp/dT)(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}). \quad (9.14)$$

При испарении $Q = r_{\text{исп}}$, тогда

$$r_{\text{исп}} = T_{\text{исп}}(dp/dT)(V_{\text{пар}} - V_{\text{ж}}), \quad (9.15)$$

где $r_{\text{пл}}$ – удельная теплота плавления; $r_{\text{исп}}$ – удельная теплота испарения.

Состояние гетерогенной системы, кроме таких параметров, как температура и давление, характеризуется еще и *концентрацией*. Для определения содержания k -го компонента в какой-нибудь фазе необходимо знать содержание $(k-1)$ компонентов в этой фазе. Тогда для описания состояния системы следует решить $n(k-1)$ уравнений. Однако с учетом того, что при равновесии системы химический потенциал i -го компонента во всех фазах должен быть одинаков,

$$\varphi_i^I = \varphi_i^{II}, \varphi_i^I = \varphi_i^{III}, \dots, \varphi_i^I = \varphi_i^n,$$

число независимых уравнений составит

$$n(k-1) - k(n-1) = k - n = c, \quad (9.16)$$

где c – число термодинамических степеней свободы (число независимых параметров, которые можно произвольно менять, не изменяя числа фаз или компонентов системы).

В уравнении (9.16) не учтено влияние внешних параметров (p , T). Если к (9.16) добавить число неучтенных внешних параметров, то получится выражение

$$c = k - n + f. \quad (9.17)$$

Зависимость (9.17) называется правилом фаз Гиббса.

Для термодиформационных систем

$$c = k - n + 2 \text{ или } c = k - n + 1.$$

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

10.1. СОСТОЯНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

В термодинамике твердое тело рассматривается как термодинамическая система, состоящая из материальных частиц, представляющих собой «сплошную среду». Оно может находиться в свободном, напряженном и деформированном состоянии.

В свободном состоянии твердое тело способно сохранять свои размеры и форму, поскольку его частицы (атомы) совершают лишь малые колебания около некоторых положений равновесия. В напряженном и деформированном состоянии (за счет сил давления, трения, инерции, гравитации и др.) размеры и форма твердого тела изменяются (нарушения кристаллической решетки, измененные расстояния между частицами). Как правило, при деформации внутри твердого тела повышается энтропия, что создает условия для протекания обратимых или необратимых процессов энергообмена. При этом будут изменяться и свойства тела (температура, пластичность, упругость, объем и др.), влияющие на прочность, работоспособность и долговечность материала.

В рамках первого и второго законов термодинамики состояние твердого тела можно описать термодинамическим процессом взаимодействия с окружающей средой в форме теплоты и механической работы (работы деформации).

Известно, что деформации твердого тела могут быть *упругими* и *остаточными* (пластическими). С термодинамической точки зрения *упругие деформации* представляют собой *обратимые* процессы, а *остаточные* — *необратимые*. При упругой деформации твердого тела термодинамическое поведение системы будет подчиняться законам классической термодинамики, при неупругой — классических методов для описания недостаточно. И в том, и в другом случае решение задачи зависит, кроме всех прочих факторов, от конфигурации, способа получения и природы материала твердого тела.

10.2. ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ
ТВЕРДОГО ТЕЛА (ОДНОМЕРНАЯ СИСТЕМА КООРДИНАТ)

Если над твердым телом длиной l будет произведена работа (например, работа растяжения путем приложения нагрузки силой P), то в результате процесса деформации произойдет изменение

энергoэнтропийного баланса, т. е. термодинамическое состояние тела будет также меняться.

Для фиксированного иапряженно-деформированного состояния объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики будет иметь вид

$$dQ = TdS = dU + pdV - Pdl, \quad (10.1)$$

где $P = \sigma F$ — обобщенная сила, действующая на стержень; σ — напряжение материала стержня; F — площадь поперечного сечения стержня; $-Pdl$ — работа внешних сил над стержнем.

Термодинамические процессы деформации твердого тела могут протекать при различных условиях. Так, термодинамические параметры (давление p_c среды, в которой находится тело, его объем V и температура T) могут оставаться постоянными или меняться ($p_c \neq \text{const}$, $V \neq \text{const}$ и $T \neq \text{const}$).

Кроме того, внешняя нагрузка P , действующая на тело, также может либо оставаться постоянной ($P = \text{const}$), либо меняться ($P \neq \text{const}$).

Рассмотрим некоторые случаи на примере растяжения стержня от начальной длины l_0 до конечной l под нагрузкой с силой P .

1. Случай $p_c = \text{const}$, $V = \text{const}$ (т. е. изохорный процесс растяжения стержня).

Так как $V = \text{const}$, т. е. $dV = 0$, то уравнение (10.1) примет вид

$$dQ = TdS = dU - Pdl. \quad (10.2)$$

Дифференцируя известное из теории упругости уравнение типа

$$l = f(T) = (1 + \varepsilon)l_0,$$

позволяющее определить конечную длину стержня после деформации как функцию l_0 и ε , получим

$$dl = l_0 d\varepsilon + \varepsilon dl_0, \quad (10.3)$$

где $\varepsilon = f(T) = (l - l_0)/l_0$ — относительное удлинение стержня.

Подставив (10.3) в (10.2), получим

$$dQ = TdS = dU - P(l_0 d\varepsilon + \varepsilon dl_0) = dU - Pl_0(d\varepsilon + \varepsilon dl_0/l_0) \quad (10.4)$$

или

$$dQ = dU - \sigma Fl_0(d\varepsilon + \varepsilon dl_0/l_0) = dU - \sigma V_0(d\varepsilon + \varepsilon dl_0/l_0). \quad (10.5)$$

Используя удельные энтропию и внутреннюю энергию, отне-

связанные к единице длины (S_l и U_l) или к единице объема (S_V и U_V) стержня, уравнение (10.5) можно представить в виде

$$dQ_l = TdS_l = dU_l - \sigma F(d\varepsilon + \varepsilon dl_0/l_0); \quad (10.6)$$

$$dQ_V = TdS_V = dU_V - \sigma(d\varepsilon + \varepsilon dl_0/l_0). \quad (10.7)$$

Как видно из (10.6) и (10.7), энергоэнтропийный баланс процесса деформирования стержня для случая $p = \text{const}$ и $V = \text{const}$ характеризуется изменением не только термодинамических и calorических параметров тела, но и изменением упругих деформаций его.

Упругие деформации стержня можно определить из уравнения состояния упругого деформированного стержня, известного под названием закона Р. Гука:

$$\sigma = \varepsilon E, \quad (10.8)$$

где E — модуль упругости напряжений (модуль Юнга), Па.

2. Случай $T = \text{const}$, $P = \text{const}$, $V = \text{const}$ (т. е. изотермический процесс растяжения стержня). Известно, что в изотермическом процессе $U = \text{const}$ ($dU = 0$). При условии, что $V = \text{const}$, т. е. при $dV = 0$ работа, производимая над стержнем в процессе его растяжения, будет равна

$$L = Q - TdS = -PdL \quad (10.9)$$

или с учетом (10.8)

$$L = Q - \varepsilon E F dl = - \left(\frac{l}{l_0} - 1 \right) E F dl. \quad (10.10)$$

Интегрирование (10.10) по l дает зависимость

$$L_{l_0-l} = - F \int_{l_0}^l \left(\frac{l}{l_0} - 1 \right) E dl. \quad (10.11)$$

Так как при $T = \text{const}$ $E = \text{const}$ и $l_0 = \text{const}$, то выражение (10.11) принимает вид:

$$L_{1-2} = L_{l_0-l} = - \frac{Fl_0 E}{2} \left(\frac{l-l_0}{l_0} \right)^2 = - \frac{V_0 E}{2} \left(\frac{l-l_0}{l_0} \right)^2 = - \frac{V_0 E}{2} \varepsilon^2 = - \frac{V_0 \sigma^2}{2E}. \quad (10.12)$$

3. Случай $P = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $p_c = \text{const}$ (т. е. изобарный процесс растяжения стержня).

Расчет энергоэнтропийного баланса в этом процессе можно вести также с помощью уравнения (10.1). Изменение внутренней энергии dU в (10.1) можно выразить через изменение энтальпии dH^* , т. е.

$$H^* = U + pV - Pl \quad \text{или} \quad dH^* = dU + pdV + Vdp - Pdl - ldp, \\ dU = dH^* - pdV - Vdp + Pdl + ldp.$$

Тогда

$$dQ - TdS = dH' - Vdp - pdV + l dP. \quad (10.13)$$

В связи с тем, что $dp = 0$ и $dP = 0$, то

$$dQ - TdS = dH', \text{ т. е. } dQ = c_p \ln(T_2/T_1), \quad (10.14)$$

$$Q_{1-2} = \int_1^2 TdS = \int_1^2 dH' = H_2' - H_1'. \quad (10.15)$$

Изменение энтропии в процессе

$$dS = \int_1^2 Q/T = \int_1^2 c_p (dT/T).$$

Для определения работы L , производимой над стержнем в процессе его растяжения, можно воспользоваться соотношением (10.11). Тогда при $P = \text{const}$ (а $P = F \epsilon E = F \sigma$) имеем

$$L_{1-2} = - \int_1^2 P dl = - P(l_2 - l_1). \quad (10.16)$$

Известно, что

$$l_2 - l_1 \approx \alpha_l l_0 (T_2 - T_1),$$

где α_l — температурный коэффициент расширения материала стержня.

Тогда

$$L_{1-2} = - P \alpha_l l_0 (T_2 - T_1) = - \alpha_l F l_0 \sigma (T_2 - T_1) = - \alpha_l V_0 \sigma (T_2 - T_1). \quad (10.17)$$

4. Случай $Q = \text{const}$, $p = \text{const}$ (т. е. адиабатный процесс растяжения стержня).

Такие процессы протекают при весьма высоких скоростях деформирования (когда между стержнем и окружающей средой не успевает произойти теплообмен). При $S = \text{const}$ и $p = \text{const}$ изменение температуры стержня в условиях адиабатного растяжения определяется из соотношения

$$T = T_0 + \int_0^p (\partial T / \partial p)_{S,p} dp. \quad (10.18)$$

Но так как

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,p} = - \left(\frac{\partial l}{\partial S} \right)_{p,p}, \text{ а } \left(\frac{\partial l_0}{\partial T} \right)_p \frac{1}{l_0} = - \alpha_l,$$

$$\sigma = \frac{p}{F} \text{ и } \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{p,p} = \frac{1}{c_p \rho V},$$

то

$$T - T_0 - \int_0^P \left(\frac{\partial l}{\partial S} \right)_{P, \rho} dP = T_0 - \int_0^P \frac{\alpha_l l T}{C_p \rho V} dP =$$

$$= T_0 - \frac{\alpha_l T_{cp} P}{c_p \rho F} = T_0 - \frac{\alpha_l T_{cp}}{c_p \rho} = T_0 - \frac{\alpha_l T_{cp}}{c_p \rho} \varepsilon E, \quad (10.19)$$

где ρ — плотность материала стержня; $T_{cp} = (T_1 + T_2)/2$ и $P_{cp} = (P_1 + P_2)/2$.

5. Случай $l = \text{const}$, $p = \text{const}$ (т. е. один из группы политропных процессов растяжения стержня с охлаждением).

Условие $l = \text{const}$ выполняется тогда, когда нагрев стержня при его растяжении компенсируется охлаждением до $dl = 0$. Так как $dl = 0$, то из (10.2) имеем, что $dQ = T dS = dU$ или

$$Q_{1-2} = \int_1^2 T dS \quad \text{или} \quad Q_{1-2} = dU - dH - p dV - V dp,$$

но поскольку

$$L_{1-2} = p dV = 0,$$

то

$$Q_{1-2} = dH = H_2 - H_1. \quad (10.20)$$

6. Случай $V \neq \text{const}$, $p = \text{const}$ (т. е. некий политропный процесс растяжения стержня).

Для системы с изменяющимся объемом можно воспользоваться хорошо известным из механики выражением

$$V = V_0 [1 + \varepsilon(1 - 2\mu)], \quad (10.21)$$

где $\mu = \varepsilon_l / \varepsilon_0$ — коэффициент поперечной деформации (коэффициент Пуассона).

Выражение (10.21) можно преобразовать в вид

$$(V - V_0) / V_0 = \varepsilon(1 - 2\mu) \quad \text{или} \quad dV / V_0 = (1 - 2\mu) d\varepsilon,$$

т. е.

$$dV = V_0(1 - 2\mu) d\varepsilon. \quad (10.22)$$

Подставляя (10.22) в (10.1), получим

$$dQ = T dS = dU + p V_0 (1 - 2\mu) d\varepsilon - P dl. \quad (10.23)$$

С учетом того, что $P = \sigma F$, а $l = (1 + \varepsilon) l_0$, имеем

$$dQ = T dS = dU + p V_0 (1 - 2\mu) d\varepsilon - \sigma F l_0 d\varepsilon \quad (10.24)$$

или

$$dQ = T dS = dU + V_0 [(1 - 2\mu) p - \sigma] d\varepsilon. \quad (10.25)$$

Сравнивая (10.25) с (10.5), видим, что они вполне сопоставимы и изменение объема V_0 будет зависеть от соизмеримости значений выражений $(1-2\mu)p$ и σ . При $p < \sigma$ величина $(1-2\mu)p \rightarrow 0$ и уравнение (10.25) превращается в (10.5). При $p \rightarrow \sigma$ множитель $[(1-2\mu)p - \sigma] \neq 0$ и расчет следует вести по (10.25).

10.3. ТЕРМОДИНАМИКА ОСТАТОЧНОГО (ПЛАСТИЧЕСКОГО) ДЕФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Как уже отмечалось ранее, остаточные (пластические деформации) представляют собой необратимые процессы. В связи с этим расчет термодинамических и калорических параметров твердого тела должен осуществляться с учетом принципов неравновесной термодинамики, суть которых впервые была сформулирована Р. Клаузиусом. Некоторые из принципов неравновесной термодинамики приведены (в разд. 2.5).

Применительно к деформируемому телу (стержню) в уравнении (10.2) в правую часть следует ввести элемент $dQ' \geq 0$ — числитель из правой части уравнения (2.16), называемый некомпенсированной теплотой.

Тогда соответственно уравнение (10.2) принимает вид

$$TdS - dU = -PdV + dQ'. \quad (10.26)$$

Необратимые процессы в твердом теле протекают с конечной скоростью, поэтому элемент dQ' следует рассматривать с учетом времени τ , т. е. $dQ' = \Delta Q'_\tau$. Величину $\Delta Q'_\tau$ можно определить из соотношения

$$|\vec{q}| = \lim \left(\frac{\Delta Q'_\tau}{\Delta F \cos \alpha} \right)_{\Delta F \rightarrow 0}, \quad (10.27)$$

где $|\vec{q}|$ — абсолютная величина плотности теплового потока; ΔF — площадь элемента поверхности в локальной точке тела объемом V ; α — угол между направлениями вектора \vec{q} и нормали к элементу ΔF .

К сожалению, чисто термодинамических методов расчета $\Delta Q'_\tau$ пока нет. Комплексные расчеты с применением законов термодинамики, теории упругости и пластичности пластически деформируемого тела изложены в [20].

10.4. ИЗМЕНЕНИЕ КАЛОРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УПРУГОДЕФОРМИРОВАННОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА

Тепловое и динамическое воздействия на детали и узлы машин и аппаратов изменяют, естественно, и поведение материала указанных агрегатов. Изменяются технологические, прочностные и

другие свойства материала, которые в целом зависят от калорических параметров.

Как же влияют упругие деформации на калорические свойства твердого тела? В общем виде характер изменения калорических параметров (U , S , H и др.) можно определить из следующих уравнений (10.28).

Изменение внутренней энергии:

$$(U)_{T,l} - (U)_{T,l_0} + \int_{l_0}^l \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T dl,$$

изменение энтропии:

$$(S)_{T,P} - (S)_{T,P_0} + \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP, \quad (10.28)$$

изменение энтальпии:

$$(H)_{T,l} - (H)_{T,l_0} + \int_{l_0}^l \left(\frac{\partial H}{\partial l} \right)_T dl,$$

изменение энергии Гельмгольца:

$$(F)_{T,P} - (F)_{T,P_0} + \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_T dP,$$

где $(U)_{T,l_0}$, $(S)_{T,P_0}$, $(H)_{T,l_0}$, $(F)_{T,P_0}$ — соответственно внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, энергия ненагруженного стержня, т. е. при $l=l_0$ и $P=P_0$.

Однако решение подобных уравнений одними только термодинамическими методами невозможно из-за сложности определения конечных значений величин подынтегральных выражений в (10.28). Здесь необходимы данные из области термомеханики, теории упругости и др.

Задачи подобного класса представляют собой весьма сложные зависимости. Ниже приведены решения некоторых задач по растяжению (сжатию) стержня для одномерного варианта:

$$(U)_{T,P} - (U)_{T,P_0} + \frac{\sigma}{2E} \left[\left(1 - \frac{T}{E} \frac{dE}{dT} \right)_P + ET\alpha_1 \left(\frac{P}{E} + 2 \right) \right] V_0,$$

$$(S)_{T,P} - (S)_{T,P_0} + \frac{dl_0}{dT} P + \frac{1}{2EV} \left(\frac{dl_0}{dT} - \frac{l_0}{E} \frac{dE}{dT} \right) P^2,$$

$$(H)_{T,P} - (H)_{T,P_0} = \Delta U - P(l - l_0),$$

$$(F)_{T,P} - (F)_{T,P_0} + V_0 \sigma^2 / 2E.$$

По литературным данным на теплоемкость материала стержня упругие деформации не влияют:

$$c_{p,r} \equiv c_{p,r} \equiv c_p.$$

Для трехмерного варианта расчеты калорических параметров еще сложнее. Фундаментальный подход к решению этой задачи на современном уровне развития науки и техники изложен в [20].

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев Г. И. Общая теплотехника. М.: Высш. школа, 1980. 552 с.
2. Арнольд Л. В., Михайловский Г. А., Селиверстов В. М. Техническая термодинамика и теплопередача: Учеб. для вузов. 2-е изд. М.: Высш. школа, 1979. 446 с.
3. Вукалович М. П., Новиков И. И. Техническая термодинамика. М.: Энергия, 1968. 496 с.
4. Гельффер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики. Учеб. пособ. 2-е изд. М.: Высш. школа, 1981. 536 с.
5. Григорян В. А., Беляничков Л. Н., Стомахин А. Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М., Металлургия, 1987. 272 с.
6. Дж. Фен. Машины, энергия, энтропия. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 336 с.
7. Ермин Е. И. Основы химической термодинамики. Учеб. пособ. для университетов. 2-е изд. М.: Высш. школа, 1978. 391 с.
8. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. 3-е изд. М.: Металлургия, 1976. 543 с.
9. Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С. Физическая химия: Учеб. для биолог. ф-тов, университетов и пед. вузов, 2-е изд. М.: Высш. школа, 1990. 416 с.
10. Кривандин В. А., Арутюнов В. А., Мاستрюков Б. С. и др. Металлургическая теплотехника: Учеб. для вузов. В 2-х т. Т. 1. Теоретические основы. М.: Металлургия, 1986. 423 с.
11. Крутов В. И. и др. Теплотехника: Учеб. для студентов вузов. М.: Машиностроение, 1986. 432 с.
12. Кушнарев В. И. и др. Техническая термодинамика и теплопередача. М.: Стройиздат, 1986. 464 с.
13. Мещеряков А. С. Термодинамика и теплообмен в литейных процессах. Термодинамика: Учеб. пособ. для вузов. Пенза: Изд-во Пенз. политех. ин-та, 1992. 158 с.
14. Нащокин В. В. Техническая термодинамика и теплопередача. М.: Высш. школа, 1980. 496 с.
15. Никольский В. В., Никольская Т. И. Электродинамика и распространение радиоволн: Учеб. пособ. для вузов. 3-е изд. М.: Наука, 1989. 544 с.
16. Новиков И. И., Воскресенский К. Д. Прикладная термодинамика и теплопередача. 2-е изд. М.: Атомиздат, 1977. 352 с.
17. Сычев В. В. Сложные термодинамические системы. 4-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1986. 208 с.
18. Татур Т. А. Основы теории электромагнитного поля: Справочное пособие для электротехн. спец. вузов. М.: Высш. школа, 1989. 271 с.
19. Техническая термодинамика: Учеб. для вузов. Под ред. В. И. Крутова, 2-е изд. М.: Высш. школа, 1981. 439 с.
20. Техническая термодинамика: Учеб. для машиностроит. спец. вузов/В. И. Крутов, С. И. Исаев, И. А. Кожин и др./Под ред. В. И. Крутова. 3-е изд. и доп. М.: Высш. школа, 1991. 384 с.

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМОМЕХАНИКА

ВВЕДЕНИЕ

В таких разделах классической физики, как механика, гидродинамика, газодинамика, электродинамика, термодинамика необратимых процессов, для описания физического состояния изолированной макросистемы привлекают четыре механических закона сохранения: массы, энергии, импульса и момента импульса. В противоположность им феноменологическая термодинамика равновесных процессов, также являющаяся разделом классической физики, построена с использованием лишь двух механических законов сохранения — массы и энергии (последней — в форме первого начала термодинамики). Законы сохранения импульса и момента импульса в явном виде в ней не привлекаются.

Думается, что отмеченное обстоятельство можно квалифицировать как неиспользование в феноменологической термодинамике равновесных процессов всех возможностей, которые предоставляет классическая физика. Именно поэтому с позиций современной физики феноменологическая термодинамика не считается логически завершенной научной дисциплиной, несмотря на ее огромные возможности в описании многочисленных явлений и процессов. Ее незавершенность усматривают в том, что помимо систематики фактов и описания макропроцессов требуется еще и их объяснение, а только в рамках ее представлений, без привлечения молекулярно-кинетической теории вещества, сделать это невозможно. Например, в термодинамике рассматриваются процессы превращения теплоты в работу в тех или иных условиях, но совершенно не затрагивается вопрос о том, каким образом такие процессы взаимосвязаны с движением и взаимодействием частиц вещества.

Это можно объяснить, вероятно, историческими причинами, поскольку феноменологическая термодинамика равновесных процессов возникла из потребностей в источниках энергии; со-

здание тепловых машин и вопросы преобразования энергии с тех пор в основном и определяют содержание этой научной дисциплины. Движение же частиц, составляющих макросистему, и силовые взаимодействия между ними в феноменологической термодинамике равновесных процессов не анализируются. Более того, принимая термодинамическую систему за однородную изотропную безграничную сплошную среду, т. е. безликий монотонный континуум, от необходимости проведения такого анализа как бы намеренно уходят. Принято считать, что в этом состоит одна из сильнейших сторон феноменологической термодинамики равновесных процессов, поскольку в ней, дескать, не пользуются модельными представлениями. Вероятно такое мнение не совсем верно: в феноменологической термодинамике, как и в других физических дисциплинах, модельные представления неизбежны, ибо понятие об однородной изотропии безграничной сплошной среде есть тоже не что иное, как некая модель. Другое дело, что это — простейшая модель, хотя в ряде случаев она оказывается достаточно адекватной для аналитического описания энергетических превращений; но все же это — модель.

Феноменологической термомеханикой назван новый модельно-феноменологический метод полевого описания тепловых явлений и процессов самоорганизации в пространственно ограниченных (финитных) макросистемах, основанный на использовании закона сохранения массы и трех мер движения: импульса, момента импульса и энергии. Тем самым, одна из принципиальных особенностей, отличающих феноменологическую термомеханику равновесных процессов от феноменологической термодинамики равновесных процессов, состоит в том, что термодинамика располагает только одним инвариантом движения — внутренней энергией, которая в соответствии с первым началом термодинамики при любых параметрах изолированной макросистемы остается неизменной, а феноменологическая термомеханика, базирующаяся на модельно-механических представлениях, имеет неизменными при любых параметрах состояния три меры движения — импульс, момент импульса и энергию.

Полевое описание тепловых явлений немыслимо без анализа характера движения и взаимодействия частиц в макросистеме, что сразу же ведет к необходимости учитывать протекающие в системе эволюционные явления. Поэтому основным объектом изучения феноменологической термомеханики является финитная макросистема как в стационарном состоянии, так и в самопроизвольном процессе ее эволюции к равновесию.

Из сказанного следует, что феноменологическая термомеханика не является ни частью термодинамики в ее общепринятом

понимании, ни тем более ее альтернативой, ибо обе они исходят из различных физических предпосылок и в них используют различные методы аналитического описания макросистемы. Зато конкретные результаты, достигаемые каждой из них, дополняют друг друга. Разработанный метод по своему содержанию несколько ближе к термодинамике открытых систем, но все же он не укладывается в те исходные положения, которые уже сформулированы для нее как научной дисциплины. По мере изложения материала будут выявлены и другие принципиальные отличия феноменологической термомеханики от феноменологической термодинамики [1, 2].

Феноменологическую термодинамику в общем случае часто определяют как макроскопическую теорию любых процессов и явлений, сопровождающихся тепловыми эффектами и диссипацией энергии. Полагают, также что она должна охватывать не только простые физико-химические, но и более сложные системы, в частности, организованные, т. е. такие, в которых осуществляются процессы регуляции и управления. Настойчивые попытки применить термодинамические подходы к анализу подобных систем привели к появлению ряда новых научных дисциплин, таких как теория информации, биотермодинамика, синергетика и других. В них также используются многие термодинамические понятия и среди них особенно широко — понятие энтропии. Конечно, в этих науках они неизбежно получают несколько иной смысл, чем в феноменологической термодинамике, и это нередко вызывает дополнительные трудности как в понимании возможностей и ограничений самой феноменологической термодинамики, так и в правомерности привлечения ее положений к анализу тех или иных нетепловых явлений.

Например, длительную историю имеют попытки использования термодинамики для описания процессов, происходящих в живых организмах, однако до сих пор не отпали сомнения в возможности вообще построения термодинамики биологических процессов [3]. Основная трудность при этом усматривается в том, что сама термодинамика процессов, сопровождающихся диссипацией энергии и самоорганизацией макросистемы, еще далека от своего завершения.

В связи со сказанным в феноменологической термодинамике просматриваются две группы проблем, от решения которых может зависеть ее дальнейшее развитие. С одной стороны, это как бы внутренние проблемы самой термодинамики, т. е. не выходящие за рамки привлекательных ей феноменологических представлений. (В настоящей работе, вслед за Гейзенбергом, под «феноменологическим» мы понимаем такой метод, который «пробует увязать различные эмпирические данные на некоторой теоре-

тической основе, но не пытается явно сформулировать исходный закон природы» [4]. Иными словами, в ней используются четыре механических закона сохранения, но не ставится задача раскрыть первопричину их происхождения.) Решение этих внутренних проблем позволило бы, в частности, существенно расширить возможности использования термодинамического метода при описании диссипативных процессов.

С другой стороны, в термодинамике имеются еще и внешние проблемы, обусловленные, как считается, некоторой несогласованностью ее представлений с представлениями других классических наук, в частности, механики.

Между классической механикой и термодинамикой уже изначально существовал определенный антагонизм: механика предполагает предсказуемость и обратимость, термодинамика утверждает непредсказуемость и необратимость. Крайним проявлением механистических взглядов считается, например, лапласов детерминизм; крайним проявлением термодинамических взглядов — теория Клаузиуса о «тепловой смерти» Вселенной. Пуанкаре высказывался вообще категорически: термодинамика и механика несовместимы. Последующее развитие термодинамики снизило уровень противостояния, но и сегодня указанная проблема не считается полностью решенной. Причина этому следующая: ни принципы механики, ни принципы термодинамики не являются достаточно общими и между ними существует обширная промежуточная область явлений, описание которых требует особого подхода, отличного как от чисто механического, так и от чисто термодинамического. Точнее говоря, ни законы механики, ни принципы термодинамики нигде не нарушаются, но в промежуточной области они теряют свою конструктивность, т. е. способность описывать явления и предсказывать их.

Обе группы проблем в определенной мере затронуты в излагаемом здесь методе. Но при этом его аналитический аппарат и конечные результаты оказались настолько не повторяющимися термодинамические, что появилась практическая необходимость найти для него новое название, которое бы адекватно отображало его содержание. Так, на основе сочетания названий двух хорошо известных научных дисциплин — классической механики и феноменологической термодинамики, появилось новое — феноменологическая термомеханика. По замыслу оно должно указывать на тесную связь содержания метода с механикой и термодинамикой в их общепринятом понимании и в то же время подчеркнуть, что речь идет о некоторых принципиальных отличиях от каждой из них.

Вкратце отличия сводятся к следующему. В механике широко пользуются модельными представлениями, но ее соотношения

относятся лишь к гамильтоновым (механическим) системам; а не к термодинамическим, и в этом смысле их нельзя назвать феноменологически строгими. Термодинамика же оперирует только феноменологически строгими соотношениями, и, как уже отмечалось, принято считать, не имеет модельных представлений. Название «феноменологическая термомеханика» и призвано подчеркнуть, что речь идет о новом, модельно-феноменологическом методе, который, с одной стороны, опирается на модельные представления классической механики, а с другой — оперирует только феноменологически строгими уравнениями типа термодинамических.

В двух последних отношениях метод очень сходен с классической электродинамикой, которая собственно и принята в качестве исходного прототипа для построения тепловых аналогов. Тем самым, вводя новое название, хотелось бы сразу же указать на тесную связь модели и идей, принятых в излагаемом методе, с таковыми в классической электродинамике.

С этой точки зрения разработанный метод можно было бы назвать термодинамикой диссипативных систем. Но недиссипативные макросистемы реально не существуют, поэтому было бы неправильно диссипативные макросистемы представлять лишь как некий частичный случай макросистем вообще. В то же время, хотя классическая механика не учитывает диссипативные явления, их описание осуществлено на основе ее представлений. Все это и позволило разработать такой метод, который «покрывает» как раз ту промежуточную область явлений, описание которых, как уже отмечалось, требует особого подхода, отличного как от чисто механистического, так и от чисто термодинамического. Это обстоятельство также склонило в пользу выбора названия «феноменологическая термомеханика».

ГЛАВА I

ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ
ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕРМОМЕХАНИКИ

1.1. О МЕРАХ ДВИЖЕНИЯ

Для пояснения причин, побудивших в феноменологической термомеханике дополнительно, прибегнуть к законам сохранения импульса и момента импульса как к средству решения поставленной задачи — полевому описанию тепловых явлений, обратимся к одному из ранних этапов развития классической механики, а именно, к спору между Декартом (Картезием) и Лейбницем о мере движения [5]. Декарт в качестве таковой называл количество движения (импульс) $m\vec{v}$, где m — масса тела; \vec{v} — скорость его поступательного движения. Он писал: «Я принимаю, что во Вселенной, во всей созданной материи есть известное количество движения, которое никогда не увеличивается, не уменьшается, и, таким образом, если одно тело приводит в движение другое, то теряет столько своего движения, сколько его сообщает» [6]. Тем самым Декарт считал закон сохранения импульса универсальным законом природы.

Лейбниц, в противовес ему, доказывал, что мерой движения может быть только гюйгенсово произведение mv^2 (позже названное «живой силой» [7]), т. е. величина, в аналитическом представлении сходная с кинетической энергией $mv^2/2$ поступательного движения тела, но только вдвое ее превышающая. Инвариант mv^2 Гюйгенс получил, исходя из рассмотрения упругих соударений шаров.

История распорядилась таким образом, что в этом споре, продолжавшемся несколько десятилетий, уже и между многочисленными последователями Декарта и Лейбница, верх одержала точка зрения Лейбница. Современная феноменологическая термодинамика равновесных процессов, базирующаяся на законе сохранения и превращения энергии, с позиции спора о «живых силах» является неопровержимым доказательством справедливости высказываний Лейбница и, казалось бы, что этим предмет спора не только полностью исчерпан, но и воплощен в единственно возможный правильный результат.

Однако есть основания не согласиться с такой итоговой оценкой спора, по крайней мере, в силу хотя бы того обстоятельства, что некоторые важные положения, высказанные в нем Декартом и его сторонниками (картезианцами), остались не только не реализованными, но и не оцененными по достоинству, в том числе и в свете задачи о полевой трактовке тепловых явлений. Здесь имеются в виду прежде всего те аспекты учения Декарта, которые акцентируют внимание на факторе времени, если за «живую силу» принять количество движения.

Например, Лейбниц, обосновывая свою точку зрения, отмечал, что высоты, на которые тела способны подниматься от удара при падении, пропорциональны не скоростям, а их квадратам. Тело с двойным значением скорости при ударе может подняться на высоту, в четыре раза большую, чем такое же тело, обладающее одинарным значением скорости, а тело, обладающее тройным значением скорости, может подняться в девять раз выше. При этом время подъема тела во внимание им не принималось. Картезианцы же указывали, что при подъеме в четыре и девять раз выше затрачивается соответственно двойное и тройное время и что «нельзя пренебрегать временем, которое тело употребляет, чтобы пройти высоту, на которое оно поднимается».

В процессе спора Лейбниц отнес меру mv к числу «мертвых сил», т. е. таких, которые сами не производят движения, но обладают стремлением к движению; а живая сила суммируется из бесконечного числа импульсов мертвой силы. Тем самым, мертвая сила по Лейбницу есть начало «живой», а потому и должна существовать только одна мера движения — живая сила. Сторонник Лейбница Бернулли отмечал, что мертвая сила, например, давление, не производит никакого результата; в отличие от нее живая сила, произведенная в теле в течение некоторого конечного времени давлением, есть нечто реальное [8].

Эйлер, продолжатель и сторонник учения Ньютона, которое в то время противопоставлялось картезианскому, не отрицал методического значения идей Декарта. Он усматривал различия в мерах $m\bar{v}$ и mv^2 прежде всего в том, что для приобретения движения при мере $m\bar{v}$ необходимо, чтобы тело более или менее длительно подвергалось действию; и, наоборот, «живая сила» mv^2 порождает движение немедленно, мгновенно, не требуя никакого времени.

Считается, что конец спору в большой мере положило выступление Даламбера. Подробно остановившись на его причинах, он пришел к выводу, что формально обе указанные меры движения эквивалентны друг другу, если только гюйгенсово произ-

ведение mv^2 отнести к единице пути, а импульс $m\vec{v}$ — к единице времени. В результате мнение Даламбера свелось к тому, что спор о мере живой силы для механики совершенно бесполезен, поскольку обе меры — $m\vec{v}$ и mv^2 — равноправны и поэтому при выборе той или иной из них, как им сказано, «нужно каждому предоставить свободу решать данный вопрос по его усмотрению» [9].

Как видим, Даламбер не акцентирует внимание на различии названных мер движения. Однако оно имеется и состоит в том, что сила \vec{F} в ее ньютоновой трактовке в выражении через изменение импульса:

$$\vec{F} = \frac{d}{dt} (m\vec{v}) \quad (1.1.1)$$

применительно к движущейся массе m определяется как векторная величина, в то время как та же самая сила, выраженная через изменение кинетической энергии поступательного движения:

$$F = \frac{d}{dl} \left(\frac{mv^2}{2} \right), \quad (1.1.2)$$

отыскивается только по модулю. В формуле (1.1.2)

$$dl = v dt \quad (1.1.3)$$

есть путь, пройденный массой m за время dt .

Сказанное в отношении $mv^2/2$ в полной мере относится и к гюйгенсову произведению mV^2 , поскольку оно тоже содержит в себе не скорость \vec{v} , а ее квадрат v^2 . Значит для разработки полномасштабного метода полевого описания тепловых процессов, где фактор времени является одним из основополагающих, привлечение только выражения (1.1.2) оказывается недостаточным. Совмещение (1.1.1) и (1.1.2) приводит к равенству

$$\frac{d}{dt} (m|\vec{v}|) = \frac{d}{dl} \left(\frac{mv^2}{2} \right), \quad (1.1.4)$$

из которого следует, что в классической механике материальной точки неизменность кинетической энергии поступательного движения массы m одновременно влечет за собой и неизменность ее импульса, и наоборот. На это обстоятельство обратил внимание еще Гюйгенс и оно отчетливо проявляется в следующей взаимосвязи между импульсом \vec{p} и кинетической энергией E_k :

$$E_k = p^2/2m, \quad (1.1.5)$$

где

$$\vec{p} = m\vec{v}, \quad (1.1.6)$$

$$E_k = mv^2/2. \quad (1.1.7)$$

Из равенства (1.1.4) видно, что дифференцирование его частей производится по разным переменным. Если свободно задаваемой величиной является путь l , то за меру поступательного движения удобно принять кинетическую энергию $mv^2/2$, но не импульс $m\vec{v}$. И наоборот, если исходным параметром выступает время t , то за меру поступательного движения удобно выбрать импульс $m\vec{v}$, но не кинетическую энергию $mv^2/2$. В то же время они однозначно связаны между собой пространственно-временным соотношением (1.1.4). Последнее дает возможность пользоваться любой из них, на что и указывал Даламбер.

Выше уже отмечалось, что при обосновании физического поля как формы существования материи временной характер ее движения является одним из основополагающих. При использовании кинетической энергии в качестве меры живой силы время себя никак не проявляет, что и свойственно, в частности, феноменологической термодинамике равновесных процессов. И наоборот, если за меру «живой силы» принять количество движения, то через изменение импульса силы \vec{F} временной фактор немедленно выявляется из соотношения (1.1.1). Следовательно, использование импульса $m\vec{v}$ как меры движения является совершенно необходимой предпосылкой для разработки полевого метода описания тепловых явлений.

Но любое физическое поле как форма существования материи в общем случае состоит из двух полей — векторного и скалярного. Значит, для его описания необходимо располагать двумя мерами движения — векторной и скалярной. Отсюда следует, что наряду с векторной мерой движения — импульсом $m\vec{v}$, надо использовать и скалярную меру — кинетическую энергию поступательного движения $mv^2/2$. Тем самым, мы приходим к одному из ключевых положений концепции феноменологической термомеханики: если полевое описание тепловых явлений строить на основе классической механики материальной точки, то оно возможно лишь при одновременном использовании двух мер движения — векторной (импульса) и скалярной (кинетической энергии поступательного движения).

Естественно, что в отличие от механической (гамильтоновой) системы материальных точек, где векторная и скалярная меры движения согласно (1.1.4) определяются непосредственно выражениями $m\vec{v}$ и $mv^2/2$, в статистической макросистеме эти

меры по форме аналитического представления могут быть иными, поскольку должны определяться термодинамическими параметрами.

Посмотрим на меры движения $m\bar{v}$ и mv^2 еще и со следующей стороны. Известно, что к закону сохранения механической энергии приводит однородность времени, т. е. симметрия по отношению к выбору начала его отсчета. В свою очередь к закону сохранения импульса приводит однородность пространства, т. е. симметрия по отношению к сдвигу начала координат. Но термодинамика равновесных процессов также имеет дело с пространственно однородными системами. Следовательно, полевой метод, исходящий из закона сохранения импульса, одновременно должен удовлетворять и соотношениям феноменологической термодинамики. Поэтому мера движения $m\bar{v}$ в качестве исходной представляется как бы более предпочтительной, чем mv^2 в том смысле, что от предполагаемых феноменологических соотношений, изначально построенных с использованием закона сохранения импульса, можно найти переход к феноменологическим соотношениям термодинамики равновесных процессов, построенным на законе сохранения энергии, в то время как обратный пересчет величин кажется весьма затруднительным.

Из сказанного следует, что указания Декарта и Лейбница на различные меры движения в механике, во-первых, вовсе не взаимоисключающие, а наоборот, дополняющие друг друга; и, во-вторых, они относятся лишь к поступательному движению масс, т. е. к телам в приближении материальных точек. В то же время произвольное механическое движение тела конечных геометрических размеров представляет собой суперпозицию двух видов движения — поступательного и спинового. Когда принимают за скалярную меру движения поступательную энергию $mv^2/2$, вращательное движение тела вокруг собственной оси из рассмотрения совершенно выпадает. Оно не учтено и у Декарта, поскольку скорость он понимал не как векторную, а как скалярную величину. Может быть поэтому Декарт и говорил о количестве движения, а не о моменте количества движения. С другой стороны, хотя Вселенную он рассматривал как бесконечную, тем не менее движение частиц в нем считал происходящим по кругу.

Логика подсказывает, что в рамках классической механики тел конечных геометрических размеров дополнительно к импульсу векторной мерой их движения в ограниченном пространстве должна выступать еще одна величина — момент импульсов \bar{L} :

$$\bar{L} = \sum_i [\bar{r}_i m_i \bar{v}_i], \quad (1.1.8)$$

где \vec{r}_i — радиус-вектор, определяющий локальное положение центра массы m_i внутри макросистемы относительно выбранного нуля собственной системы отсчета.

Собственной здесь является инерциальная система отсчета, связанная с макросистемой как с единым целым и нулем координат, находящимся в центре массы макросистемы. Учет движения отдельных масс относительно центра массы всей макросистемы составляет одну из важнейших особенностей, отличающих феноменологическую термомеханику равновесных процессов от феноменологической термодинамики равновесных процессов; он же, собственно, и дает возможность описывать диссипативные процессы и явления самоорганизации в макросистеме.

Поскольку

$$d\vec{L}/dt = \vec{M}, \quad (1.1.9)$$

где \vec{M} — момент силы:

$$\vec{M} = \sum_i [\vec{r}_i \vec{F}_i], \quad (1.1.10)$$

то

$$\sum_i [\vec{r}_i \vec{F}_i] = \frac{d}{dt} \sum_i [\vec{r}_i m_i \vec{v}_i]. \quad (1.1.11)$$

При $r_i = \text{const}$, т. е. при поступательном движении материальных точек по кругу, уравнение (1.1.11) для каждой i -ой массы, естественно, переходит в (1.1.1) и можно ограничиться лишь законом сохранения импульса. Именно на такое движение масс во Вселенной указывал Декарт, когда говорил о сохранении постоянства ее импульса.

Применительно к закрытой макросистеме тел конечных геометрических размеров выражению (1.1.11) соответствует закон сохранения момента импульса, который в свою очередь обусловлен изотропностью пространства, т. е. инвариантностью физических законов относительно выбора направления осей координат системы отсчета (относительно поворота закрытой системы в пространстве на любой угол). В этом также наблюдается общность с положениями феноменологической термодинамики равновесных процессов, ибо и она рассматривает только изотропные макросистемы.

В рамках феноменологической термомеханики наряду с орбитальным всегда необходимо учитывать и собственное вращение (механический спин) масс, поскольку они имеют конечные геометрические размеры. Иначе говоря, учет собственного момента импульса (механического спина) масс является совершенно

обязательным, ибо только при этом их суммарная поступательно-вращательная энергия становится инвариантом. Значит, модель макросистемы в приближении совокупности масс как материальных точек является не достаточной для адекватного описания всех состояний их ансамбля. Применительно к пространственно ограниченному движению совокупности масс в общем случае следует говорить не об инвариантности их импульса и кинетической энергии поступательного движения, а об инвариантности импульса, момента импульса и поступательно-вращательной энергии.

1.2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Конкретный подход к разработке полевого метода описания тепловых явлений осуществлен через подразделение внутренней энергии U атомного вещества на ее отдельные механические составляющие. Но это вовсе не означает, что разработанный метод применим лишь для атомных макросистем. Поскольку каких-либо априорных ограничений на геометрический размер масс m не вводится ни со стороны его минимума, ни со стороны максимума, в принципе метод оказывается применимым для однородного изотропного множества одинаковых сферических масс любого диаметра, если, конечно, предполагать, что физические законы, определяющие их взаимодействие и движение, остаются одними и теми же. Акцент на атомные макросистемы сделан только потому, что они наиболее полно изучены как с позиций статистики, так и экспериментально, поэтому появляется возможность сопоставлять получаемые результаты одновременно и с теоретическими положениями, и с опытными данными.

Напомним, что в отсутствие электрического и магнитного воздействия на атомное вещество его внутренняя энергия U представляет собой сумму кинетической энергии U_k поступательного движения его атомов, потенциальной энергии U_n их силового взаимодействия и нулевой энергии U_0 [10]:

$$U = U_k + U_n + U_0. \quad (1.2.1)$$

В рамках представлений феноменологической термодинамики конкретный физический смысл нулевой энергии U_0 не поддается раскрытию, поэтому с помощью только термодинамических равенств определить абсолютное значение U не представляется возможным. Чтобы обойти затруднение, связанное с незнанием величины U_0 , в феноменологической термодинамике априори принимается, что ее численное значение не зависит от теплового состояния вещества, т. е. полагают, что в тепловых процессах она не изменяется ($U_0 = \text{const}$). Такое допущение сразу

же позволяет избавиться от U_0 в дифференциальных соотношениях, что хотя и ограничивает, но все же оставляет еще достаточно широкую возможность оперировать изменением внутренней энергии макроскопической системы при ее переходе из одного равновесного состояния в другое. Однако невозможность оперировать и величиной U_0 является существенным недостатком не только аналитического аппарата феноменологической термодинамики, но и системы ее физических представлений в целом. Конструктивное обсуждение этой физической проблемы в полном объеме выходит и за рамки феноменологической термомеханики, но тем не менее указать на нее, как будет видно из дальнейшего, полезно.

А теперь обратимся к энергиям U_k и U_n . Известно, что в зависимости от параметров состояния вещества кинетическая и потенциальная энергия вносят заметно различный вклад в его тепловые свойства и физические процессы в нем. Анализ последних был бы значительно более обстоятельным, если бы в феноменологических дифференциальных уравнениях удалось оперировать не только совокупным значением U , но и ее составляющими U_k и U_n по отдельности.

Опытное измерение макроскопических свойств в принципе позволяет определить закон, по которому действуют силы между атомами вещества и тем самым выделить потенциальную составляющую его внутренней энергии. На основании таких измерений предложено большое число эмпирических функций межчастичного взаимодействия, в том числе аналитически довольно простых, позволяющих с различной степенью приближения рассчитать U_n [11]. К сожалению, надежность подобных расчетов зависит от многих факторов и, в частности, в значительной мере от плотности вещества, заметно снижаясь при ее увеличении. По существу более или менее достоверные результаты получаются лишь для разреженных газов, поскольку потенциальные функции относятся, как правило, к двухчастичным взаимодействиям. Задача строгого подразделения внутренней энергии U на кинетическую U_k и потенциальную U_n составляющие применительно к любому значению плотности вещества в феноменологической термодинамике не только не решается, но и не ставится вообще, что и является ее характерной отличительной особенностью как научной дисциплины.

В настоящей работе для частного случая классического финитного движения атомов макроскопической системы в рамках приближения однородной изотропной сплошной среды произведено выделение из внутренней энергии ее кинетической U_k и потенциальной U_n составляющих. Для достижения поставленной цели применен метод аналогии, а в качестве исходных про-

тотипов использованы феноменологические соотношения классической электродинамики для электрической и магнитной составляющих внутренней энергии сплошной однородной среды, представленные через сопряженные полевые параметры.

Для пояснения существа решенной задачи обратимся к полному дифференциалу внутренней энергии $U(S, V, J, M)$ гомогенного вещества, находящегося в однородных стационарных электрическом и магнитном полях [12]:

$$dU(S, V, J, M) = dU(S, V) + [Ed(JV) + Hd(MV)], \quad (1.2.2)$$

где S и V — энтропия и объем вещества; J и M — его поляризованность и намагниченность; E и H — напряженности электрического и магнитного полей в веществе.

Напомним, что в изотропной макросистеме направления действия обобщенной силы и изменения обобщенной координаты взаимно совпадают, а поэтому векторы \vec{J} , \vec{M} , \vec{E} , \vec{H} можно заменить на соответствующие им скалярные величины, что и сделано в (1.2.2).

Обратим внимание на следующее отличие в представлении первого и второго слагаемых правой части равенства (1.2.2). Электрическая и магнитная составляющие изменения внутренней энергии $U(S, V, J, M)$ в (1.2.2) представлены по отдельности двумя независимыми слагаемыми, одно из которых при неизменном объеме V определяется сопряженными полевыми параметрами только электрической энергии (E и J), а другое — сопряженными полевыми параметрами только магнитной энергии (H и M). А теперь с этих же позиций обратимся к первому слагаемому правой части (1.2.2). Оно, как известно, отображает изменение внутренней энергии $U(S, V)$ в тепловых процессах термодинамической макросистемы или, что то же самое, при изменениях кинетической энергии U_k поступательного движения частиц вещества и потенциальной энергии U_n их взаимодействия в постоянных электрическом и магнитном полях. В термодинамическом методе, т. е. при использовании температуры T в качестве интенсивного параметра теплообмена и энтропии S в качестве его экстенсивного параметра эти составляющие внутренней энергии $U(S, V)$, как уже отмечалось, не подразделяются и задача их подразделения не ставится.

Укажем еще на одну особенность соотношений термодинамики, включающих в себя электрическое и магнитное слагаемые. Для этого запишем, например, следующее термодинамическое тождество:

$$dU(S, V, J, M) = TdS - PdV + Ed(JV) + Hd(MV). \quad (1.2.3)$$

В рамках представлений феноменологической термодинамики равновесных процессов любое взаимодействие протекает как бы мгновенно, с бесконечно большой скоростью, с одинаковой интенсивностью охватывая весь объем макросистемы. Это положение полностью относится, в частности, к первым двум членам правой части (1.2.3). В то же время согласно полевым представлениям электродинамики электрическое и магнитное взаимодействия протекают с конечными, а не с бесконечно большими скоростями, и локальная интенсивность их влияния на макросвойства зависит от расстояния до источника возмущения. Поэтому введение в (1.2.3) двух последних слагаемых не совсем корректно.

С целью преодоления указанного «несоответствия» скоростей и интенсивностей протекания механического, теплового и электромагнитного взаимодействия обычно принимают, что в термодинамических равенствах электрические и магнитные силы можно рассматривать как дальнедействующие или, точнее сказать, как неограниченно действующие, а тем самым и соответствующие им взаимодействия, отображаемые двумя последними слагаемыми (1.2.3), считать, наравне с механическими и тепловыми, протекающими мгновенно. Конечно, здесь подобное допущение возможно, так как в феноменологической термодинамике равновесных процессов оно не приводит к ошибкам. Но по существу оно ведет к отказу от полевой трактовки электромагнитных явлений, что совершенно не отвечает их физической природе.

Решенная здесь задача свелась к обратному: разработан такой феноменологически строгий метод аналитического описания макроскопических явлений, связанных с изменением U_k и U_n в квазиравновесной финитной системе, который позволил подразделить и первое слагаемое в (1.2.2) на независимые составляющие: одна из них определяется сопряженными полевыми параметрами только кинетической энергии хаотического движения масс вещества, а остальные — сопряженными полевыми параметрами соответствующих потенциальных энергий их силового взаимодействия.

Другими словами, решена задача, в какой-то мере обратная решенной в электродинамике. В самом деле, при разработке классической электродинамики Максвелл исходил из правомерности аналогии между электромагнитными явлениями, с одной стороны, и гидродинамическими, с другой, и на этой основе получил уравнения электромагнитного поля. В свое время возможность использования аналогии в поведении электрически заряженных и электрически нейтральных масс вызвала серьезные возражения и даже неприятие. Однако опыт подтвердил ее пра-

вомерность: сегодня хорошо известно, что в рамках представлений классической электродинамики электромагнитным уравнениям Максвелла свойственна высокая степень достоверности.

В свете этого факта использование той же самой аналогии, но только в обратном направлении, т. е. от зарядов как прототипов к электрически нейтральным массам как аналогам, не должно вызывать априорного неприятия хотя бы потому, что полученные при этом результаты оказались в полном соответствии как с молекулярно-кинетическими представлениями, так и со всеми тремя началами термодинамики.

1.3. ТЕМПЕРАТУРА И ЭНТРОПИЯ КАК СОПРЯЖЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ТЕПЛОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Укажем еще на следующую отличительную сторону термодинамического метода: при использовании в качестве сопряженных параметров температуры T и энтропии S полевое описание тепловых явлений невозможно. Эта невозможность обусловлена, по крайней мере, двумя факторами. Во-первых, согласно, молекулярно-кинетической теории температура T является определяющим параметром единственно лишь для совокупной кинетической энергии хаотического равномерного прямолинейного перемещения материальных точек, а поэтому она может однозначно характеризовать кинетическую энергию вещества лишь в отсутствие силового взаимодействия между его частицами. Потенциальная энергия, в отличие от кинетической, определяется характером силового взаимодействия между атомами вещества, а значит, и межатомным расстоянием, изменение которого, как известно из механики, взаимосвязано с работой соответствующей физической природы. Тем самым, изменение любой потенциальной энергии определяется работой, отвечающей ей физической природы, а вовсе не температурой.

Во-вторых, принятие постулата о возможности построения единой полевой теории тепловых, механических, электрических и магнитных явлений автоматически ведет к необходимости детерминистского описания тепловых свойств макросистемы, аналогично тому, как это сделано в классической электродинамике по отношению к электрическим и магнитным свойствам. Но электродинамические уравнения Максвелла записаны применительно к изоэнтропным процессам. Значит, поиск полевого метода описания тепловых явлений, аналогичного максвелловому, должен сразу же предполагать, что «энтропия» детерминированной макросистемы не может быть изменяемой величиной, а вообще она может быть и равной нулю.

Такая постановка вопроса на первый взгляд кажется совершенно неправомерной, ибо она в корне противоречит основным положениям термодинамики и, в частности, ее второму началу. Однако, если учесть, что по одному из определений энтропия есть мера неопределенности описания макросистемы, а детерминистское описание макросистемы полагает полное отсутствие такой неопределенности, то это кажущееся противоречие с термодинамикой снимается. Более того, изложенное требование представляется уже не только необходимым, но и минимальным. Другое дело, что остается сама дилемма: либо считать энтропию изменяемой величиной, как это имеет место в термодинамике, а тем самым априори исходить из невозможности построения единой теории указанных явлений, либо допустить, что полевой метод позволяет детерминировать описание тепловых свойств макросистемы, а значит, сводит «энтропию» к постоянной величине или нулю. Конечно, при этом следует иметь четкое представление о той «энтропии», которая должна оставаться постоянной, чтобы не прийти в противоречие с несомненно изменяющейся энтропией в термодинамике.

В настоящей работе в качестве исходного положения принят постулат о возможности построения единой теории тепловых, механических, электрических и магнитных явлений и поэтому далее доказывается, что разработанный полевой метод описания тепловых свойств макросистемы, в отличие от термодинамического, является детерминистским.

Напомним, что в равновесной термодинамике чистого вещества для математического описания взаимодействия любой физической природы в форме работы достаточно располагать двумя сопряженными параметрами — обобщенной силой и обобщенной координатой. Выбираемая пара сопряженных параметров должна обладать рядом внешних, качественных признаков. Во-первых, каждый из них должен относиться к числу физических величин, характеризующих природу только рассматриваемого взаимодействия. Во-вторых, один из них, называемый обобщенной силой, должен быть интенсивным, т. е. не зависеть от массы вещества, а другой, называемый обобщенной координатой, наоборот, должен быть экстенсивным и прямо пропорциональным ей. Далее, размерность произведения обобщенных силы и координаты должна соответствовать размерности энергии. И, наконец, с учетом второго начала термодинамики по всеобщей договоренности однозначно выбирается знак каждой конкретной обобщенной силы, что позволяет принять направление воздействия, обычно от большего ее значения к меньшему.

Обратимся с этих позиций к температуре T и напомним те предпосылки, на основе которых она нередко принимается за

обобщенную силу внешнего теплового взаимодействия (теплообмена системы с окружающей средой). Первая из них состоит из того опытного наблюдения, что при равенстве температур материальных тел теплообмена между ними отсутствует. Это хорошо известный факт, не подлежащий сомнению. Не менее достоверные факты свидетельствуют о том, что в шкале абсолютной температуры тепловой поток в соответствии с принципом Карно направлен в сторону от тел с большим значением T к телам с ее меньшим значением. И наконец, температура является величиной интенсивной, как и обобщенные силы, и она присуща лишь тепловому взаимодействию. В свете сказанного нередко и принимают, что температура T отвечает всем внешним признакам обобщенной силы теплообмена.

Обратившись с этих же позиций к энтропии, полагают, что она отвечает всем качественным признакам обобщенной тепловой координаты, сопряженной с T . В самом деле, энтропия — экстенсивная величина, в термодинамике считается прямо пропорциональной массе макросистемы и характеризующей только тепловые процессы. Тем самым, все качественные признаки, свойственные обобщенной координате, вроде бы налицо. Изложенное и привело некоторых к мнению, что указанная пара сопряженных параметров, так успешно используемая в феноменологической термодинамике, есть обобщенные тепловые силы и координата.

Так ли это? Подвергнем T и S в обсуждаемом аспекте дополнительному анализу и посмотрим, есть ли прямые доказательства на этот счет. Напомним, что энтропия S введена в термодинамику Клаузиусом. При этом он исходил из допущения, что элементарное тепло dQ любого равновесного процесса теплообмена можно записать в виде, сходном по форме аналитического представления с выражением для элементарной обобщенной работы в классической механике. С этой точки зрения дифференциальное равенство Клаузиуса $dS = dQ/T$ (1.3.1) есть не что иное, как тепловой аналог обобщенного дифференциального выражения для изменения координаты j -го взаимодействия в форме работы:

$$dY_j = dA_j/X_j, \quad (1.3.2)$$

где X_j и Y_j — соответственно j -ые сопряженные сила и координата в изотропной системе; A_j — обобщенная работа j -ой физической природы.

Значит, если бы аналогия между выражениями (1.3.1) и (1.3.2) была не только чисто формальной, как это было записано Клаузиусом изначально, но и отображала бы еще и сходное

физическое содержание, то следовало бы признать, что температура T действительно является обобщенной силой теплового взаимодействия, а энтропия S — его обобщенной координатой. Кроме того, в изложенной интерпретации запись (1.3.1) должна предполагать, что тепло dQ , как и любая работа dA , имеет единственную физическую природу.

И, наконец, из сходства форм (1.3.1) и (1.3.2) Клаузиус полагал, что по аналогии с объемом V в выражении

$$dA = P dV \quad (1.3.3)$$

для термодформационной работы dA энтропия S есть какая-то простая, всегда положительная физическая величина. Это мнение разделялось и его сторонниками. Вот что, например, сказано Гугенгеймом [13]: «Мы предпочитаем рассматривать температуру и энтропию как две величины в одинаковой степени основные, совершенно так же, как мы рассматривали объем и давление. Поэтому мы не пытаемся определить температуру и энтропию через другие величины, рассматриваемые как более простые». Однако все попытки сначала самого Клаузиуса, а потом и других отыскать эту простую макроскопическую величину до сих пор не увенчались успехом. В рамках феноменологической термодинамики не установлен даже ее физический смысл. Значит, есть все основания считать следующее: прямые доказательства того, что T и S действительно являются тепловыми силой и координатой, отсутствуют.

Тем не менее гипотеза Клаузиуса о правомерности использования аналогии в аналитическом описании dQ и dA для всех тепловых процессов при любых параметрах состояния вещества считается верной во всех ее аспектах. На чем же базируется уверенность? Как свидетельствует анализ, лишь на одной — кажущейся очевидности. В подтверждение приведем выдержку, например, из [14]: «Рассмотрим теперь... тепловое взаимодействие, которое ... занимает особое место, так как в процессе теплопередачи никаких силовых эффектов не возникает. Это, конечно, служит препятствием для нахождения формулы «тепловой работы»; этот термин и не вошел в обиход, уступив место терминам «количество подведенной теплоты» или «теплота процесса». Во всяком случае должно быть ясно, что именно является обобщенной силой в данном случае. Очевидно, роль такой величины должна выполнять температура, поскольку неизменным условием возникновения передачи теплоты является неодинаковость температур. Сопряженной с нею обобщенной координатой, неизбежно изменяющейся при теплообмене, является особый физический параметр, называемый энтропией».

Такая «очевидность» высказана не только в [14], ею руко-

водствуются и другие авторы. Но не все [10, 15]. Многие предпочитают ограничиваться терминами — итенсивный и экстенсивный параметры теплообмена, которые по своему смыслу вовсе не идентичны терминам тепловые сила и координата.

Как видим, утверждение, что T и S являются обобщенными силой и координатой теплообмена, нельзя считать ни общепризнанным, ни доказанным. Но для разработки полевого метода описания эволюции макросистемы, требуется знать именно тепловую силу и вот почему: обобщенные силы любой, в том числе электрической и магнитной природы, коррелируют с ньютоновой силой в механике в том отношении, что именно при их воздействии на тело либо возникает, либо меняется неинерциальность его движения. А в термодинамике считается, что при теплообмене никаких силовых эффектов не возникает, о чем, в частности, сказано и в приведенной выше цитате из [14]. Тем самым, в термодинамических представлениях сторонников того, что T и S являются обобщенными тепловыми силой и координатой, обнаруживается следующее внутреннее противоречие: с одной стороны, принимается, что теплообмен протекает в отсутствие каких-либо силовых эффектов в макросистеме, а с другой, температура T , определяющая отсутствие или наличие теплового процесса, считается силовым параметром теплообмена.

Положение о том, что тепло между системой и средой передается без всякого макроскопического силового эффекта, в термодинамике считается не только общепринятым, но и исходным, чем, собственно, и определяется специфика «тепла» по отношению к «работе». Значит, в соответствии с термодинамическими представлениями абсолютная термодинамическая температура T принципиально не может быть обобщенной силой, что и является основным доводом тех, кто придерживается этого мнения. Вот что, например, сказано по этому поводу Лейшнером [16]: «В термодинамике нет понятия, похожего или аналогичного понятию силы в механике... Силы необратимых процессов в термодинамике не являются силами в обычном смысле».

А если T не является обобщенной силой, то и сопряженная с ней энтропия S также не может быть обобщенной координатой. Этот вывод в излагаемом методе нашел полное подтверждение, а значит, построить полевой метод описания тепловых явлений с использованием T и S как сопряженных тепловых параметров не представляется возможным.

Не будем пока вдаваться в более подробный анализ затронутого вопроса — он предстоит впереди. А сейчас заметим следующее: аналитическая сторона второго закона термодинамики, т. е. утверждение об однозначном изменении энтропии, а

именно, о ее возрастании в неравновесных процессах теплообмена, протекающих в изолированной макросистеме, является следствием трех принятых в термодинамике положений: принципа Карно, формы равенства (1.3.1), знака тепла.

Действительно, в термодинамике возрастание энтропии в неравновесных процессах теплообмена доказывается следующим образом. Рассматривается изолированная термодинамическая система, состоящая из двух закрытых частей, находящихся при разных температурах T_1 и T_2 , где, например, $T_1 > T_2$. В соответствии с принципом Карно между указанными частями системы будет происходить теплообмен — теплота будет самопроизвольно переходить от части с большей температурой T_1 к части с меньшей температурой T_2 . Теплу, подводимому к системе, Клаузиус приписал знак плюс, т. е. принял его положительным. Значит, если от первой ко второй части системы переходит количество тепла dQ , то согласно (1.3.1) энтропия первой части уменьшится на величину

$$dS_1 = -dQ/T_1, \quad (1.3.4)$$

а энтропия второй части увеличится на

$$dS_2 = dQ/T_2. \quad (1.3.5)$$

Поскольку в однородной системе энтропия принимается аддитивной, ее суммарное изменение dS для всей макросистемы составит совокупную величину

$$dS = dS_1 + dS_2 = dQ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (1.3.6)$$

Но так как $T_2 < T_1$, то

$$dS > 0, \quad (1.3.7)$$

что и требовалось доказать.

Согласно (1.3.6) количественное увеличение энтропии макросистемы при заданном dQ определяется лишь разностью температур ее частей. Если $\Delta T \rightarrow 0$, то ΔS также стремится к нулю, и неравновесность процесса вырождается; в предельном случае $\Delta T = 0$ говорят о равновесном процессе и вместо (1.3.7) записывают соотношение

$$dS \geq 0, \quad (1.3.8)$$

в котором знак равенства относят к равновесным процессам, а знак неравенства — к неравновесным.

Физический смысл энтропии из приведенных соотношений не просматривается и получить его из них принципиально невозможно, хотя бы потому, что знак изменения энтропии в нерав-

новесных процессах принят совершенно условно. В самом деле, если бы Клаузиус счел в (1.3.1) за положительное тепло не то, которое подводится к системе, как он это сделал, а то, которое от нее отводится, то в рамках того же самого доказательства энтропия в неравновесных процессах стала бы убывать. Следовательно, говорить однозначно именно о возрастании энтропии как некоторой вполне определенной физической величине, только на основании приведенного доказательства, нельзя. Более того, если бы ее физический смысл был установлен независимым путем и оказалось бы, что в неравновесных процессах она убывает, то в термодинамическом методе по существу ничего бы не изменилось, за исключением соответствующего знака перед dS или изменения знака для подводимого тепла.

С другой стороны, знак любой макроскопической величины теснейшим образом связан с ее физическим смыслом и функциональной ролью в статистическом описании процессов, а потому он должен быть известен вполне определенно.

Неудовлетворение по поводу знаков в (1.3.8) высказывалось неоднократно. В частности, Белоконь [17] выразил его следующим образом: «... распределение знаков в математическом выражении второго начала классической термодинамики (равенства для обратимых процессов, неравенства для необратимых процессов) не может считаться в необходимой мере обоснованным по методу Р. Клаузиуса. В основу построения принципа возрастания энтропии должен быть положен постулат в форме утверждения, характеризующего определенную направленность наблюдаемых в природе необратимых явлений (например, постулат о самопроизвольном переходе тепла от тел более нагретых к телам менее нагретым)». К сожалению, установить в рамках феноменологической термодинамики прямую наблюдаемую взаимосвязь изменения «физической» энтропии в каких-либо природных явлениях пока не удалось и вряд ли на это можно надеяться, именно в силу специфики энтропии как термодинамической величины. Значит, при отыскании полевого аналога энтропии — тепловой обобщенной координаты, акцент должен быть сделан не на знаке ее изменения в неравновесных процессах, а на ее физическом смысле.

В обсуждаемом аспекте одностороннее возрастание S весьма сходно с односторонним самопроизвольным увеличением объема газа, поскольку последний обычно спонтанно занимает весь предоставленный ему объем. Но в отличие от случая с энтропией знак объема принят в полном соответствии с его физическим смыслом. Тем самым, о направлении протекания самопроизвольных процессов в газе можно судить не только по

возрастанию его энтропии, но и объема. Как отмечено Шамбадалем [18] «... возрастание энтропии и объема Вселенной — это два критерия, определяющие направление стрелы времени, и возможно, что между ними существует некоторая, пока еще неизвестная связь...». Указанное обстоятельство оказывается полезным при дальнейшем отыскании обобщенной координаты тепловых процессов.

По определению теплообмена как бессилового процесса тепло dQ между частями системы должно переходить без макроскопических изменений ее размеров. Это, в частности, означает, что объемы как самих частей, так и всей макросистемы в целом в процессе обмена теплом dQ должны оставаться неизменными. Сказанное в полной мере относится и к исходному равенству Клаузиуса (1.3.1), которое с этой точки зрения правильнее было бы записать в виде

$$dS = d_0Q/T, \quad (1.3.9)$$

ибо изменение энтропии, будь она чисто тепловой характеристикой, не должно приводить к изменению объема макросистемы.

Однако Клаузиус, как известно, распространил равенство (1.3.9) на все процессы, в том числе и на неизоэорные, т. е. связанные в реальном веществе с силовыми эффектами, а значит, и с работой изменения объема макросистемы. Сделал он это в результате положительного ответа на поставленный им же вопрос: «существует ли между тем количеством теплоты, которое превращается в работу (или из нее получается), и тем количеством теплоты, которое переходит от более теплого тела к более холодному (или наоборот), зависимость, имеющая всеобщий характер, или же эта зависимость изменяется сообразно природе тела, участвующего в явлении» [19]. Ответ Клаузиуса был положительным в том смысле, что такая зависимость имеет всеобщий характер.

Приведенное обоснование перехода от формы записи (1.3.9) к форме (1.3.1) у термодинамиков всегда вызывало чувство неудовлетворенности. Ниже будет показано, что в рамках рассматриваемых модельно-феноменологических представлений отмеченная неудовлетворенность небезосновательна.

1.4. САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ КАРНО И КЛАУЗИУСА

В соответствии с принципом Карно теплота самопроизвольно переходит от тел с большей температурой к телам с меньшей. Поэтому система спонтанно должна стремиться к состоянию с

минимальной температурой. В то же самое время второй закон термодинамики утверждает, что система самопроизвольно стремится к состоянию с максимальным значением энтропии, а при $T \rightarrow 0$ она минимальна. Как видим, между двумя основополагающими законами термодинамики нет единства; скорее наоборот — их утверждения противоположны. Однако правота каждого из них подтверждена всем опытом практики, поэтому неоспорима. Значит остается признать единственное: принцип Карно и принцип Клаузиуса — это разные принципы и каждый из них не является всеобъемлющим, а отображает лишь какую-то определенную группу самопроизвольных процессов, связанных с изменением энтропии. Тем самым цитированное выше утверждение Клаузиуса о наличии всеобщей и единственной зависимости, отображающей характер всех тепловых явлений, и с этой точки зрения не представляется убедительным.

Вообще говоря, в термодинамике есть формула, в которую энтропия входит не дифференциалом dS , а абсолютной величиной S , что, казалось бы, должно облегчить ее определение, — это формула для связанной энергии $E_{св}$:

$$E_{св} = TS. \quad (1.4.1)$$

По определению $E_{св}$ есть та часть внутренней энергии U , которая не может быть превращена в работу в изотермическом процессе. Но поскольку в термодинамике нет подразделения U на отдельные составляющие, численное значение $E_{св}$ остается в ней неизвестным даже для идеального газа, а поэтому формула (1.4.1) в термодинамике оказывается не пригодной для определения S . Однако, если бы каким-то образом все же удалось найти феноменологически строгое выражение для связанной энергии, представленное в форме произведения температуры на какие-то другие измеряемые величины, то можно было бы определить не только дифференциал dS из равенства Клаузиуса (1.3.1), но и непосредственно абсолютное значение S . Из дальнейшего будет видно, что излагаемый метод предоставляет такую возможность.

А пока вновь обратимся к формуле (1.4.1). Аналитическая структура ее правой части допускает возможность одновременного протекания в закрытой системе двух самопроизвольных сопряженных процессов, но устанавливает их взаимную корреляцию. В самом деле, запишем полный дифференциал $dE_{св}$:

$$d(TS) = TdS + SdT. \quad (1.4.2)$$

Из (1.4.2) видно, что при неизменной $E_{св}$ [$d(TS) = 0$] в системе возможны два самопроизвольных процесса. Если в соответствии со вторым началом термодинамики протекает самопроиз-

вольный тепловой процесс, отображаемый слагаемым TdS и направленный в сторону увеличения S , то одновременно с ним должен протекать еще один самопроизвольный процесс, соответствующий слагаемому $-SdT$. Поскольку во втором процессе $dT \neq 0$, то он не изотермический. Но в соответствии с принципом Карно неизотермический самопроизвольный процесс может протекать в направлении лишь от большей температуры к меньшей. Чтобы отобразить это положение наглядно, перепишем (1.4.2) в виде

$$d(TS) = TdS - S(-dT). \quad (1.4.3)$$

Обнаруживаем, что в противоположность процессу Клаузиуса, где энтропия положительна, для процесса Карно характерна отрицательная энтропия $-S$. Другими словами, по мере снижения температуры T энтропия S в самопроизвольном процессе Карно уменьшается. В рамках ненарушаемости второго начала термодинамики такой процесс возможен лишь в том случае, если вовлекаемая в него масса вещества изменяется, т. е. он осуществляется как бы в условиях открытой макросистемы.

С учетом сказанного возвратимся к процессу Клаузиуса. Поскольку в процессе Карно температура уменьшается, а применительно ко всей закрытой системе она остается неизменной, то в процессе, отображаемом произведением TdS , она должна возрасти. Тем самым, самопроизвольный процесс Клаузиуса в рассматриваемой макросистеме оказывается идущим вовсе не от большей температуры к меньшей, а в обратном направлении. И вновь в рамках ненарушаемости второго начала термодинамики такое возможно лишь в процессе с массой, количественно изменяющейся в ходе его протекания.

Далее, в термодинамике произведение SdT не является теплотой, хотя по Клаузиусу оно образовано только из чисто тепловых параметров. Такое противоречие в рамках термодинамических представлений не находит никакого объяснения. В противоположность сказанному, в феноменологической термомеханике раскрывается сущность этого разночтения: SdT не является теплотой только потому, что энтропия S — не есть чисто тепловая характеристика. Она частично включает в себя эффекты, обусловленные изменением объема макросистемы, а значит, оказывается одновременно взаимосвязанной с работой PdV , т. е. с нетепловым процессом.

Как видим, в закрытой макросистеме с постоянным значением связанной энергии $E_{св}$ термодинамически не запрещено протекание весьма сложных процессов теплообмена, взаимосвязанных с перераспределением массы и изменением локальной температуры по ее объему. Более того, наличие одного из них должно

неизбежно вызывать появление другого, поскольку в силу равенства (1.4.2) они являются взаимно сопряженными:

$$TdS -- SdT \quad (1.4.4)$$

или

$$TdS -- (-S)(-dT). \quad (1.4.5)$$

В результате протекания этих двух процессов исходная однородная макросистема может оказаться неоднородной, а точнее говоря, гомогенная макросистема может превратиться в гетерогенную с неоднородным температурным полем.

Но в силу закона сохранения энергии процессы пространственного перемещения отдельных масс возможны лишь при условии, что в макросистеме кроме связанной энергии существует, как минимум, еще хотя бы одна потенциальная энергия, под силовым воздействием которой и происходит локальное движение масс. В дальнейшем будет показано, что таковой является, например, энергия собственного механического вращения атомов. И лишь в состояниях, где нет механической спиновой энергии или нет связанной энергии, протекание самопроизвольных процессов Карно и Клаузиуса невозможно. Изложенное, в частности, полностью объясняет действия демона Максвелла.

Еще раз подчеркнем, что наличие двух противоположно направленных самопроизвольных процессов (Карно и Клаузиуса) в рассмотренной системе не вступает в противоречие со вторым законом термодинамики для закрытой системы. И поскольку феноменологический анализ с учетом спиновой энергии атомов предстоит лишь в дальнейшем, продолжим пока рассмотрение только самопроизвольного процесса Клаузиуса.

1.5. ТЕПЛО ДИССИПАЦИИ И РЕЛАКСАЦИИ

Обратим внимание еще на одну сторону соотношения (1.3.1). Известно, что когда оно было записано применительно лишь к идеальному газу, то в нем под dQ Клаузиус понимал только то тепло, которым система обменивается с окружающей средой. Такое толкование действительно было достаточным, пока анализ относился к процессам с идеальным газом. Применительно же к реальным веществам оно оказалось недостаточным, так как при переходе из одного равновесного состояния в другое в реальном веществе возникают тепловые явления, обусловленные наличием силового взаимодействия между его частицами, чего нет в идеальном газе.

Для количественной характеристики теплового эффекта этих явлений Клаузиус ввел понятие «некомпенсированная теплота», обозначив ее через $dQ^{(i)}$. При этом Клаузиус исходил из положения, что некомпенсированная теплота не может быть отрицательной, т. е. всегда

$$dQ^{(i)} \geq 0. \quad (1.5.1)$$

Знак равенства приписывался идеальному газу, знак неравенства — реальному веществу. В дальнейшем с целью предотвращения путаницы в терминологии теплоту, которой система обменивается с внешней средой, стали обозначать через $dQ^{(e)}$, а под теплом dQ стали понимать сумму

$$dQ = dQ^{(e)} + dQ^{(i)}. \quad (1.5.2)$$

Подставив dQ (1.5.2) в (1.3.1), Клаузиус придал последнему равенству ту универсальность, которой он добивался, т. е. показал, что энтропия S есть функция состояния.

В реальном атоме вещества возникновение $dQ^{(i)}$ связано с двумя процессами — диссипацией, когда происходит временное преобразование одних видов энергии в другие, и релаксацией — при пространственном перераспределении энергии в пределах объема системы. Так как предметом изучения излагаемого метода является реальное вещество, а не идеальный газ, метод может быть построен лишь на основе анализа диссипативной системы. Особенности применения аналитического аппарата равновесной феноменологической термодинамики к анализу тепловых явлений в диссипативных системах обусловлены прежде всего спецификой самих диссипативных систем. В связи с этим напомним некоторые положения термодинамического метода, относящиеся к макросистемам и процессам вообще и к диссипативным макросистемам, в частности.

Система может быть стационарной или нестационарной. Если все ее свойства сохраняют свои значения во времени, то она стационарна. Изменение во времени хотя бы одного из ее свойств служит признаком ее нестационарности. Состояние системы может быть равновесным или неравновесным. Считается, что в равновесном состоянии система лишена способности к самопроизвольному изменению своих свойств и параметров; в неравновесных состояниях, напротив, такой способностью она обладает. Парные сочетания стационарных и нестационарных состояний с равновесными и неравновесными в термодинамике образуют четыре принципиально возможных вида состояний системы: стационарных неравновесных, нестационарных равновесных, стационарных равновесных, нестационарных неравновес-

ных. Такие же названия получает и сама система, находясь в этих состояниях.

Так как в дальнейшем анализ строится прежде всего на рассмотрении тепла диссипации $dQ^{(d)}$ в закрытой изолированной системе, ограничимся пока напоминанием характера ее изменения во времени. Опыт показывает, что всякая система, полностью изолированная от окружающей среды, с течением времени приходит в стационарное состояние и сохраняет его, пока существует изоляция. Отсюда следует, что у изолированной системы стационарные состояния, за исключением единственного устойчивого равновесного состояния (аттрактора), всегда являются квазиравновесными, а нестационарные — неравновесными. Таким образом, среди возможных состояний изолированной системы реально имеются только стационарные квазиравновесные и нестационарные неравновесные, но отсутствуют стационарные неравновесные и нестационарные квазиравновесные.

Отсутствие последних казалось бы лишает возможности привлечь аппарат феноменологической термодинамики равновесных состояний к анализу диссипативных систем. Однако это не так и вот почему. Если система эволюционирует с конечной скоростью, то изменение ее состояния действительно происходит неравновесно, нестатически и средствами термодинамики описывать такого рода процессы нельзя, ибо феноменологическая термодинамика равновесных состояний способна анализировать только такие процессы, которым чуждо представление о конечной скорости процесса. Конкретно говоря, величины, привлекаемые равновесной термодинамикой для описания процессов, не должны содержать ни времени, ни каких-либо производных по времени; процессы представляются в виде дискретного во времени чередования состояний внутреннего квазиравновесия системы. Такие процессы называют квазистатическими. Модель квазистатических процессов оправдывает себя, когда воздействия, выводящие систему из состояния квазиравновесия, образуют последовательность весьма слабых возмущений. Чем слабее возмущение, тем полнее удовлетворяется представление о квазистатичности процесса. А квазистатический процесс в термодинамике одновременно считается равновесным.

Конечно, такое представление о равновесности любого процесса содержит в себе внутреннее противоречие, поскольку всякое состояние системы представляется одновременно как бы и равновесным, и неравновесным. Однако опыт использования термодинамики показывает, что с помощью подобной абстракции достаточно точно описываются многие природные явления [20].

В соответствии с изложенными соображениями в равновесной термодинамике используется специальный прием для рассмотре-

ния тех процессов, когда источник тепловыделения действует внутри системы.

Чтобы задачу отнести к категории термодинамических, взамен внутренних источников вводят такие фиктивные внешние, которые по своему тепловому влиянию на систему оказываются как бы эквивалентными. Этот прием не дает, разумеется, полного физического соответствия действительности, поскольку он не способен отразить фактические изменения свойств системы, однако в приложениях термодинамики он применяется весьма широко [20]. Во всяком случае он дает возможность рассматривать и процессы в диссипативных системах как происходящие квазистатически, что необходимо и достаточно для проводимого обсуждения. Поэтому в последующем анализе предполагается, что диссипативная система при ее эволюции находится в квазиравновесии в любом из ее промежуточных состояний.

Последнее, в частности, позволяет общее изменение энтропии системы подразделить на две составляющие, одна из которых — производство энтропии $dS^{(i)}$, обусловлена процессами диссипации внутри системы, а вторая — перенос энтропии $dS^{(e)}$, возникает за счет взаимодействия системы с внешней средой:

$$dS = dS^{(i)} + dS^{(e)}. \quad (1.5.3)$$

В соответствии с определением явления переноса как такового изменение энтропии $dS^{(e)}$ связано с пространственным перемещением энергии в форме тепла через условную граничную поверхность системы, мысленно отделяющую ее от окружающей среды; а производство энтропии $dS^{(i)}$ — с ее временным изменением внутри самой системы. По Клаузиусу всегда

$$dS^{(i)} \geq 0, \quad (1.5.4)$$

а значит, в реальном веществе в закрытой макросистеме при ее эволюции к состоянию равновесия могут протекать лишь самопроизвольные процессы, сходные с экзотермическими, т. е. такими, которые сопровождаются выделением тепла. Процессы же, сходные с эндотермическими, т. е. с поглощением тепла в закрытой системе, самопроизвольно протекать не могут, в чем и состоит один из основных запретов, налагаемых на термодинамическую систему вторым законом термодинамики, сформулированным Клаузиусом.

Поскольку энтропия является функцией состояния, то при анализе квазистатической системы совершенно безразлично, в силу каких причин произошло изменение dS (1.5.3) энтропии: то ли за счет ее производства $dS^{(i)}$, то ли за счет ее переноса $dS^{(e)}$. Отсюда, в частности, следует, что полевые ра-

венства для $dS^{(e)}$ должны быть одинаково применимы и для $dS^{(e)}$, а тем самым, и для dS (1.5.3) в целом.

Однако есть и специфика решаемой задачи, состоящая в следующем. Если все процессы, протекающие внутри системы, обратимы [$dS^{(e)} = 0$], то (1.5.3) можно представить в более частной, чем (1.3.1), форме

$$dS^{(e)} = dQ^{(e)}/T, \quad (1.5.5)$$

что и имелось в виду Клаузиусом в первоначальном варианте равенства (1.3.1) применительно к идеальному газу. Уравнение (1.5.5) имеет практический смысл только в том случае, если одна из двух изменяемых величин, входящих в него, известна. Обычно применение (1.5.5) сводится к тому, что по известному количеству тепла $dQ^{(e)}$, подведенному к системе извне или отведенному от нее вовне, находится соответствующее увеличение или уменьшение ее энтропии $dS^{(e)}$. Но нередки и случаи, когда по изменению $dS^{(e)}$ определяется тепло $dQ^{(e)}$.

Соотношение вида (1.5.5) в соответствии с выводом Клаузиуса об отсутствии какого-либо отличия в характере зависимостей между теплообменом и превращением работы в теплоту, используется для описания и процессов диссипации, если их считать квазистатическими. Тогда

$$dS^{(e)} = dQ^{(e)}/T, \quad (1.5.6)$$

ибо, как только что отмечалось, нет никакого физического различия в величинах $dS^{(e)}$ и $dS^{(i)}$. Но применительно к диссипативным макросистемам равенство (1.5.6) пока не имеет особого практического значения, поскольку входящее в него тепло диссипации $dQ^{(e)}$ обычно неизвестно. Вот что по этому поводу сказано в [21]: «по существу основной неравновесной термодинамики является вычисление величин $dQ^{(e)}$ как функции соответствующих переменных». Тем самым, если в равенстве (1.5.5) $dS^{(e)}$ рассчитывается по опытно определяемым $dQ^{(e)}$ и T , то при использовании (1.5.6) чаще возникает потребность в определении $dQ^{(e)}$ по известным $dS^{(e)}$ и T . Но $dS^{(e)}$ не является экспериментально измеряемой величиной, а поэтому практическая ценность (1.5.6) резко снижается.

Тем не менее для проводимого анализа соотношение (1.5.6) оказывается вполне пригодным в силу того, что не измеряемая экспериментально величина $dS^{(e)}$ оказывается заменимой аналогичной ей величиной, которая определяется только через термические параметры системы. В процессе эволюции закрытой системы происходит изменение термических параметров ее вещества, взаимосвязанное с производством энтропии $dS^{(e)}$ [22]. Если эту взаимосвязь выявить, то появится практическая воз-

возможность определения $dQ^{(0)}$ по изменению экспериментально измеряемых параметров макросистемы, после чего равенство (1.5.6) становится практически столь же полезным, как и (1.5.5).

В настоящей работе указанная взаимосвязь выявлена применительно к атомной макросистеме, находящейся в естественных условиях, т. е. самопроизвольное изменение параметров которой происходит только под действием законов сохранения массы, импульса, момента импульса и энергии.

Сделано это на базе следующего предположения. Если используемое в термодинамике математическое сходство в аналитическом отображении тепла и работы не вступает в противоречие с опытно наблюдаемыми фактами, то допустимо предположить, что возможно существование такого же аналитического сродства в структуре феноменологического представления составляющих внутренней энергии различной физической природы, поскольку изменение каждой из них связано с соответствующей работой. Например, в изэнтропных условиях

$$dU_{i,S} = dA_i \quad (1.5.7)$$

В частности, если высказанное предположение соблюдается для U_k и U_n , то аналитические выражения для них могут оказаться структурно сходными с формулами для двух других составляющих внутренней энергии $U(S, V, J, M)$ в (1.2.3), а именно, для электрической энергии $W_{э,д}$ однородного изотропного диэлектрика и для магнитной энергии $W_{м,м}$ однородного изотропного магнетика.

Иначе говоря, предполагается, что аналогия между тепловыми и нетепловыми явлениями гораздо шире, а может быть и глубже той, которая отображается равенством Клаузиуса. Такое предположение тоже не беспочвенно, ибо, отметим еще раз, при создании аналитического аппарата электродинамики Максвелл опирался на аналогию между электрическими и гидродинамическими явлениями, в том числе и на аналогию в аналитическом представлении соответствующих энергий.

1.6. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ И МАГНИТНЫЙ ПРОТОТИПЫ

Перед доказательством справедливости высказанных положений напомним математическую структуру формулы для электрической составляющей $W_{э,д}$ внутренней энергии однородного изотропного диэлектрика объемом V в стационарном состоянии. В простейшем случае постоянной диэлектрической восприимчивости α она, как известно, равна

$$W_{э,д} = \epsilon_0 \alpha V E^2 / 2, \quad (1.6.1)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная. Значение ϵ_0 одинаково для всех диэлектриков, величина α безразмерна и в вакууме равна нулю:

$$\alpha_v = 0. \quad (1.6.2)$$

В отличие от символа U , принятого для обозначения U_k и U_n в (1.2.1), для электрической энергии диэлектрика в (1.6.1) использован символ W . Это сделано единственно для того, чтобы указать на различие в выборе нуля отсчета ее и нулей отсчета кинетической U_k и потенциальной U_n энергий, на что следует обращать внимание во всем последующем анализе и что будет подробно обсуждено в последующих главах.

В отношении формулы (1.6.1) сделаем два замечания. Во-первых, для однородного изотропного диэлектрика приближение $\alpha = \text{const}$ является весьма огрубленным и поэтому численное значение действительной электрической энергии $W_{э,д}$ для него в общем случае несколько иное. Однако для проводимого анализа это обстоятельство не имеет решающего значения, так как в нем важна только аналитическая структура правой части (1.6.1), а в стационарных состояниях она и при $\alpha = \text{var}$ не претерпевает принципиальных изменений. Во-вторых, в электродинамике под вакуумом имеют в виду не пустоту, а особое состояние материи, отвечающее понятию поля, т. е. когда электромагнитная энергия вещества отсутствует.

В рамках линейного приближения (1.6.1) поляризованность диэлектрика J функционально связана с напряженностью электрического поля E соотношением

$$J = \epsilon_0 \alpha E, \quad (1.6.3)$$

так что

$$W_{э,д} = EJV/2. \quad (1.6.4)$$

Из классической электродинамики известно, что в формуле (1.6.4) E выступает обобщенной силой электрического взаимодействия, а произведение JV — сопряженной ей координатой. Согласно (1.6.3)

$$JV = \epsilon_0 \alpha VE. \quad (1.6.5)$$

С феноменологической точки зрения соотношение (1.6.5) примечательно тем, что оно указывает на структуру взаимосвязи сопряженных силы E и координаты JV при электрическом взаимодействии: координата оказывается не простой физической величиной, как это полагал Клаузиус в отношении энтропии S , а их произведением, в которое одним из сомножителей входит сопряженная координате сила.

Магнитная составляющая $W_{\text{м,м}}$ внутренней энергии однородного изотропного магнетика объемом V в квазистатическом состоянии в простейшем случае постоянной магнитной восприимчивости χ определяется аналогично (1.6.4):

$$W_{\text{м,м}} = \mu_0 \chi V H^2 / 2, \quad (1.6.6)$$

где μ_0 — магнитная постоянная.

Значение μ_0 одинаково для всех магнетиков, величина χ безразмерна и в вакууме равна нулю:

$$\chi_{\text{в}} = 0. \quad (1.6.7)$$

В линейном приближении (1.6.6) намагниченность M вещества связана с магнитной напряженностью H соотношением

$$M = \mu_0 \chi H \quad (1.6.8)$$

и поэтому

$$W_{\text{м,м}} = H M V / 2. \quad (1.6.9)$$

По форме аналитического представления произведение MV :

$$M V = \mu_0 \chi V H \quad (1.6.10)$$

совершенно аналогично произведению JV (1.6.5). Как видно, и в случае магнитной составляющей внутренней энергии $U(S, V, J, M)$ ее координата MV не является простой физической величиной, а подобно JV представляет собой произведение таковых.

Известно, что электрической энергией обладает не только поляризованный диэлектрик, но и вакуумное пространство, если оно находится во внешнем электрическом поле. Применительно к объему V вакуумного пространства его абсолютная электрическая энергия $U_{\text{э,в}}$ определяется соотношением

$$U_{\text{э,в}} = \varepsilon_0 V E^2 / 2. \quad (1.6.11)$$

Совокупная электрическая энергия $U_{\text{э}}$ однородной изотропной среды, включающей однородный изотропный диэлектрик и вакуумное пространство, находящиеся в условиях одной и той же электрической напряженности E , определяется суммированием $W_{\text{э,д}}$ и $U_{\text{э,в}}$:

$$U_{\text{э}} = W_{\text{э,д}} + U_{\text{э,в}}. \quad (1.6.12)$$

Подставив в (1.6.12) выражения (1.6.1) и (1.6.11), получаем:

$$U_{\text{э}} = \varepsilon_0 (1 + \alpha) V E^2 / 2. \quad (1.6.13)$$

Безразмерная величина $(1 + \alpha)$ называется диэлектрической проницаемостью ε среды:

$$\varepsilon = 1 + \alpha. \quad (1.6.14)$$

В рассматриваемом случае постоянной α диэлектрическая проницаемость ϵ также неизменна. С ее учетом

$$U_3 = \epsilon_0 \epsilon V E^2 / 2. \quad (1.6.15)$$

Из (1.6.2) и (1.6.14) следует, что для вакуума

$$\epsilon_B = 1. \quad (1.6.16)$$

Для представления электрической энергии U_3 (1.6.15) употребляется еще одна форма записи:

$$U_3 = EDV/2, \quad (1.6.17)$$

где величина D , равная

$$D = \epsilon_0 \epsilon E, \quad (1.6.18)$$

называется электрической индукцией. Из (1.6.17) следует, что экстенсивная величина

$$DV = \epsilon_0 \epsilon VE \quad (1.6.19)$$

выступает как сопряженная с E обобщенная координата для совокупной энергии U_3 (1.6.17), подобно тому, как экстенсивная величина JV (1.6.5) является обобщенной координатой для электрической энергии $W_{3,д}$ (1.6.4) диэлектрика.

Для вакуума электрическая индукция D_B равна

$$D_B = \epsilon_0 E \quad (1.6.20)$$

и применительно к его электрической энергии $U_{3,в}$ (1.6.11) обобщенной координатой $D_B V$, сопряженной с обобщенной силой E , выступает экстенсивная величина

$$D_B V = \epsilon_0 VE, \quad (1.6.21)$$

так что

$$U_{3,в} = ED_B V / 2. \quad (1.6.22)$$

Соотношения, сходные по форме представления с (1.6.11) – (1.6.22), известны и для магнитной энергии. Действительно, вакуумное пространство объемом V во внешнем магнитном поле с напряженностью H обладает магнитной энергией $U_{м,в}$, равной

$$U_{м,в} = \mu_0 V H^2 / 2. \quad (1.6.23)$$

Совокупная с (1.6.9) магнитная энергия U_m однородной изотропной среды, состоящей из однородного изотропного магнетика объемом V и такого же по объему вакуумного пространства, находящихся при одной и той же магнитной напряженности H определяется как сумма

$$U_m = W_{м,м} + U_{м,в} \quad (1.6.24)$$

или в более развернутом виде

$$U_m = \mu_0(1+x)VI^2/2. \quad (1.6.25)$$

Безразмерный множитель $(1+x)$ называется магнитной проницаемостью μ среды:

$$\mu = 1+x. \quad (1.6.26)$$

Как и диэлектрическая проницаемость, при постоянной x величина μ неизменна. С ее учетом выражение (1.6.25) принимает вид:

$$U_m = \mu_0\mu VH^2/2. \quad (1.6.27)$$

Согласно (1.6.7) и (1.6.26) для вакуума

$$\mu_v = 1. \quad (1.6.28)$$

В представлении, сходном с (1.6.17):

$$U_m = HBV/2. \quad (1.6.29)$$

Величина B , равная

$$B = \mu_0\mu H, \quad (1.6.30)$$

называется магнитной индукцией. Подобно тому, как величина MV (1.6.10) является обобщенной координатой для магнитной энергии $U_{m,m}$ (1.6.9) магнетика, так экстенсивная величина

$$BV = \mu_0\mu VH \quad (1.6.31)$$

является обобщенной координатой, сопряженной с H , для совокупной магнитной энергии U_m (1.6.24) среды.

Применительно к вакууму магнитная индукция B_v получает более простое выражение

$$B_v = \mu_0 H. \quad (1.6.32)$$

Соответственно в магнитной энергии вакуума

$$U_{m,v} = HB_v V/2 \quad (1.6.33)$$

экстенсивной величиной, сопряженной с обобщенной силой H , выступает произведение

$$B_v V = \mu_0 VH. \quad (1.6.34)$$

Из записанных соотношений видно, что если U_k и U_n для однородной изотропной макросистемы выразить в такой же аналитической форме, как, например, U_e и U_m , то появится шанс определения сразу обеих сопряженных величин для каждой из указанных энергий, если, конечно, предполагаемая аналогия в

аналитическом описании U_s , U_m , U_k и U_n существует и она вообще справедлива в отношении подхода к выбору сопряженных величин для U_k и U_n . Полученные ниже результаты убеждают в физической обоснованности такого подхода.

ГЛАВА 2

ТЕПЛОВАЯ ЭНЕРГИЯ АТОМНОГО ВЕЩЕСТВА НА ЛИНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

2.1. ТЕПЛОВАЯ ЭНЕРГИЯ РАЗРЕЖЕННОГО ГАЗА

В соответствии с равенством (1.3.1) исходной величиной для определения изменения энтропии, а тем самым и для всего термодинамического метода, является тепло dQ , поскольку именно оно по идее Клаузиуса является аналогом работы dA . Но теперь при опоре на совершенно иную предполагаемую аналогию, а именно, на аналогию в аналитическом представлении энергий различной физической природы, тепло dQ уже не может служить исходной величиной метода. Вместо него эту роль должна выполнять некая «тепловая энергия», которая, как и dQ , должна количественно определять тепловое взаимодействие, а, кроме того, по форме аналитического представления отвечать всем признакам теплового аналога электрической и магнитной энергий. Следовательно, дальнейшая задача состоит в отыскании выражения для тепловой энергии и ее обобщенных силы и координаты.

Заметим, что в термодинамике употребление термина «тепловая энергия» считается недопустимым, поскольку ее феноменологическое определение отсутствует. Более того, некоторые полагают, что такой энергии вовсе нет. Так, например, по Путилову [23]: «неправильно рассматривать термодинамику как науку о тепловых явлениях или тем паче о тепловой энергии, которой вообще не существует». Конечно, следует согласиться, что пока внутренняя энергия не подразделяется на ее отдельные составляющие, как это имеет место в термодинамике, выделять особо из нее какую-то одну «тепловую энергию» действительно нельзя. Но в излагаемом методе, одна из задач которого как раз и состоит в том, чтобы внутреннюю энергию подразделить на ее отдельные составляющие, выделение такой энергии является неизбежным. При этом должно быть дано не

только ее определение, но и приведено феноменологически строгое аналитическое выражение.

Известно, что сопряженные параметры электрической и магнитной энергий привлечены в термодинамику из соответствующих разделов физики; из самих же термодинамических соотношений они не следуют. Значит, предпринимая попытку описать и тепловые явления посредством полевых параметров, надо обратиться к их поиску не в термодинамике, а в молекулярно-кинетической теории.

Начнем отыскание тепловой энергии и ее полевых параметров с простейшей молекулярной системы — разреженного атомного газа в предположении, что его атомы представляют собой однородные сплошные шары.

В свете современных достижений физики, в частности, атомной, столь грубое, корпускулярное приближение формы атомов выглядит, конечно, очень нереалистичным. Но здесь оно привлекается потому, что принимаемая сферическая форма атомов в рамках классической механики наилучшим образом отвечает представлению об их совокупности как изотропной среде, только и используемой в феноменологической термодинамике равновесных процессов. Кроме того, эта же простейшая аппроксимация формы атомов используется и в молекулярно-кинетической теории.

Все приведенные ранее соотношения электродинамики, равно как и термодинамические, записаны в терминах сплошной среды. По Седову [25] понятие сплошной среды вводится следующим образом: «Все тела состоят из отдельных частиц, но их много в любом существенном для нас объеме, поэтому тело можно приближенно рассматривать как среду, заполняющую пространство сплошным образом».

Взаимосвязь между свойствами дискретной (корпускулярной) атомно-кинетической системы и сплошной термодинамической среды будем осуществлять так же, как это делается в феноменологической термодинамике идеального атомного газа, а именно, через температуру T в равенстве

$$m \langle v^2 \rangle / 3k = T, \quad (2.1.1)$$

где m — масса каждого атома; $\langle v^2 \rangle$ — их средняя квадратическая скорость равномерного прямолинейного хаотического движения; k — постоянная Больцмана.

Все величины, стоящие в левой части (2.1.1), характеризуют дискретную атомную систему в предположении, что ее атомы представляют собой материальные точки. В свете соображений, высказанных в разд. 1.2, это одновременно означает, что температура свойственна не только рассматриваемой

атомной системе, но и любым множествам одинаковых сферических масс, совершающим равномерное прямолинейное хаотическое движение в пространстве.

Входящая в правую часть (2.1.1) температура T с позиций кинетической теории является идеально-газовой и поэтому тоже относится к дискретной атомной системе. Но численно она совпадает с абсолютной термодинамической температурой, а поэтому с точки зрения термодинамики столь же обоснованно относится к сплошной среде. Эта двойственность T и будет далее использоваться в качестве звена, связывающего характеристики корпускулярной атомной системы и сплошной среды.

Однако переход от дискретной системы к сплошной с использованием только соотношения (2.1.1) происходит с потерей; сплошная среда лишается энергии механического спина атомов. Тем самым, термодинамика принципиально не может учесть те макроскопические явления, которые обусловлены спиновым движением атомов. А к этим явлениям относятся, в частности, и некоторые процессы самоорганизации в атомных макросистемах, о чем более обстоятельно говорится ниже.

Для того чтобы иметь возможность пользоваться обеими частями уравнения (2.1.1), надо выбрать соответствующую систему отсчета. Все соотношения феноменологической термодинамики равновесных процессов записаны в собственной системе отсчета, т. е. неподвижной по отношению к макросистеме. Там ее вполне достаточно, поскольку макросистема рассматривается как сплошная внутренне неподвижная среда, взаимное перемещение локальных элементов в которой предполагается отсутствующим. По отношению к такой среде наблюдатель является неподвижным как к макросистеме в целом, так и ко всем ее элементам, и ему достаточно пользоваться лишь правой частью (2.1.1), т. е. температурой T , что и имеет место в термодинамике. Но при этом он полностью лишен возможности анализировать внутренние явления в макросистеме, которые взаимосвязаны как раз с перемещениями локальных масс. В излагаемом же методе при обязательном учете диссипативных процессов анализ взаимного перемещения элементов макросистемы обязателен. Следовательно, теперь наблюдатель должен быть неподвижным лишь по отношению к центру масс макросистемы, что дает возможность пользоваться правой частью (2.1.1), т. е. температурой T . По отношению же к отдельным частицам (массам m) макросистемы наблюдатель должен быть подвижным. А точнее говоря, в соответствии с принципом относительности движения, частицы оказываются движущимися по отношению к нему.

Как видим, привлекаемая здесь система отсчета несколько отлична от таковой в термодинамике, что позволило преодолеть различия между атомным строением вещества и его представлением в приближении сплошной среды. Заметим, что аналогичная проблема преодоления различия между дискретным электронно-ядерным строением вещества и представлением его в приближении сплошной среды имеет место и в электродинамике Максвелла.

Исходные положения аналитического аппарата кинетической теории разреженного газа, как известно, базируются на описании так называемого хаотического прямолинейного движения частиц идеального газа, которые считаются недеформируемыми бесструктурными материальными точками, не имеющими ни вращательного, ни внутричастичного движений. Такая модель микрочастиц априори не пригодна для разработки полномасштабного полевого метода, ибо, оставляя за частицами лишь кинетическую энергию их одномерного прямолинейного движения, она игнорирует потенциальные составляющие энергии реальных веществ. В частности, модель материальной точки лишена механического спинового движения (вращения вокруг собственной оси), в то время как выше указывалось, что оно является одним из двух слагаемых вращательного движения и поэтому при разработке физически адекватного полевого описания макросистемы тел конечных геометрических размеров должно быть обязательно учтено.

Движение материальных точек между их столкновениями в гипотетическом идеальном газе принимается не только строго прямолинейным, но и инерциальным, ибо по определению идеального газа как такового силы взаимодействия между его абсолютно недеформируемыми частицами на расстоянии считаются полностью отсутствующими. Состояние такой системы в отсутствие внешних воздействий на нее не изменяется, поскольку внутренних процессов в ней нет.

В отличие от идеального, в любом реальном, в том числе и в предельно разреженном газе, силы взаимодействия между атомами существуют. А это означает, что поступательное движение каждого атома в нем является уже не прямолинейным, а криволинейным, так как оно происходит в локальном силовом поле других атомов.

При криволинейном поступательном движении полное ускорение \vec{a} материальной точки m определяется двумя составляющими — тангенциальной \vec{a}_τ и нормальной \vec{a}_n :

$$\vec{a} = \vec{a}_\tau + \vec{a}_n, \quad (2.1.2)$$

а поэтому и ньютонова сила \vec{F} (1.1.1) также оказывается состоящей из двух слагаемых – тангенциальной \vec{F}_τ и нормальной (центростремительной) \vec{F}_n :

$$\vec{F} = \vec{F}_\tau + \vec{F}_n. \quad (2.1.3)$$

Первая из них, обусловленная ускорением \vec{a}_τ , равна

$$\vec{F}_\tau = m\vec{a}_\tau = m\vec{d}\vec{v}/dt; \quad (2.1.4)$$

вторая, связанная с ускорением \vec{a}_n :

$$\vec{F}_n = m\vec{a}_n = -mv^2\vec{n}/r, \quad (2.1.5)$$

где r – радиус кривизны траектории в месте нахождения массы m ; нормаль \vec{n} указывает направление действия силы \vec{F}_n .

В соответствии с выбранной системой отсчета все величины, входящие в формулы (2.1.2) – (2.1.5) оказываются совпадающими с таковыми в классической механике и молекулярной физике.

Дальнейшая задача состоит в том, чтобы от аналитических соотношений для отдельных материальных точек перейти к аналитическим соотношениям для статистической атомной макросистемы. Совершая такой переход, обратимся прежде всего к предельно разреженному газу, поскольку характер поступательного движения атомов в нем наиболее близок к одномерному прямолинейному движению материальных точек в идеальном газе. В молекулярно-кинетической теории в рамках описанного приближения под тепловой энергией разреженного атомного газа понимают кинетическую энергию U_k хаотического квазипрямолинейного движения его атомов:

$$U_k = \sum_i m_i v_i^2 / 2. \quad (2.1.6)$$

Тем самым, тепловая энергия предельно разреженного атомного газа принимается численно равной кинетической энергии прямолинейного равномерного движения материальных точек идеального газа:

$$U_{ид} = \sum_i m_i v_i^2 / 2. \quad (2.1.7)$$

Соотношение (2.1.6) записано в терминах дискретной среды. Для воспроизводства его в терминах сплошной среды используют формулу (2.1.1), после чего оно получает вид:

$$U_{к,в} = 3RmT/2, \quad (2.1.8)$$

где m – масса газа; R – газовая постоянная.

Равенство (2.1.8) применительно к разреженному газу и опре-

деляет тепловой аналог электрической энергии совокупности точечных (пробных) неподвижных или движущихся равномерно и прямолинейно зарядов. Из классической электродинамики известно, что в обоих этих случаях система зарядов обладает только электрической энергией, а их магнитная энергия равна нулю. Поскольку с механической точки зрения система прямолинейно и равномерно движущихся точечных зарядов соответствует идеальному газу, то эту их электрическую энергию следует рассматривать как имеющую характер кинетической.

В молекулярно-кинетической теории энергия хаотического квазипрямолинейного движения частиц считается «наинизшего сорта», поскольку любой самопроизвольный процесс в макросистеме протекает в направлении перехода более «качественных», потенциальных форм энергии именно в кинетическую. С этой точки зрения тепловая энергия $U_{к,в}$ (энергия инерциального движения) также есть «наинизшая» по качеству, в которую самопроизвольно будут переходить (деградировать) иные потенциальные энергии. Следовательно, $U_{к,в}$ является той самой энергией, которая в термодинамике называется связанной. Привлекая ее выражение (1.4.1) и исходя из постулируемого равенства

$$U_{к,в} = E_{св}, \quad (2.1.9)$$

обнаруживаем, что применительно к пространственно безграничной атомной макросистеме энтропия

$$S = 3Rm/2 \quad (2.1.10)$$

или на единицу массы

$$s = S/m = 3R/2, \quad (2.1.11)$$

где s — удельная энтропия.

Можно подумать, что вывод (2.1.10) является совершенно ошибочным, ибо энтропия закрытой системы оказалась не переменной, а постоянной величиной. Но напомним еще раз, что постулат о возможности построения единой полевой теории механических тепловых, электрических и магнитных явлений имеет право на существование лишь при условии, что описание тепловых явлений может быть детерминированным, а значит, энтропия макросистемы есть некая постоянная величина или нуль. С этой точки зрения результат (2.1.10) представляется не только не ошибочным, а наоборот, обнадеживающим. Кстати заметим, что по (2.1.11) энтропия s имеет тот самый «теплоемкостный» смысл, который свойственен и энтропии Клаузиуса. Конечно, вывод о постоянстве энтропии, сделанный на

основе предположенного равенства (2.1.9), нельзя считать сколь-нибудь убедительным, а поэтому проводимый анализ должен быть продолжен во всех его аспектах.

И прежде всего необходимо еще раз обратиться к понятию самого термина «энтропия». Если считать, что предположение (2.1.9) верно, тогда энтропия (2.1.11), определяемая из термодинамического соотношения (1.4.1) для связанной энергии, должна полностью соответствовать энтропии Клаузиуса (1.3.1). Но энтропия по Клаузиусу переменна, а эта постоянна. Такое различие приводит к дилемме: либо допущение (2.1.9) неверно, либо (2.1.11) не соответствует энтропии Клаузиуса. Ее решение дается ниже. А пока для того, чтобы отмеченное различие иметь в виду и в дальнейшем, назовем величину S (2.1.10) энтропией связанной энергии, обозначив ее как S_{cb} . Тем самым

$$S_{cb} = \frac{3}{2} Rm, \quad (2.1.12) \quad S_{cb} = S_{cb}/m = \frac{3}{2} R. \quad (2.1.13)$$

Согласно (2.1.8) в закрытой макросистеме предельно разреженного газа изменение тепловой энергии возможно лишь за счет изменения температуры T или, что то же самое, за счет изменения импульса $m\vec{v}$ каждого ее атома. Последнее обстоятельство позволило непосредственно перейти к отысканию статистических силовых параметров энергии $U_{к,в}$, взаимосвязанных с механической силой \vec{F}_T (2.1.4). Сделано это на основе следующего положения: если предположенная аналогия в аналитическом описании U_k , U_v и U_m действительно имеет место, то правая часть выражения (2.1.8) должна приводиться к аналитической форме, структурно сходной с таковой для $U_{э,в}$. Убедимся, что сказанное выполняется.

2.2. ОБОБЩЕННЫЕ СИЛА И КООРДИНАТА ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ РАЗРЕЖЕННОГО АТОМНОГО ГАЗА

Квазипрямолинейное равномерное движение атомов может происходить в случае их практически бесконечного удаления друг от друга, т. е. в состоянии предельно разреженного газа. Это справедливо в условиях физического вакуума. Применительно к нему выражение (2.1.8) должно преобразовываться в аналитическую форму, сходную с таковой для $U_{э,в}$ (1.6.11), т. е. для электрической энергии вакуума, чем и обусловлено наличие нижнего индекса «в» в (1.6.11).

Покажем, что так и есть, для чего отметим два следующих различия в выражениях (2.1.8), с одной стороны, и (1.6.11) — с другой. Во-первых, $U_{э,в}$ отнесена к объему V , а $U_{к,в}$ — к

массе m . Значит, чтобы выявить предполагаемую аналогию, надо оперировать величиной $U_{к,в}$, отнесенной не к массе m , а к ее объему V , для чего достаточно учесть равенство

$$m = \rho V, \quad (2.2.1)$$

где ρ — плотность вещества. Во-вторых, в $U_{к,в}$ фигурирует вторая степень характерной для данного взаимодействия интенсивной величины E , а в $U_{к,в}$ — первая степень T . Оба отмеченных различия немедленно устраняются, если (2.1.8) записать в виде

$$U_{к,в} = 3/2 R \rho_{нд} V_{нд} (T^{1/2})^2. \quad (2.2.2)$$

Теперь обратим внимание на отличия (2.2.2) от (1.6.15). Прежде всего электрическая постоянная ϵ_0 одинакова для всех диэлектриков, в то время как R численно различна для разных веществ. Далее, диэлектрическая проницаемость ϵ безразмерна, а плотность ρ размерна. Эти несоответствия в сравниваемых формулах устраняются еще одним видоизменением записи $U_{к,в}$. Чтобы его проделать, введем в (2.2.2) универсальную газовую постоянную R_μ . Тогда

$$U_{к,в} = 3/2 R_\mu (\rho_{нд}/\mu) V_{нд} (T^{1/2})^2, \quad (2.2.3)$$

где μ — мольная масса. В свою очередь

$$\mu = \rho_{нд} v_{\mu,нд}, \quad (2.2.4)$$

где $v_{\mu,нд}$ — мольный объем газа в идеальном состоянии. Подставим (2.2.4) в (2.2.3) и получившееся уравнение запишем в форме

$$U_{к,в} = 3/2 R_\mu V_{нд} (T/v_{\mu,нд})^{1/2}{}^2, \quad (2.2.5)$$

где в отдельный комплекс выделены только изменяемые параметры вещества, характеризующие его физическое состояние.

Из (2.2.5) с точностью до постоянного множителя, не имеющего в рамках проводимого энергетического анализа принципиального значения, определяется аналогичный E интенсивный параметр

$$\theta = (T/v_{\mu,нд})^{1/2}, \quad (2.2.6)$$

и аналогичный с выражением $D_v V$ (1.6.21) экстенсивный параметр

$$KV_{нд} = 3R_\mu V_{нд} (T/v_{\mu,нд})^{1/2}, \quad (2.2.7)$$

в котором величина K , равная

$$K = 3R_\mu (T/v_{\mu,нд})^{1/2}, \quad (2.2.8)$$

подобно электрической индукции D_v (1.6.20) интенсивная. В представлении через θ (2.2.6)

$$KV_{ид} = 3R_{\mu}V_{ид}\theta, \quad (2.2.9)$$

где

$$K = 3R_{\mu}\theta, \quad (2.2.10)$$

а выражение (2.2.5) получает форму

$$U_{к,в} = 3R_{\mu}V_{ид}\theta^2/2, \quad (2.2.11)$$

которая по аналитической структуре совпадает с таковой для электрической $U_{э,в}$ (1.6.11) энергии в вакууме. И поскольку экстенсивная величина $KV_{ид}$ (2.2.7) имеет такую же аналитическую структуру, как D_vV (1.6.21), то формула для $U_{к,в}$ (2.2.11) может быть записана в виде

$$U_{к,в} = \theta KV_{ид}/2. \quad (2.2.12)$$

Тем самым, формальная аналогия в аналитическом описании $U_{э,в}$ и $U_{к,в}$ просматривается совершенно отчетливо.

Конечно, сделанный переход от записи $U_{к,в}$ в форме (2.1.8) к ее представлению соотношением (2.2.11) или вытекающим из него (2.2.12) пока что воспринимается не более как математическое переобозначение, направленное на выявление заранее предположенной аналитической аналогии. Однако, как отмечено Колмогоровым [24], «такие математические аналогии следует всегда подчеркивать, так как сосредоточение на них внимания содействует прогрессу науки».

И еще. Различие в трактовках (2.1.8) и (2.2.12) может показаться простой переформулировкой отвечающих им физических законов. В действительности это тоже не совсем так. В частности, в [25] Седов отмечает: «в буднях научной жизни укоренилось мнение, что переформулировки уже установленных предложений и представлений могут быть только тривиальны по своему существу. Однако пример перехода к коцентрированной формулировке законов электродинамики в виде уравнений Максвелла опровергает это мнение».

В обсуждаемом здесь случае проведенная переформулировка акцентирует внимание на следующем: в форме записи (2.1.8) $U_{к,в}$ определяется через энергетический параметр T , поскольку средняя кинетическая энергия квазипрямолинейного равномерного движения атомов пропорциональна абсолютной температуре; в формулах же (2.2.11) и (2.2.12) $U_{к,в}$ выражена через величины, структурно сходные с полевыми параметрами E и D . Это дает основание рассматривать проведенное переобозначение как

первый, хотя и формальный, но совершенно необходимый шаг в направлении полевого описания тепловых явлений.

Полученные выше соотношения выявляют новую грань аналогии в аналитическом представлении тепловых и нетепловых явлений, отличную от той, которая отображается в равенствах (1.3.2) и Клаузиуса (1.3.1). Заметим, что эта новая грань аналогии связана с диссипацией в системе. В самом деле, как только в выражение $KV_{ид}$ (2.2.7) был введен коэффициент β , а не какой-либо другой, так сразу же было принято, что взаимодействие между атомами осуществляется по закону обратных квадратов расстояния, о чем более подробно будет сказано ниже. Но из классической механики известно, что система материальных точек, взаимодействующих по такому закону, в общем случае является неустойчивой и, следовательно, ее стационарное состояние невозможно: система будет эволюционировать до тех пор, пока не придет в единственное состояние устойчивого равновесия. А поскольку между ее частицами имеет место силовое взаимодействие, то при эволюции в ней будут протекать внутренние, в том числе и диссипативные процессы. Тем самым, постулирование взаимодействия между атомами по закону обратных квадратов неизбежно ведет к необходимости считать макросистему по крайней мере диссипативной.

Это обстоятельство подтверждает высказанное ранее мнение о том, что аналогия между тепловыми и нетепловыми явлениями существенно шире той, которая используется в уравнениях (1.3.2) и (1.3.1), а может быть и глубже. В частности, если и далее следовать ее выявленной новой грани, то приходим к выводу, что по подобию с напряженностью E за интенсивный полевой параметр — обобщенную силу тепловой энергии разреженного газа, можно принять величину θ (2.2.6), отличную от T . Никогда ранее альтернативных температуре T величин интенсивного параметра $U_{к,в}$ не приводилось; считалось, что только она таковым и может быть, хотя и доказательств единственности T как теплового интенсивного параметра $U_{к,в}$ тоже нет.

В рамках установленной аналитической аналогии одновременно с обобщенной силой θ для тепловой энергии $U_{к,в}$ определяется и сопряженный с нею экстенсивный полевой параметр — обобщенная координата. По подобию с $D_b V$ (1.6.21) им должна быть величина $KV_{ид}$ (2.2.7), которая, как видим, отлична от энтропии S не только на значение какого-либо постоянного множителя, но и по форме аналитического представления.

2.3. КАЧЕСТВЕННЫЕ ПРИЗНАКИ СОПРЯЖЕННЫХ ТЕПЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ

Убедительным доказательством справедливости высказанных выше предположений о соответствии $U_{к,в}$ (2.1.8) тепловой энергии, а сопряженных параметров θ и $KV_{ид}$ — ее обобщенным силе и координате, может служить только одно: сопряженные величины θ и $KV_{ид}$ в совокупности с $U_{к,в}$ должны удовлетворять всем термодинамическим равенствам. Далее такие доказательства будут приведены, но прежде убедимся, что θ и $KV_{ид}$ отвечают всем внешним, качественным признакам сопряженных интенсивного и экстенсивного параметров тепловой энергии разреженного газа.

Для этого обратимся к формам (2.2.6) и (2.2.7). Наличие в них температуры указывает на то, что обе они относятся к процессам теплового характера. Их произведение, согласно (2.2.5), определяет величину энергии, т. е. соответствует требуемой размерности. И, наконец, покажем, что энергия $U_{к,в}$ переносится от большего значения θ к меньшему.

В этой связи вновь прибегнем к сходству макроскопических свойств разреженного и идеального газов. Для последнего известна не только тепловая энергия

$$U_{ид} = 3RmT/2, \quad (2.3.1)$$

но и термическое уравнение состояния:

$$pv_{\mu,ид} = R_{\mu}T, \quad (2.3.2)$$

где p — давление. Известно, что уравнение (2.3.2) получено путем обобщения результатов экспериментов с реальными разреженными газами, а потому с полной обоснованностью применимо и для них. Воспользуемся им для преобразования обобщенной силы θ (2.2.6). Тогда

$$\theta = (p/R_{\mu})^{1/2} \quad (2.3.3)$$

и оказывается, что она включает в себя давление p — как раз ту величину, которую Бернулли назвал «мертвой силой», не производящей движения. Поскольку $R_{\mu} = \text{const}$, то величина θ однозначно определяется давлением p , т. е. лишь одним из изменяемых параметров состояния вещества, что вообще присуще обобщенным силам взаимодействия любой физической природы.

Параметр θ , как видим, является простейшим, т. е. не сводимым к еще более простым величинам. В этом смысле он обладает тем же качеством, что и температура T . Как следует из (2.3.3), значение θ увеличивается с ростом p и уменьшается с его снижением. При этом p представляет собой кинетическое

давление, т. е. обусловленное лишь квазипрямолинейным равномерным движением атомов, которое только и имеет место в предельно разреженном газе.

В то же время согласно основному уравнению кинетической теории газов давление p в разреженном состоянии вещества определяется равенством

$$p = 2ne/3, \quad (2.3.4)$$

где e — средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы; n — их число в единице объема.

В выражении через $U_{к,в}$ величину e можно представить следующим образом:

$$e = U_{к,в} / nV_{ид}, \quad (2.3.5)$$

поэтому

$$p = (2/3)(U_{к,в} / V_{ид}). \quad (2.3.6)$$

Из (2.3.6) видно, что давление p однозначно определяет объемную плотность тепловой энергии $U_{к,в}$ атомного вещества в приближении сплошной среды и оно тем выше, чем плотность $U_{к,в}$ больше. Но в изолированной неоднородной макросистеме разреженного газа, как указывалось выше, неизбежно протекает самопроизвольный процесс релаксации, ведущий к выравниванию плотности кинетической энергии по объему. В молекулярной физике такой процесс считается направленным в сторону от большего локального давления p к меньшему, а значит, согласно (2.3.3) от большего значения θ к меньшему.

Это же следует и из формулы (2.3.5), если в ней e выразить, например, через энергию $U_{к,в,\mu}$, отнесенную к одному молю разреженного газа:

$$e = U_{к,в,\mu} / \nu_{\mu,ид}. \quad (2.3.7)$$

Согласно (2.1.8) мольная тепловая энергия

$$U_{к,в,\mu} = 3R_{\mu}T/2 \quad (2.3.8)$$

для любого разреженного атомного газа одинакова и зависит только от температуры: чем последняя выше, тем больше $U_{к,в,\mu}$. Так как

$$\nu_{\mu,ид}n = N_A, \quad (2.3.9)$$

(где N_A — число Авогадро), то e тем больше, чем больше $U_{к,в,\mu}$. А поскольку, как только что было упомянуто, самопроизвольный процесс выравнивания плотности тепловой энергии направлен в сторону меньшего значения $U_{к,в,\mu}$, то он одно-

временно направлен и в сторону меньшего значения ϵ или, в соответствии с (2.3.6) и (2.3.3), от большего значения θ к меньшему.

Полученный результат соответствует и принятой аналогии. В самом деле, величина $p^{1/2}$ является механическим аналогом напряженности E , а в электродинамике электрическое воздействие считается направленным от ее большего значения к меньшему.

Как видим, величина θ отвечает всем внешним признакам интенсивного параметра $U_{к.в.}$. Не противоречит ли этот вывод общепринятому положению, что таковым является температура T ? Убедимся, что противоречий здесь нет. В самом деле, произведение $v_{\mu,нд}n$ в (2.3.9) постоянно и одинаково для всех разреженных газов, а поэтому с равным правом может быть отнесено как к правой, так и к левой частям уравнения (2.3.7). Если оно отнесено к его левой части, то в правой части (2.3.7) согласно (2.3.8) остается лишь один изменяемый макроскопический параметр — температура T . И так как кинетическая энергия хаотического поступательного движения атомов в разреженном газе переносится в сторону меньшего значения $U_{к.в.}$, то она одновременно переносится от большего значения T к меньшему, т. е. температура оказывается интенсивным сопряженным параметром теплового взаимодействия (теплообмена) с окружающей средой, о чем уже и говорилось выше.

Если же произведение $nv_{\mu,нд}$ остается в правой части (2.3.7), то переход кинетической энергии квазипрямолинейного движения атомов от большего значения ϵ к меньшему определяется уже двумя изменяемыми макроскопическими параметрами — температурой T и молярным объемом $v_{\mu,нд}$, а согласно (2.3.8) их отношением, что и согласуется с (2.2.6).

Смысловое различие с отнесением произведения $nv_{\mu,нд}$ в ту или другую сторону уравнения (2.3.7), приводящее к изменению выражения интенсивного теплового параметра (T или θ), весьма сходно с таковым при интерпретации уравнения (1.1.4), когда последнее можно было рассматривать как дифференцируемое по времени t или по пути l . Более того, эти две ситуации тесно связаны между собой, ибо выявленная двойственность теплового параметра (T или θ), как будет видно из дальнейшего, также является прямым следствием выбора меры движения.

При этом интенсивный параметр T определяет тепловое взаимодействие системы лишь с ее окружением, т. е. когда теплообмен связан с потоком тепла $dQ^{(e)}$, а тем самым и с изменением в (1.5.3) только составляющей $dS^{(e)}$, обусловленной релаксацией. В противоположность отмеченному обобщенная сила θ определяет локальное изменение кинетической энергии атомов

во времени за счет протекания в системе тепловых процессов диссипации, т. е. в (1.5.3) она связана только с составляющей $dS^{(e)}$. В последнем случае понятие процесса отображает самопроизвольную последовательность во времени квазистатических состояний диссипативной системы, в результате чего она с неизбежностью достигает того или иного стационарного состояния.

Таким образом, при расчете переноса тепла $dQ^{(e)}$, т. е. при релаксации в качестве параметра удобно пользоваться температурой T , что и делается в термодинамике. И наоборот, при расчете генерации тепла $dQ^{(i)}$ в диссипативной системе, удобно пользоваться обобщенной силой θ , что и будет проиллюстрировано всем дальнейшим анализом. Сказанное в полиой мере относится и к изменениям энтропии $dS^{(e)}$ и $dS^{(i)}$.

Но, как уже отмечалось ранее, с позиции феноменологического анализа любого квазистатического состояния макросистемы безразлично, за счет чего в итоге произошло увеличение ее энтропии dS : то ли из-за введения тепла извне, т. е. релаксации, то ли из-за тепла, выделяющегося внутри ее самой, т. е. диссипации. Поэтому в дальнейшем будем оперировать просто увеличением dS , имея в виду, что при отсутствии специального указания оно вызвано производством энтропии $dS^{(i)}$ в теплоизолированной макросистеме.

Однако заметим, что в (2.3.7) и (2.3.8) не определяется конкретная степень отношения T к $v_{\mu,нд}$, в частности, та, которая фигурирует в θ (2.2.6). В связи с этим выбор степени $1/2$ в (2.2.6) может показаться случайным или по меньшей мере неоднозначным. Внешне это выглядит вроде бы действительно так. Тем не менее можно привести дополнительные к ранее изложенным доводы в пользу именно такой степени. В самом деле, нет никаких видимых причин, по которым тепловым интенсивным параметром теплообмена не может быть, например, величина $T^{1/2}$ вместо T , ибо она обладает всеми теми же качественными признаками, что и температура. Точно также и отношение $(T/v_{\mu,нд})^{1/2}$ обладает всеми качественными признаками тепловой интенсивной величины, что и $(T/v_{\mu,нд})$. Следовательно, выбор в качестве тепловой интенсивной величины T или, например, $T^{1/2}$, а также $(T/v_{\mu,нд})$ или $(T/v_{\mu,нд})^{1/2}$ может определяться только какими-то дополнительными, физическими соображениями.

В этом отношении по структурной аналогии в аналитическом описании $U_{э,в}$ и $U_{к,в}$ предпочтительна величина $(T/v_{\mu,нд})^{1/2}$, ибо, если за обобщенную силу $U_{к,в}$ принята именно она, одновременно становится известной и сопряженная с ней координата $KV_{нд}$. При использовании же других величин «обобщенной силы»

энергии $U_{кв}$, сопряженные с ними координаты остаются неизвестными. Так, можно убедиться, что интенсивная величина $(T/v_{\mu,нд})$ вовсе не сопряжена с экстенсивной величиной $3R_{\mu}V_{нд}$, следующей из рассмотрения (2.2.5), хотя их произведение и отвечает размерности энергии.

В целом можно констатировать, что степень $1/2$ не выглядит случайной, хотя и имеет в определенной мере эвристическое происхождение. Все исходные предпосылки, а также все следствия однозначно свидетельствуют в ее пользу, а не какой-либо иной степени отношения T к $v_{\mu,нд}$.

Суммируя изложенное, приходим к выводу, что введение дополнительно к T нового интенсивного теплового параметра θ совершенно необходимо для описания тепловых явлений, протекающих в диссипативной системе. Тем самым никакого противоречия между одновременным существованием двух различных интенсивных параметров — T и θ — для тепловой энергии реального разреженного газа нет. Просто они характеризуют собой два различных подхода к описанию тепловых явлений. Первый из них базируется на аналогии аналитических форм равенства Клаузиуса (1.3.1) и дифференциальных соотношений для работы (1.3.2) различной физической природы; а второй — пока еще на предполагаемой и требующей доказательств аналогии формул для кинетической энергии хаотического квазипрямолинейного равномерного движения атомов (2.1.8), с одной стороны, и для энергии (1.6.15) электрической природы — с другой. Иными словами, T отображает термодинамический (энергетический) подход к описанию тепловых явлений, а θ — полевой (импульсный). При этом термодинамический подход относится к теплообмену системы с внешней средой, т. е. релаксации, а полевой — к тепловым процессам, протекающим внутри диссипативной системы при ее эволюции. С этой точки зрения излагаемый метод можно рассматривать как термодинамику диссипативной, а точнее, эволюционирующей системы.

При представлении θ через давление p по формуле (2.3.3) координата $KV_{нд}$ получает вид

$$KV_{нд} = 3R_{\mu}^{1/2} p^{1/2} V_{нд}, \quad (2.3.10)$$

особенно удобный для многих дальнейших приложений.

2.4. СВЯЗЬ СОПРЯЖЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ С ИМПУЛЬСОМ АТОМОВ

Физический смысл величин θ и K может быть выяснен, исходя из их аналогий с напряженностью и индукцией однородного электрического поля в вакууме. В этом смысле величина θ должна

представлять собой некую «тепловую напряженность», определяемую через объемную плотность тепловой энергии разреженного газа, а величина K — некую «тепловую индукцию». Как уже отмечалось ранее, сопряженные параметры не следуют из термодинамических соотношений, они вносятся в термодинамику из соответствующих разделов физики. Поэтому статистическое обоснование величин θ и $KV_{\text{нд}}$ как сопряженных параметров $U_{\text{к.в}}$ следует искать в рамках молекулярно-кинетической теории.

Хотя эта задача не является предметом проводимого феноменологического анализа и сколь-нибудь обстоятельно здесь не рассматривается, все же приведем некоторые соображения относительно физической сущности величины θ . С этой целью обратимся к следующему. Из молекулярно-кинетической теории известно, что между средней кинетической энергией $m\langle v \rangle^2/2$ хаотического квазипрямолинейного равномерного движения атомов разреженного газа с массой m и его идеально-газовой температурой T существует взаимосвязь:

$$m\langle v \rangle^2/2 = 3kT/2, \quad (2.4.1)$$

отображенная ранее в форме (2.1.1). Так как

$$\langle v \rangle^2 = 3kT/m, \quad (2.4.2)$$

то температура T коррелирует со средним значением квадрата скорости $\langle v \rangle^2$, а потому является скалярной величиной.

Наличие зависимости (2.4.2) одновременно свидетельствует еще и о том, что существует также взаимосвязь между средним импульсом $m\langle v \rangle$ атомов разреженного газа и каким-то или какими-то его макроскопическими параметрами. Из (2.4.1) и (2.2.6) обнаруживаем, в частности, что

$$\sqrt{\langle v \rangle^2} = (3kv_{\mu,\text{нд}}/m)^{1/2\theta}. \quad (2.4.3)$$

Перейдем в (2.4.3) от средней квадратической скорости $\sqrt{\langle v \rangle^2}$ к средней арифметической $\langle v \rangle$. Так как

$$\sqrt{\langle v \rangle^2} = (3\pi/8)^{1/2}\langle v \rangle. \quad (2.4.4)$$

то можно записать, что

$$\langle v \rangle = (8kv_{\mu,\text{нд}}/\pi m)^{1/2\theta} \quad (2.4.5)$$

и

$$m\langle v \rangle = (8k\pi v_{\mu,\text{нд}}/\pi)^{1/2\theta}. \quad (2.4.6)$$

Из (2.4.5) и (2.4.6) видно, что усредненные значения скорости $\langle v \rangle$ и импульса $m\langle v \rangle$, отнесенные к одному атому, коррелируют не с температурой T разреженного газа, а с его

«тепловой напряженностью» θ . Другими словами, если средняя кинетическая энергия квазипрямолинейного равномерного движения одного атома пропорциональна T , то его средний импульс связан с величиной θ , что и позволяет с ее использованием перейти к полевому описанию тепловых явлений, протекающих внутри диссипативной системы.

Для однородной изотропной макросистемы все направления \vec{v} атомов равновероятны, поэтому применительно к ней можно пользоваться только модулем θ , так же, как это делается при термодинамическом анализе с учетом электрического и магнитного взаимодействий [26]. Применительно же ко всем атомам равновесной изотропной макросистемы ее суммарный импульс в векторном изображении, естественно, равен нулю.

Записав (2.4.6) согласно сказанному в виде

$$m \langle v \rangle = \beta \theta, \quad (2.4.7)$$

обнаруживаем, что в отличие от постоянной Больцмана k в (2.4.1.), сомножитель

$$\beta = (8kT v_{\mu, \text{зд}} / \pi)^{1/2} \quad (2.4.8)$$

в (2.4.7) не является универсальной константой, поскольку зависит не только от массы атома m , но еще и от мольного объема разреженного газа $v_{\mu, \text{зд}}$.

Имея в виду (2.3.9), находим

$$m \langle v \rangle = (8kT N_A / \pi n)^{1/2} \theta, \quad (2.4.9)$$

а учтя, что

$$\mu = m N_A, \quad (2.4.10)$$

получаем

$$m \langle v \rangle = (8k\mu / \pi n)^{1/2} \theta. \quad (2.4.11)$$

Можно записать и иные формы множителя β (2.4.8), но они уже не вносят ничего принципиально нового и по этой причине здесь не воспроизводятся. То же самое можно сказать и о возможных видоизменениях уравнения (2.4.5), взаимоувязывающего значения скорости $\langle v \rangle$ и обобщенной силы θ .

Может показаться, что функциональная зависимость импульса $m \langle v \rangle$ от θ , а тем самым в какой-то мере от $T^{1/2}$, не физична из-за дробной степени T . Однако это не так. Структура, например, формулы (2.4.6) весьма сходна с выражением для импульса $\vec{p}_{\text{эл}}$ электрона в его предельном классическом приближении:

$$\vec{p}_{\text{эл}} \sim (2m_{\text{эл}} kT)^{1/2}. \quad (2.4.12)$$

В частности, и масса соответствующих частиц фигурирует в правых частях обеих зависимостей также в степени $1/2$.

Или другой пример. Скорость звука в предельно разреженном газе — макроскопическая характеристика вполне реального физического явления, пропорциональна именно $T^{1/2}$. И хотя она относится к числу термодинамических величин, тем не менее только на основе представлений термодинамики ее выражение получить нельзя. Для его вывода дополнительно к закону сохранения энергии обязательно привлекается еще и закон сохранения импульса, не используемый в термодинамике равновесных процессов.

Как видим, температура T и тепловая напряженность θ пропорциональны различным мерам движения или «живым силам»: T — кинетической энергии квазипрямолинейного равномерного движения, θ — импульсу. Иными словами, разность температур характеризует как бы мгновенный (безвременной) пространственный перенос энергии в форме тепла, при этом он направлен от областей с большим значением T к областям с ее меньшим значением. В свою очередь разность θ характеризует локальное (беспространственное) производство тепла во времени, при этом естественный процесс всегда приводит к уменьшению θ . А поскольку T и θ взаимосвязаны между собой, то и мгновенный (безвременной) пространственный перенос энергии в форме тепла $dQ^{(e)}$ также вполне определенно коррелирует с локальным (беспространственным) изменением импульса во времени за счет производства тепла $dQ^{(i)}$, что и дает возможность увязать их ниже на основании закона сохранения и превращения энергии поступательного движения.

В рассмотренном выше приближении определений θ и $kV_{нд}$ с точностью до значений постоянных множителей за обобщенную силу внутренней энергии $U_{к,в}$ можно принять, например, и более простую величину:

$$\theta^* = (R_{\mu} T / v_{\mu,нд})^{1/2}, \quad (2.4.13)$$

или, что то же самое,

$$\theta^* = p^{1/2}. \quad (2.4.14)$$

В этом случае сопряженная с θ^* координата $K^*V_{нд}$ получает вид:

$$K^*V_{нд} = 3V_{нд} (R_{\mu} T / v_{\mu,нд})^{1/2} \quad (2.4.15)$$

или

$$K^*V_{нд} = 3p^{1/2}V_{нд}. \quad (2.4.16)$$

Величины θ^* (2.4.14) и K^* в (2.4.16) хотя численно и различны, функционально определяются одной и той же величиной $p^{1/2}$ и тем самым становятся малоразличимыми между собой по смыслу. Заметим, что такая же смысловая близость в электродинамике наблюдается между E и D , а также H и B в гауссовой системе единиц.

Из (2.4.16) видно, что K^* , т. е. обобщенная координата $K^*V_{\text{ид}}$, отнесенная к единице объема, является простейшей величиной, не сводимой к еще более простейшим. Таким образом, она обладает тем качественным признаком, наличие которого Клаузиус предполагал у энтропии.

В пределах возможностей лишь проводимого энергетического анализа установить однозначно, какая конкретно из величин — θ или θ^* , является истинно обобщенной силой, невозможно. Для этого должны быть привлечены дополнительные физические сведения, которые можно было бы почерпнуть, например, из анализа временных уравнений термомеханического поля. Но пока их нет, а в рамках квазистатических процессов с одинаковым правом можно пользоваться любой из приведенных пар полевых сопряженных параметров. По этим соображениям далее, как и до сих пор, используется пара θ и $KV_{\text{ид}}$, аналитически отвечающая выявленной аналогии в Международной системе единиц (СИ).

Однако при любой паре сопряженных параметров в выражениях обобщенных сил и координат наряду с температурой T обязательно фигурирует удельный (мольный) объем идеального газа. Его наличие по сути дела осуществляет переход от совокупности материальных точек к макросистеме деформируемых локальных объемов. А это обстоятельство как раз и создает исходные предпосылки для появления термомеханического поля, ибо только при не мгновенно протекающей деформации объема вещества и возникает конечная скорость взаимодействия.

И, наконец, еще об одном сходстве. Известно, что в электродинамике, как и в механике, существуют две категории сил — объемные (массовые) и поверхностные. Электрическая напряженность E взаимосвязана с поверхностными силами. Давление p , определяющее обобщенную силу θ (2.3.3), также относится к категории поверхностных сил, в чем проявляется еще одна грань используемой аналогии и соответствие обобщенной силы θ с понятием силы в классической механике.

2.5. РАЗЛИЧИЕ СВОЙСТВ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА И РЕАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА НА ЛИНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Материальные точки, как уже неоднократно отмечалось, не имеют вращательного движения, а потому термическое состояние их множества, т. е. идеального газа, в соответствии с уравнением

$$p v_{ид} = RT \quad (2.5.1)$$

(где $v_{ид}$ — удельный объем идеального газа), определяется заданием двух параметров. Это значит, что в любой двумерной диаграмме возможные состояния идеального газа образуют плоскость состояний.

В отличие от материальных точек каждый атом в приближении шара конечного диаметра согласно классической механике наряду с поступательным движением обладает еще и вращательным, в частности, механическим спином, т. е. вращением вокруг собственной оси. Это приводит к следующему: даже при полной взаимной компенсации межатомных сил притяжения и отталкивания, что делает реальное вещество в этих частных состояниях сходным с идеальным газом, термическое уравнение (2.5.1) оказывается не достаточным для однозначного определения состояния реального вещества. Происходит это потому, что из-за наличия собственного вращения атомов плоскость состояний идеального газа как бы «стягивается» для реального вещества в линию состояний, называемую в литературе кривой идеального газа. Тем самым те состояния реального вещества, в которых силы отталкивания и притяжения между атомами полностью компенсируют друг друга, являются не двухпараметрическими (бивариантными), а однопараметрическими (моновариантными): задание любого одного термического параметра однозначно определяет состояние вещества на кривой идеального газа.

В проводимом анализе будут использованы различные диаграммы состояний атомного вещества, в частности, такая, в которой кривая идеального газа изображается прямой линией. С учетом этого обстоятельства далее «кривую» идеального газа будем называть для простоты — линией идеального газа.

Ниже будет доказано: стягивание поверхности состояний идеального газа в линию идеального газа для реального вещества происходит потому, что наряду с уравнением (2.5.1), учитывающим только поступательное движение материальных точек, для множества из шаров должна выполняться еще одна зависимость:

$$\rho_d = \rho_{0,d} (1 - T/T_B), \quad (2.5.2)$$

где $\rho_{л}$ и $\rho_{0,л}$ — плотности соответственно в любом состоянии на линии идеального газа и в точке при $T=0$ и $p=0$; T_B — температура Бойля.

Формула (2.5.2) в литературе известна как чисто эмпирическая; никакой физической интерпретации она до сих пор не имела, хотя описывает опытные данные для атомных веществ в пределах их погрешности. Далее показано, что она обусловлена наличием механического спина атомов. В проводимом анализе это заставляет считать ее столь же значимой, как и уравнение (2.5.1).

Подстановка (2.5.2) в (2.5.1) приводит к выражению

$$p = \rho_{0,л}RT - (\rho_{0,л}/T_B) RT^2 \quad (2.5.3)$$

или

$$p = \rho_{0,л}RT (1 - T/T_B), \quad (2.5.4)$$

откуда отчетливо видно, что зависимость давления p на линии идеального газа в самом деле оказывается однопараметрической от T . Из (2.5.4) следует, что в диаграмме p, T кривая идеального газа представляет собой квадратичную параболу с максимумом по давлению (рис. 1).

Переход от двухпараметрической зависимости (2.5.1) к однопараметрической (2.5.4) ведет к далеко идущим последствиям. Например, в идеальном газе с использованием уравнения состояния (2.5.1) можно представить себе изотермический процесс, в то время как на линии идеального газа для реального вещества, в том числе и в разреженном состоянии, он априори невозможен.

Зависимость (2.5.2) не была известна не только во времена Карно, но и во времена Клаузиуса. В то же время многие концептуальные положения термодинамики разрабатывались Клаузиусом именно для идеального газа. Более того, и на это выше уже указывалось, некоторые из них Клаузиус без особых оговорок перенес на реальные газы конечной плотности. В свете только что отмеченного такой методический прием представляется не совсем корректным. Действительно, понятие энтропии введено в термодинамику Клаузиусом на основе анализа прежде всего изотермического процесса в

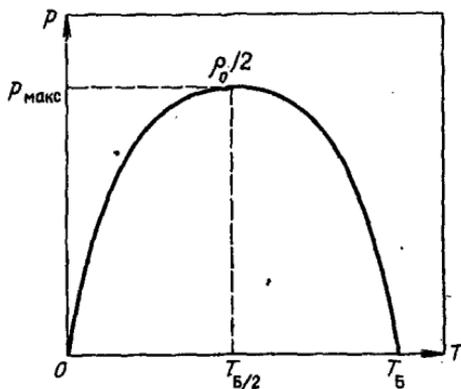


Рис. 1. Кривая идеального газа

идеальном газе, а потом оно распространено и на реальное вещество. Но согласно изложенным представлениям на линии идеального газа в реальном веществе никакой изопроцесс, в том числе и изотермический, невозможен. Значит, безоговорочное распространение понятия энтропии с идеального газа на реальное вещество неправомерно.

Думается, что именно этим можно объяснить ряд нереалистических выводов, к которым пришел Клаузиус в результате такого широкого обобщения. А природа возникновения их нереалистичности кроется в следующем: в идеальном газе механический спин материальных точек принципиально отсутствует, по их определению, и, следовательно, нет необходимости его как-то учитывать в феноменологических соотношениях; в реальном же веществе спиновое движение атомов существует, поэтому неучет его наверняка приведет к неполноте описания и выводов, что, по-видимому, и произошло при переходе от (1.3.9) к (1.3.1).

Распространение Клаузиусом результатов с идеального газа на реальное вещество всегда вызывало сомнение, в частности, потому, что трудно представить себе реальное существование идеального газа, калорическое состояние которого определяется одним параметром, а термическое — двумя. Вот как это сомнение высказал Белоконь [17]: «...в схему выводов Р. Клаузиуса неявно включен постулат о возможности существования идеальных газов, одновременно подчиняющихся уравнению Клапейрона $pv = RT$ и закону Джоуля $U = U(T)$. Обоснование принципа существования абсолютной температуры и энтропии, имеющего весьма общий характер, на базе столь сомнительного постулата, как утверждения о возможности существования идеальных газов, нельзя считать убедительным, так как, во-первых, утверждение о возможности существования газов, состояние которых характеризуется точными уравнениями состояния $pv = RT$ и $U = U(T)$ не является непосредственно очевидным, и, во-вторых, исследования физического состояния реальных тел не дают оснований для утверждений о возможности газообразных состояний, удовлетворяющих при всех значениях плотности законам Бойля и Джоуля или любым другим эквивалентным условиям».

Тем самым причина возникновения неопределенности в описании тепловых свойств макросистемы, отображаемая в термодинамике наличием в ней энтропии, изначально исходит из неучета энергии спинового движения частиц в предельно разреженном газе. Ассоциировав понятие разреженного газа с идеальным, приняли, что внутренняя энергия разреженного газа, как и идеального, определяется только кинетической

энергией пространственного перемещения частиц. В частности, для атомного газа в таком случае она становится равной $U_{к,в}$ (2.1.8). На самом деле в реальном разреженном газе наряду с поступательным движением атомов существует еще и собственное вращение атомов (механический спин), с которым связана энергия, зависящая от состояния вещества.

Более того, поскольку на линии идеального газа потенциальное взаимодействие центральных сил между атомами на расстоянии отсутствует, можно утверждать, что в соответствии с законом сохранения энергии сумма энергий инерциального и спинового движений атомов на ней должна оставаться постоянной. Это утверждение в принципе не противоречит и взглядам Клаузиуса. Кинетическую энергию движения частиц он называл «живой силой», а потенциальную — эргалом. Исходя из закона сохранения энергии, Клаузиус постулировал: «Сумма живой силы и эргала остается во время движения постоянной» [19]. Но затем, перейдя к анализу тепловых явлений в идеальном газе, он указал, что состояние газа определяется двумя параметрами. Это означает, что спиновое вращение атомов в предельно разреженном газе не учтено, т. е. допущена неопределенность, а точнее говоря, заложена ошибка в количественное значение внутренней энергии. Так возникли условия для появления в термодинамике энтропии как переменной величины. Другими словами, энтропия как переменная величина есть следствие отступления от закона сохранения энергии.

Излагаемый метод позволяет избежать отмеченную опасность, поскольку в нем внутренняя энергия вещества подразделяется на отдельные первичные составляющие. Поэтому нет никаких препятствий к тому, чтобы сначала учесть только энергию квазипрямолинейного равномерного движения атомов, а затем — последовательно все остальные, в том числе и механического спина. При этом важно только помнить, что область идеального газа для реального вещества стягивается в линию, а потому любые дифференциальные изменения на ней, кроме тех, что вдоль нее, получают трактовку виртуальных величин.

2.6. ТЕПЛОВАЯ ЭНЕРГИЯ НА ЛИНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Результаты, полученные для разреженного газа, можно распространить на все состояния вещества, отвечающие линии идеального газа. Согласно (2.2.12) тепловая энергия $U_{к,л}$ в любом состоянии на линии идеального газа (на что указывает нижний индекс «л») может быть представлена в форме

$$U_{к,л} = \theta K_v V_{л} / 2. \quad (2.6.1)$$

Ее координата $K_{\kappa}V_{\lambda}$ в соответствии с (2.2.9), (2.3.10) и (2.2.7) равна

$$K_{\kappa}V_{\lambda} = 3R_{\mu}V_{\lambda}\theta, \quad (2.6.2)$$

$$K_{\kappa}V_{\lambda} = 3R_{\mu}^{1/2}p^{1/2}V_{\lambda}, \quad (2.6.3)$$

$$K_{\kappa}V_{\lambda} = 3R_{\mu}V_{\lambda} (T/v_{\mu,ид})^{1/2}. \quad (2.6.4)$$

В представлении через обобщенную силу θ по сходству с (2.2.11) имеем

$$U_{\kappa,\lambda} = 3/2R_{\mu}V_{\lambda}\theta^2, \quad (2.6.5)$$

а в выражениях через температуру и давление соответственно формулы

$$U_{\kappa,\lambda} = 3RmT/2, \quad (2.6.6) \quad U_{\kappa,\lambda} = 3pV_{\lambda}/2. \quad (2.6.7)$$

Как видим, соотношения (2.6.1)–(2.6.7) по форме совпадают с таковыми для идеального газа. Различие между ними состоит только в том, что нижний индекс «ид» заменен на «л». Однако за этим формальным различием скрывается весьма существенное различие по существу. В частности, оно заключается в следующем. В идеальном газе понятие тепловой напряженности должно принципиально отсутствовать, ибо оно возникает в силу наличия диссипативных процессов в макросистеме, а в идеальном газе их нет из-за отсутствия силового взаимодействия между его материальными точками на расстоянии. Иначе говоря, тепловая напряженность возникает только в том случае, когда, кроме кинетической энергии хаотического прямолинейного равномерного движения частиц, в макросистеме есть еще и потенциальная энергия их силового взаимодействия.

Но как уже отмечалось в разд. 2.1, согласно представлению классической механики потенциальная энергия, всегда взаимосвязанная с неинерциальностью движения масс, самопроизвольно переходит в кинетическую энергию их инерциального движения. Следовательно, отличие значения θ от нуля характеризует потенциальные возможности макросистемы к самопроизвольному изменению своего состояния во времени, т. е. к эволюции. В знаменатель выражения θ входит мольный объем $v_{\mu,ид}$ именно идеального газа, а не мольный объем $v_{\mu,\lambda}$ вещества на линии идеального газа. Это связано с тем, что температура T однозначно определяет энергию лишь инерциального движения материальных точек, а поэтому она коррелирует с $v_{\mu,ид}$, а не с $v_{\mu,\lambda}$.

РЕПУЛЬСИВНАЯ ЭНЕРГИЯ АТОМНОГО ВЕЩЕСТВА
НА ЛИНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА3.1. СТОЛКНОВЕНИЯ АТОМОВ
И ТЕПЛО ДИССИПАЦИИ

Изложенное в предыдущей главе убеждает в том, что сопряженные величины θ и $KV_{ид}$ отвечают всем качественным признакам обобщенных силы и координаты тепловой энергии на линии идеального газа. Дальнейшая задача состоит в том, чтобы доказать, что они удовлетворяют и всем количественным требованиям. Это можно сделать лишь с привлечением равенств, эквивалентных по физическому смыслу первому началу термодинамики.

Для их построения надо располагать как минимум двумя видами энергии: тепловой, имеющей характер кинетической энергии, и еще какой-то потенциальной, описывающей межатомное взаимодействие на расстоянии и в то же время связанной лишь с тепловой энергией. При этом и потенциальная энергия, конечно же, должна быть представлена через полевые параметры.

В разд. 2.1 уже отмечалось, что потенциальная энергия идеального газа принимается равной нулю и тем самым его внутренняя энергия $U_{ид}$ (2.3.1) полностью определяется лишь кинетической энергией хаотического прямолинейного равномерного движения материальных точек, не взаимодействующих между собой на расстоянии. Значит, использование модели гипотетического идеального газа для обеспечения исходными данными только что поставленной задачи — располагать как минимум кинетической и потенциальной энергиями, оказывается недостаточным.

В связи со сказанным вновь обратимся к разреженному газу и рассмотрим еще раз некоторые его отличия от идеального. В частности, зададимся вопросом, насколько обоснованно внутреннюю энергию реального разреженного газа, пусть даже предельно малой плотности, считать состоящей только из кинетической и спиновой энергий движения его атомов? Ведь выше отмечалось, что в отличие от идеального газа в разреженном газе существует тангенциальная сила \vec{F}_T (2.1.4), которая не равна нулю. Значит, в разреженном газе наряду с кинетической энергией, связанной с равномерным пространственным переме-

щением атомов, должна существовать еще и потенциальная энергия их взаимодействия на расстоянии?

Для того чтобы ответить на поставленные вопросы, сначала обратим внимание на следующее: принятые для проводимого анализа исходные соотношения (2.3.1) и (2.3.2) по форме аналитического представления и количественно справедливы не только при $\rho \rightarrow 0$, но и при всех состояниях на линии идеального газа, в которых плотность, как известно, может существенно отличаться от нуля. В то же время все состояния вещества на линии идеального газа при конечных значениях v_d принципиально отличаются от состояния предельно разреженного газа при $v_d \rightarrow \infty$ тем, что в них физическими эффектами, обусловленными столкновениями атомов между собой, пренебречь уже никак нельзя.

Для пояснения сказанного напомним, что в простейшем случае зависимость (2.3.1) выводится без учета столкновений атомов друг с другом, так как при ее нахождении полагают, что в не слишком плотном газе межатомные столкновения практически не влияют на его внутреннюю энергию. Объясняют это следующим образом [27]. При столкновениях атомы лишь переходят из одной «скоростной» группы в другую и тем самым состав каждой скоростной группы атомов быстро и непрерывно меняется. Но для вычисления кинетического давления p в (2.3.2), а значит, и объемной плотности тепловой энергии, не существенно, какие именно индивидуальные атомы входят в каждую скоростную группу: существенны лишь средние числа атомов в группах. Для квазистатического состояния среднее число атомов в каждой из скоростных групп остается неизменным. Следовательно, и давление p в этом состоянии тоже сохраняется постоянным.

В изложенном аспекте тепловую энергию (2.1.8) можно рассматривать как бесстолкновительную (кинетическую) составляющую внутренней энергии вещества на линии идеального газа, определяемую только интенсивностью (скоростью \bar{v}) инерциального движения его атомов между их последовательными столкновениями. В этом же аспекте температуру T можно характеризовать как параметр, взаимосвязанный только с усредненным импульсом атома в неизменной по объему макросистеме. Другими словами, температура T взаимосвязана только со скоростью инерциального движения атомов между их столкновениями, но не с эффектами, возникающими при их столкновениях. Именно поэтому в бесстолкновительном идеальном газе тепловая энергия $U_{ид}$ (2.1.7) может изменяться только за счет теплообмена с внешней средой, т.е. при наличии разности температур на границе системы и среды, что и отражено в принципе Карно.

Заметим, что отсутствие или наличие столкновений между материальными точками в идеальном газе не меняет ни смысл, ни численное значение идеально-газовой температуры T , так как в обоих этих случаях движение частиц происходит лишь инерциально вплоть до их непосредственного контакта, а изменение направления движения осуществляется мгновенно, так как их объемы по определению пренебрежимо малы.

Однако бесстолкновительная модель идеального газа, строго говоря, непригодна ни для термодинамического метода, ни тем более для термомеханического по следующей причине. Известно, что требованиям термодинамики удовлетворяют только эргодические системы. Модель идеального газа в приближении не взаимодействующих между собой материальных точек не является эргодической, поскольку не только общая энергия газа, но и энергия каждой его материальной точки представляет собой однозначный интеграл движения, от которого зависят средние по времени величины. По Шахпаронову [28], термодинамика не применима к идеальному газу, «так как идеальный газ по определению — система материальных точек, не способных к притяжению и отталкиванию — не может давить на стенки сосудов, иметь температуру и другие термодинамические характеристики». И все же к идеальному газу применяют термодинамическое описание. Оправдывают это следующим образом: если между материальными точками идеального газа допустить наличие сколь угодно малой силы притяжения, то система уже будет удовлетворять условию эргодичности, а энергию взаимодействия при этом считают настолько незначительной, что ею пренебрегают. Такое объяснение вряд ли можно считать убедительным хотя бы потому, что оно по отношению к учету энергии допускает количественную нестрогость, в то время как одно из основных достоинств термодинамических равенств состоит именно в точности учета любых энергетических превращений.

Изложенное приводит к заключению, что даже в состояниях вещества на линии идеального газа столкновениями атомов в нем пренебрегать никак нельзя; модель реального газа должна быть обязательно столкновительной, хотя бы потому, что именно столкновения переводят неэргодическую систему множества материальных точек в статистическую эргодическую макросистему атомного вещества на линии идеального газа. А это значит, что при не бесконечных значениях v_d в веществе должна существовать не только кинетическая энергия, связанная непосредственно с равномерным поступательным перемещением атомов в пространстве, но и потенциальная энергия, обусловленная их силовым взаимодействием друг с другом при взаимных столкновениях. Кстати заметим, что спор о мере

«живой силы» был самым тесным образом связан именно с теорией столкновений тел.

Конечно, обсуждаемое положение о том, что между атомами вещества существует энергия отталкивания, ни в коей мере не является новым. В молекулярной физике оно считается классическим, а явление столкновения трактуется следующим образом: находясь первоначально на большом расстоянии друг от друга, атомы сближаются до определенного расстояния, а затем из-за действия сил, препятствующих их движению, вновь удаляются. При этом сила отталкивания отбрасывает соударяющиеся атомы друг от друга так, как если бы они были подобны упругим шарам. Согласно Путилову [23], «сила отталкивания в большей мере, чем какие бы то ни было силы притяжения, является атрибутом (т. е. неотъемлемым свойством) вещества. Можно вообразить существование идеального газа, атомы которого совершенно лишены сил притяжения, но невозможно представить себе вещество, атомы которого не были бы наделены силами отталкивания, проявляющимися хотя бы в момент соударения».

Поскольку проводимый анализ пока ограничен учетом действия лишь тангенциальной силы F_t (2.1.4), потенциальная энергия в макросистеме может возникнуть лишь за счет перехода инерциального движения атомов в их прямолинейное неинерциальное движение. Иначе говоря, F_t отображает сопротивление пространственному смещению атомов при их взаимном приближении и удалении. Силы, направленные против смещения массы, называются диссипативными, а макроскопические системы, в которых они действуют, являются неравновесными. Согласно [23] «во многих случаях механизм диссипации, возвращающий систему в равновесное состояние, можно описать просто с помощью процессов столкновения». Тем самым учет энергии взаимного отталкивания атомов в макроскопической системе прямо приводит к необходимости учитывать и диссипативные процессы, протекающие в ней. Это одна из причин, почему для разработки полевого метода выбрана именно диссипативная система.

Как видно, учет столкновений атомов в принципе ведет к возможности располагать требуемой для дальнейшего анализа потенциальной энергией, а именно, энергией отталкивания атомов. Осталось убедиться только в том, что ее перенос осуществляется в форме тепла. В этом плане пока ограничимся ссылкой хотя бы на [23], где сказано, что «передача энергии при хаотическом соударении молекул, конечно, целиком попадает под понятие тепла». В рассматриваемом приближении квазиравновесных процессов это может быть только тепло диссипации, т. е. тепло за счет неупругих столкновений.

3.2. ЭНЕРГИЯ ОТТАЛКИВАНИЯ И РЕПУЛЬСИВНАЯ ЭНЕРГИЯ

Попытаемся отыскать количественное значение потенциальной энергии, обусловленной неупругими столкновениями атомов, и посмотрим, можно ли ею пренебречь, как это делается в случае разреженного газа. С этой целью обратимся к сделанной априорной записи координаты $KV_{уд}$ (2.2.7), численный множитель в которой, равный трем, принят по аналогии с корреляцией таковых в выражениях для $D_b V$ (1.6.21) и $U_{э,в}$ (1.6.22) и для $B_b V$ (1.6.34) и $U_{м,в}$ (1.6.33). Из механики известно, что такая корреляция коэффициентов в выражениях для потенциальной энергии и ее обобщенной координаты имеет место только для центральных сил, действующих по закону обратных квадратов расстояния [29]. Для электрических и магнитных сил это условие соблюдается. Значит, здесь априорно принято, что и между атомами разреженного газа силовое взаимодействие также происходит по закону обратных квадратов расстояния.

Разумеется, в рамках современных знаний о сложной структуре атома возможность сколь-нибудь удовлетворительного описания их взаимодействия по закону обратных квадратов расстояния представляется весьма сомнительной. Однако, оперируя в рамках выполнения аналогии с классической электродинамикой, не остается ничего иного, как использовать именно эту модель взаимодействия. Другое дело, что в итоге неучет тонкой физической структуры атома и аппроксимация его до уровня материальной точки могут привести к значительным расхождениям с реально наблюдаемыми тепловыми величинами. Но априори последнее не очевидно и ранее нигде не доказано, что дает все основания для того, чтобы опробовать указанную модель взаимодействия применительно к макроскопическим тепловым характеристикам атомного вещества. Справедливость высказанного положения будет доказана вытекающими из него количественными результатами, близкими к действительным.

Заметим также, что в рамках любой внутренне согласованной теории, использующей понятие абсолютной термодинамической температуры, иного выбора закона взаимодействия между атомами и быть не может. В самом деле, левая часть соотношения (2.4.1), определяющего понятие идеально-газовой температуры, численно совпадающей с термодинамической, отображает кинетическую энергию атомов в трехмерном и только в трехмерном пространстве. Следовательно, введение температуры T в любое феноменологически строгое соотношение с неизбежностью ведет к принятию концепции трехмерного евклидова пространства. Иначе говоря, феноменологически строгое описание тепловых

явлений требует, чтобы пространство было евклидовым, а не каким-либо другим.

В свою очередь трехмерность пространства столь же однозначно взаимоувязана с силовым взаимодействием по закону обратных квадратов расстояния, что было доказано еще Кантом [30]: «Трехмерность происходит, по-видимому, оттого, что субстанции в существующем мире действуют друг на друга таким образом, что сила действия обратно пропорциональна квадрату расстояния». Поэтому абсолютная температура, силовое взаимодействие по закону обратных квадратов расстояния и трехмерность пространства составляют единый физический взаимосогласованный комплекс понятий и нарушение хотя бы одного из них в целостной концепции представляется неправомерным. Этот принцип строго выдержан в классической электродинамике; мы следуем ему.

Конечно, в эпоху триумфа теории относительности отстаивать такую точку зрения на пространство трудно. Как сказано Шамбадалем [18], «в наше время уже невозможно защищать трансцендентальный идеализм, составляющий сущность кантовской философии: идея евклидова пространства... была приемлема в эпоху Канта, теперь же она недопустима». Не будем обсуждать, а тем более осуждать столь категорическое неприятие евклидова пространства, в классической механике оно широко используется до сих пор и приводит не только к логически мыслимым положениям, но и к высокоточным количественным результатам, в том числе и при описании тепловых свойств атомных веществ. Поэтому и здесь нет никаких оснований отказываться от его концепции.

В свете сказанного атомный разреженный газ в квазистатическом состоянии при конечном значении его объема можно рассматривать как механическую систему материальных точек, совершающих финитное движение с конечными скоростями. В таком приближении к нему применима теорема о вириале [29], в соответствии с которой средняя кинетическая энергия $\langle U_{\text{мех,пос}} \rangle$ поступательного перемещения материальных точек, совершающих пространственно ограниченное движение под действием сил притяжения, подчиняющихся закону обратных квадратов расстояния равна половине ее средней потенциальной энергии $\langle U_{\text{мех,пр}} \rangle$ взятой с обратным знаком:

$$\langle U_{\text{мех,пос}} \rangle = -1/2 \langle U_{\text{мех,пр}} \rangle. \quad (3.2.1)$$

В (3.2.1) угловые скобки обозначают среднюю для системы величину по очень большому промежутку времени, а потенциальная энергия определена так, что она равна нулю при бесконечном удалении всех частиц друг от друга.

На первый взгляд может показаться, что механическая пространственно ограниченная система материальных точек, являющаяся гамильтоновой, не имеет прямого отношения к статистической макросистеме атомов хотя бы потому, что в первой из них диссипация энергии принципиально отсутствует. Однако из дальнейшего анализа будет видно, что связь между указанными системами имеется и она состоит прежде всего в том, что механическая финитная система есть не что иное, как самопроизвольно достигаемое статистической системой устойчивое равновесное состояние, в котором диссипация энергии заканчивается, а потому и выделение тепла $dQ^{(i)}$ в ней прекращается — статистическая система переходит в механическую (гамильтонову). Положение об уменьшении продуцирования энтропии вплоть до нуля по мере приближения диссипативной системы к устойчивому равновесному состоянию хорошо известно в термодинамике необратимых процессов.

А в соответствии с теоремой о вириале оказывается, что в самом устойчивом равновесном состоянии, сохраняющемся в течение продолжительного периода времени, имеет место лишь единственное подразделение энергии системы на кинетическую и потенциальную, а именно: средняя кинетическая энергия поступательного перемещения материальных точек равна половине ее средней потенциальной энергии притяжения, взятой с обратным знаком.

Поскольку плотность вещества в финитной системе может быть различной, указанное количественное соотношение между энергиями $\langle U_{\text{мех,дос}} \rangle$ и $\langle U_{\text{мех,пр}} \rangle$ должно наблюдаться в различных квазистационарных состояниях на линии атомного идеального газа. Другими словами, устойчивое равновесное состояние финитной системы отличается от ее квазиравновесных промежуточных состояний только тем, что в последних наряду с указанным подразделением двух энергий имеет место еще и диссипация, чего нет в устойчивом равновесном состоянии. Тем самым, процесс эволюции диссипативной системы можно считать квазиравновесным, если в каждом из ее квазистационарных состояний будет соблюдена теорема о вириале. Если же в них она не соблюдается, то процесс становится неравновесным. Как уже неоднократно отмечалось ранее, мы рассматриваем только квазиравновесные процессы в диссипативной системе, что и позволяет провести их сопоставительный анализ с процессами, анализируемыми в равновесной термодинамике.

Внутри диссипативной макросистемы потенциальной энергией, имеющей знак, противоположный знаку энергии притяжения атомов (аттрактивной энергии) $\langle U_{\text{мех,пр}} \rangle$ может быть только энер-

гия их отталкивания (репульсивная энергия) $\langle U_{\text{мех,от}} \rangle$. Следовательно, (3.2.1) можно записать в виде

$$\langle U_{\text{мех,пос}} \rangle = 1/2 \langle U_{\text{мех,от}} \rangle, \quad (3.2.2)$$

из которого обнаруживаем, что в условиях поступательного финитного движения атомов в разреженном газе потенциальная энергия их отталкивания, равная $\langle U_{\text{мех,пр}} \rangle$ и связанная с наличием межатомных неупругих столкновений, при принятом законе силового взаимодействия оказывается в два раза превышающей кинетическую энергию $\langle U_{\text{мех,пос}} \rangle$. Вполне очевидно, что при таком количественном соотношении между $\langle U_{\text{мех,пос}} \rangle$ и $\langle U_{\text{мех,пр}} \rangle$ пренебрежение последней совершенно не обоснованно.

Если исходить из молекулярной модели разреженного газа, то наличие в нем столь значительной репульсивной энергии сначала вызывает серьезные сомнения. Не будем пока касаться этого аспекта, он требует не обсуждения, а доказательства, хотя и находится в полном соответствии с теоремой о вириале. Ограничимся здесь только указанием на то, что численное значение энергии отталкивания, как и любой другой потенциальной энергии, в решающей мере зависит от выбора нуля ее отсчета, в то время как нуль отсчета кинетической энергии во всех соотношениях молекулярной физики принимается единообразно — при $T = 0$.

Тот выбор нуля отсчетов потенциальных энергий, который принят в молекулярно-кинетической теории, по многим причинам не может обеспечить полномасштабную трактовку полевых явлений. Исходя из этого, в излагаемом методе нули отсчетов потенциальных энергий, в том числе и отталкивания атомов, выбраны иными, чем в молекулярно-кинетической теории, и именно это послужило одним из обстоятельств, открывших доступ к полемому описанию тепловых явлений. В полевом методе согласно теореме о вириале энергия отталкивания атомов должна отсчитываться от того же нуля, что и кинетическая, т. е. от $T = 0$.

С целью уточнения терминологии в дальнейшем за энергией отталкивания атомов $W_{\text{от,л}}$, отсчитываемой от нуля в бесконечно разреженном состоянии вещества, оставим ее общепринятый термин — энергия отталкивания. А энергию отталкивания $U_{\text{от,л}}$, введенную здесь и отсчитываемую от нуля абсолютной температуры, будем называть репульсивной [31]. Заметим, что механическим аналогом электрической U_e и магнитной U_m энергий является вовсе не энергия отталкивания $W_{\text{от}}$, а именно репульсивная энергия $U_{\text{от}}$, поскольку только ее нуль отсчета выбран по аналогии с таковыми для U_e и U_m .

Может показаться, что применительно к разреженному, а уж тем более к идеальному газу, использование теоремы о вириале неправомерно. Это не так, ибо один из наиболее строгих с позиций классической механики способов вывода уравнения состояния идеального газа как раз и состоит в привлечении именно теоремы о вириале [32], кстати с применением модели межатомного взаимодействия по закону обратных квадратов расстояния.

Как уже отмечалось выше, положение о существовании энергии межатомного отталкивания не является новым. Здесь заслуживает внимания то, что эта энергия, во-первых, количественно заявлена при нуле отсчета, совпадающим с таковым для кинетической энергии хаотического движения атомов; и, во-вторых, взаимосвязана с характером межатомного взаимодействия по закону обратных квадратов расстояния, т. е. по сути дела с евклидовым трехмерным пространством. Тем самым решаемая задача и в этом аспекте не выходит за рамки принятой аналогии, ибо и по Максвеллу электромагнитное поле существует также не в пространстве Минковского или Римана, а именно в пространстве Евклида. Следовательно, при таком отсчете энергии $U_{от}$ отталкивание как физическое явление приобретает смысл такого же фундаментального взаимодействия, как и гравитационное. Ниже будет показано, что феноменологический строгий учет отталкивания снимает антагонизм между классической механикой и термодинамикой.

В соответствии с теоремой о вириале в суммарную энергию вещества на линии идеального газа кроме тепловой энергии $U_{к,л}$ (2.1.8), т. е. кинетической энергии инерциального движения атомов, должна входить еще и репульсивная энергия $U_{от,л}$, обусловленная их взаимными неупругими столкновениями.

Различие физической природы энергий $U_{к,л}$ и $\langle U_{от,л} \rangle$ можно представить следующим образом. Тепловая энергия $U_{к,л}$ определяется интенсивностью только равномерного движения атомов между их последовательными столкновениями, т. е. когда скорость \vec{v} их пространственного перемещения постоянна, а тем самым тангенциальная сила \vec{F}_τ (2.1.4) равна нулю. Репульсивная же энергия $\langle U_{от,л} \rangle$ возникает при прямолинейном, но неравномерном движении атомов, т. е. когда сила $\vec{F}_\tau \neq 0$. Последнее происходит при торможении атомов в процессе их сближения и при последующем ускорении при их взаимном удалении. Иными словами, тепловая энергия $U_{к,л}$ связана с инерциальным движением атомов, а репульсивная энергия $\langle U_{от,л} \rangle$ — с прямолинейным, но неинерциальным. Более детальное рассмотрение молекулярно-кинетического механизма воз-

никновения репульсивной энергии $\langle U_{от,л} \rangle$ выходит за рамки настоящего исследования. Здесь достаточно только знать, что она может проявиться единственно лишь через неупругие столкновения атомов между собой.

Назовем такое гипотетическое состояние макросистемы идеальным тепло-репульсивным. Для дальнейшего анализа введем совокупную энергию $U_{л}^{(2)}$ идеального тепло-репульсивного вещества:

$$U_{л}^{(2)} = U_{к,л} + \langle U_{от,л} \rangle, \quad (3.2.3)$$

где верхний индекс (2) указывает, что в энергии $U_{л}^{(2)}$ учитываются лишь две составляющие внутренней энергии, а нижний индекс «л» вновь подчеркивает, что в пределах используемого здесь приближения сплошной среды соответствующая величина относится не только к разреженному газу ($\rho \rightarrow 0$), но и к веществу во всех его состояниях на линии идеального газа. Согласно (3.2.1) и (3.2.2)

$$\langle U_{от,л} \rangle = - \langle U_{пр,л} \rangle \quad (3.2.4)$$

или

$$\langle U_{от,л} \rangle = 2U_{к,л}, \quad (3.2.5)$$

где $\langle U_{пр,л} \rangle$ — энергия притяжения атомов друг к другу, создающая финитность их движения.

Итак, количественно репульсивная энергия $U_{от,л}$ атомного вещества на линии идеального газа определена; в соответствии с изложенным, в каждом квазиравновесном состоянии она вдвое больше тепловой энергии, т. е.

$$U_{от,л} = 2U_{к,л} \quad (3.2.6)$$

или согласно (2.1.8)

$$U_{от,л} = 3RmT. \quad (3.2.7)$$

Не следует удивляться, что репульсивная энергия атомов $U_{от,л}$ оказалась сравнимой по порядку с их тепловой энергией. Сопоставимость численных значений кинетической и потенциальной энергий материальных точек, взаимодействующих по закону обратных квадратов от расстояния, вытекающая из общего вида теоремы о вириале, известна давно.

Из механики столь же хорошо известно, что для полного описания прямых соударений упругих шаров требуется привлечь два закона сохранения — энергии и импульса. Значит, если предположение о необходимости учета энергии отталкивания при соударениях атомов верно, то изложенные соображе-

ния должны приводить к соблюдению и термодинамических закономерностей, на что и опирается весь последующий анализ.

Репульсивная энергия, как и тепловая, связана только с прямолинейным движением атомов, что приводит ее в полное соответствие с исходными представлениями метода, поскольку в основу его аналитического аппарата положено уравнение (2.1.8), отображающее энергию лишь пространственного перемещения атомов. В частности, если последняя станет равной нулю, что отвечает условию $T=0$, то, как видно из (3.2.7), исчезнет и репульсивная энергия. Это как раз то, о чем говорилось ранее: нули отсчетов тепловой энергии и потенциальной репульсивной энергии в разреженном газе совпадают и относятся к состоянию вещества при $T=0$.

Поскольку физическая природа возникновения репульсивной энергии связана с той же самой силой F_r (2.1.4), что и в случае с тепловой энергией $U_{к,л}$, то она, естественно, может быть представлена через ту же обобщенную силу θ :

$$U_{от,л} = 3R_{\mu}V_{л}\theta^2. \quad (3.2.8)$$

Совпадение аналитических структур для кинетической $U_{к,л}$ и потенциальной $U_{от,л}$ энергий в рамках привлеченной аналогии вполне объяснимо. Действительно, по Максвеллу энергия электрического поля — потенциальная, а магнитного — кинетическая [33]. Высказывается и противоположное мнение. В частности, выше было принято, что электрическая энергия вакуума $U_{э,в}$ имеет характер кинетической энергии. Однако отмеченное различие не имеет особого значения; важно, что именно кинетическая и потенциальная энергии в электродинамике имеют структурно сходные формы аналитического представления. Это же положение проявилось и в анализируемом случае.

С использованием θ (2.2.6) получаем следующее выражение для репульсивной энергии:

$$U_{от,л} = 3R_{\mu}V_{л} [(T/v_{\mu,лд})^{1/2}]^2, \quad (3.2.9)$$

а в представлении через давление p :

$$U_{от,л} = 3pV_{л}. \quad (3.2.10)$$

Принятие θ за обобщенную силу репульсивной энергии сразу же позволяет найти и ее обобщенную координату $K_{от}V_{л}$, естественно, с точностью до все того же, ранее упомянутого, постоянного множителя. Действительно, в рамках предположенной аналогии $U_{от,л}$ можно представить в виде

$$U_{от,л} = \theta K_{от}V_{л}/2, \quad (3.2.11)$$

откуда следуют три формулы для $K_{от} V_{л}$:

$$K_{от} V_{л} = 6R_{\mu} V_{л} \theta, \quad (3.2.12)$$

$$K_{от} V_{л} = 6R_{\mu} V_{л} (T/v_{\mu,ид})^{1/2}, \quad (3.2.13)$$

$$K_{от} V_{л} = 6R_{\mu}^{1/2} p^{1/2} V_{л}. \quad (3.2.14)$$

Исходя из (2.1.8), (3.2.3) и (3.2.7), обнаруживаем, что суммарная энергия $U_{л}^{(2)}$ идеальной тепло-репульсивной системы составляет величину

$$U_{л}^{(2)} = 9RmT/2 \quad (3.2.15)$$

или в представлении через тепловую напряженность θ :

$$U_{л}^{(2)} = 9R_{\mu} V_{л} \theta^2 / 2, \quad (3.2.16)$$

или через давление p :

$$U_{л}^{(2)} = 9pV_{л}/2, \quad (3.2.17)$$

т. е. втрое превышающую тепловую энергию $U_{к,л}$.

Однако $U_{л}^{(2)}$ нельзя назвать внутренней энергией вещества на линии идеального газа, так как она не учитывает как минимум еще одной энергетической составляющей — притяжения, о чем подробно сказано ниже. Но ее можно рассматривать как внутреннюю энергию абстрактной идеальной тепло-репульсивной системы или гипотетического идеально-диссипативного вещества. Иначе говоря, если $U_{ид}$ считать внутренней энергией бесстолкновительного идеального газа, то $U_{л}^{(2)}$ можно рассматривать как внутреннюю энергию идеального газа с учетом взаимных неупругих столкновений его материальных точек.

В рамках принятых допущений различие физической природы энергий $U_{к,л}$ и $U_{от,л}$ проявляется лишь через численное отличие множителей в выражениях координат $K_{к} V_{л}$ и $K_{от} V_{л}$. Может показаться, что это отличие совершенно не существенно с позиций феноменологических представлений и поэтому нет смысла подразделять $U_{к,л}$ и $U_{от,л}$ на две отдельные составляющие совокупной энергии $U_{л}^{(2)}$. Ниже будет показано, что их подобная ивевелировка в аналитическом аппарате излагаемого полевого метода совершенно недопустима и прежде всего из-за различия именно их физической природы.

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ТОЖДЕСТВО ДЛЯ ИДЕАЛЬНОЙ ТЕПЛО-РЕПУЛЬСИВНОЙ МАКРОСИСТЕМЫ

4.1. ПОЛЕВАЯ ФОРМА ЗАКОНА СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Для доказательства справедливости количественного определения репульсивной энергии $U_{от,л}$ атомного вещества на линии идеального газа воспользуемся законом сохранения энергии и положениями первого начала термодинамики. В частности, покажем, что численный множитель, равный трем в выражении для $U_{от,л}$ (3.2.7), или, что то же самое, равный шести в выражениях (3.2.12)–(3.2.14) для координаты $K_{от}V_{л}$, является единственно верным.

С позиций кинетических представлений идеальную тепло-репульсивную систему финитно движущихся атомов не обязательно считать изолированной от внешней среды. Вполне допустимо, как это делается в термодинамике, каждую ее часть рассматривать в качестве выделенной самостоятельной макроскопической подсистемы, которая может взаимодействовать с ее окружением, т. е. с внешней средой. Значит, к идеальной тепло-репульсивной системе применимы те же самые приемы анализа энергетических преобразований, которые используются в феноменологической термодинамике равновесных процессов. Это открывает возможность, не нарушая закона сохранения энергии, так видоизменить термодинамическое тождество, чтобы оно феноменологически строго отображало изменение энергии идеальной тепло-репульсивной системы как за счет ее теплообмена с внешней средой, так и за счет тепловыделения внутри самой системы в процессе диссипации.

Известно, что объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики

$$dU = T dS - p dV, \quad (4.1.1)$$

предложенное Клаузиусом, отображает не только закон сохранения энергии, но и ее преобразования из одной формы в другую в равновесных процессах однородной изотропной среды. В частности, если равновесный процесс в термодинамической системе происходил бы вдоль линии идеального газа, то согласно (4.1.1) изменение $dU_{л}$ — его внутренней энергии отображалось бы формулой

$$dU_{л} = T dS_{л} - p dV_{л}, \quad (4.1.2)$$

где вычитаемое трактуется как работа расширения, совершаемая системой.

Имея в виду изложенный смысл уравнения (4.1.2) и его аналитическую форму, а также в соответствии с принятыми физическими представлениями для идеальной тепло-репульсивной системы в приближении протекающих в ней квазистатических диссипативных процессов представляется возможным предложить следующее дифференциальное уравнение, взаимоувязывающее изменение суммарной энергии $U_d^{(2)}$ (3.2.17) с изменением ее полевых параметров:

$$dU_d^{(2)} = d(\theta K_k V_d / 2) + \theta d(K_{от} V_d) - 3pdV_d. \quad (4.1.3)$$

Прежде чем приступить к всестороннему количественному анализу уравнения (4.1.3), поясним его аналитическую структуру. Тройное увеличение вычитаемого в его правой части по сравнению с вычитаемым в (4.1.2) вызвано тем, что суммарная энергия идеальной тепло-репульсивной системы $U_d^{(2)}$ (3.2.15) в три раза больше тепловой энергии $U_{к,л}$ (2.6.1). В самом деле, как $U_d^{(2)}$, так и V_d — величины экстенсивные, поскольку относятся к макросистеме в целом и, следовательно, количественное увеличение одной из них при необходимости сохранения равенства сторон уравнения (4.1.3) требует такого же количественного увеличения другой стороны, что и сделано в (4.1.3).

Слагаемое

$$d(\theta K_k V_d / 2) = dU_{к,л} \quad (4.1.4)$$

выделяет ту часть $dU_d^{(2)}$, которая, как отмечалось выше, содержит в себе изменение лишь кинетической энергии инерциального движения атомов. По исходному определению это есть тепловая энергия, а значит, какого-либо дальнейшего ее преобразования в энергию еще более «низкого сорта» при диссипации уже быть не может. Просто, в каждом квазиравновесном состоянии системы она имеет определенное значение и его изменение в процессе фиксируется этим слагаемым, зависящим лишь от температуры. Из (4.1.4) видно, что изменение тепловой энергии происходит не без силового эффекта, а обязательно под его воздействием. Действительно, изменение $U_{к,л}$ в закрытой системе возможно только за счет изменения во времени скорости \vec{v} каждого ее атома, а значит, и импульса каждого атома. Конечно, при этом не происходит изменения суммарного импульса всей совокупности атомов как единого целого, поскольку в любом состоянии изотропной системы он остается равным нулю. Но на уровне движений отдельных атомов силовой эффект несомненно присутствует и именно он опреде-

ляет количественное изменение $U_{к,л}$ в отсутствие макроскопического силового эффекта.

И, наконец, произведение $\theta d(K_{от}V_l)$ отображает ту долю изменения суммарной энергии $U_d^{(2)}$, которая преобразуется (диссипирует) в теплоту за счет неупругих соударений атомов. При записи в форме $\theta d(K_{от}V_l)$ использована, как и у Клаузиуса, предполагаемая аналогия в аналитическом представлении тепла и работы, но с одним принципиальным отличием в пользу формы $\theta d(K_{от}V_l)$: если выражение $T dS$ отнесено ко всем предполагаемым причинам возникновения тепла, то произведение $\theta d(K_{от}V_l)$ отображает возникновение тепла лишь за счет одной причины — неупругих столкновений атомов. Иначе говоря, если тепло TdS связано со всеми составляющими внутренней энергии U , то тепло $\theta d(K_{от}V_l)$ — лишь с одной из них, а именно, с репульсивной. Тем самым, в этом аспекте аналогия между выражениями $\theta d(K_{от}V_l)$ и $X_i dY_i$ выдержана совершенно строго, чего нет между TdS и $X_i dY_i$. А это обстоятельство, как будет видно из дальнейшего, оказывается весьма существенным.

Понятно, что изложенное наряду с нетождественностью тепловой напряженности θ и температуры T должно привести к смысловому различию между координатой $K_{от}V_l$ и энтропией S .

4.2. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ТОЖДЕСТВО И ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Теперь убедимся в количественной справедливости равенства (4.1.3). Это можно сделать на основе следующего: при физически правильном определении θ , $K_{к}V_l$ и $K_{от}V_l$ как взаимно сопряженных параметров равенство (4.1.3) должно представлять собой тождество. То, что это так и есть в действительности, можно доказать, если в (4.1.3) подставить, например, θ (2.3.3), а также $U_d^{(2)}$ (3.2.17), $K_{от}V_l$ (3.2.14) и $K_{к}V_l$ (2.6.3). В результате подстановок обнаруживаем, что равенство (4.1.3) выполняется в любых виртуальных изопроцессах и при любых значениях p и V_l , т. е. действительно представляет собой тождество.

Для подтверждения сказанного сопоставим его левую и правую части в трех виртуальных изопроцессах: изохорном, изобарном и изотермическом.

В процессе $V_l = \text{const}$ левая часть (4.1.3) равна $\frac{1}{2}V_l \delta p$. Правая часть:

$$\begin{aligned} & \delta \left(\frac{3}{2} p V_l \right) + (p^{1/2} / R_{\mu}^{1/2}) \delta (6 R_{\mu}^{1/2} p^{1/2} V_l) - 3 p \delta V_l = \\ & - \frac{3}{2} V_l \delta p + p^{1/2} \frac{1}{2} V_l (\delta p / p^{1/2}) = \frac{1}{2} V_l \delta p, \end{aligned}$$

т. е. равна той же величине, что и левая.

В процессе $p = \text{const}$ левая часть (4.1.3) равна $9/2 p \delta V_{\mu}$. Правая часть:

$$\delta \left(\frac{3}{2} p V_{\mu} \right) + (p^{1/2} / R_{\mu}^{1/2}) \delta (6 R_{\mu}^{1/2} p^{1/2} V_{\mu}) - 3 p \delta V_{\mu} - \\ - \frac{3}{2} p V_{\mu} + p^{1/2} 6 p^{1/2} \delta V_{\mu} - 3 p \delta V_{\mu} - \frac{3}{2} p V_{\mu} + 3 p \delta V_{\mu} - \frac{9}{2} p \delta V_{\mu},$$

т. е. совпадает с левой.

В процессе $T = \text{const}$ левая часть (4.1.3) равна нулю. Правая часть:

$$\delta \left(\frac{3}{2} p V_{\mu} \right) + (p^{1/2} / R_{\mu}^{1/2}) \delta (6 R_{\mu}^{1/2} p^{1/2} V_{\mu}) + p^{1/2} \frac{6}{2} V_{\mu} \frac{\delta p}{p^{1/2}} - 3 p \delta V_{\mu} - \\ - 0 + p^{1/2} 6 p^{1/2} \delta V_{\mu} + p^{1/2} \frac{6}{2} V_{\mu} \frac{\delta p}{p^{1/2}} - 3 p \delta V_{\mu} - 6 p \delta V_{\mu} + 3 V_{\mu} \delta p - 3 p \delta V_{\mu} - \\ - 3 p \delta V_{\mu} + 3 V_{\mu} \delta p - 3 \delta (p V_{\mu}) = 0,$$

равна левой.

В приведенных выше соотношениях оператор дифференцирования d заменен на оператор вариации δ для того, чтобы аналитически отобразить то обстоятельство, что равенства относятся не к действительным процессам, а лишь к виртуальным (мыслимым).

Как видим, проведенные расчеты подтверждают, что (4.1.3) есть тождество. Заметим, что оно соблюдается лишь при численном значении коэффициента в (3.2.12) равном шести. Это доказывает, что подразделение $U_{\mu}^{(2)}$ (3.2.15) на тепловую $U_{\kappa,\mu}$ (2.6.6) и репульсивную $U_{\text{от},\mu}$ (3.2.7) энергии является единственно возможным.

Из выражения (4.1.3) видно, что кинетическая и потенциальная составляющие $dU_{\mu}^{(2)}$ отображены в его правой части в существенно разных формах записи. Это свидетельствует о том, что тепловую $U_{\kappa,\mu}$ и репульсивную $U_{\text{от},\mu}$ энергии нельзя отождествлять друг с другом по физической природе, хотя в рамках рассматриваемого приближения они имеют одно и то же выражение обобщенной силы θ и лишь вдвое разнящиеся значения обобщенных координат.

Введя в левую часть равенства (4.1.3) вместо $U_{\mu}^{(2)}$ раздельно $U_{\kappa,\mu}$ и $U_{\text{от},\mu}$, получим:

$$d \left[(\theta K_{\kappa} V_{\mu} / 2) + (\theta K_{\text{от}} V_{\mu} / 2) \right] = d (\theta K_{\kappa} V_{\mu} / 2) + \theta d (K_{\text{от}} V_{\mu}) - 3 p d V_{\mu}. \quad (4.2.1)$$

Форма записи дифференциала тепловой энергии в обеих частях (4.2.1) одинакова. Это особенно наглядно подтверждает, что в теплоту переходит только часть $U_{\mu}^{(2)}$, а именно, репульсивная энергия $U_{\text{от},\mu}$:

$$U_{\text{от},\mu} = U_{\mu}^{(2)} - (\theta K_{\kappa} V_{\mu} / 2). \quad (4.2.2)$$

В обсуждаемом аспекте $U_{от,л}$ в некоторой мере сходна со свободной энергией $F_{ид}$ в термодинамике:

$$F_{ид} = U_{ид} - TS_{ид}, \quad (4.2.3)$$

в то время как $U_{к,л}$ сходна со связанной энергией $TS_{ид}$.

С этой точки зрения термомеханическое тождество (4.1.3) удобно представить в виде

$$d[U_{л}^{(2)} - (\theta K_{к} V_{л}/2)] - \theta d(K_{от} V_{л}) - 3pdV_{л}, \quad (4.2.4)$$

которое с учетом (4.2.2) упрощается до вида

$$d(\theta K_{от} V_{л}/2) - \theta d(K_{от} V_{л}) - 3pdV_{л} \quad (4.2.5)$$

или

$$dU_{от,л} - \theta d(K_{от} V_{л}) - 3pdV_{л}. \quad (4.2.6)$$

В левых частях (4.2.4)–(4.2.6) под знаком дифференциала находится лишь потенциальная энергия $U_{от,л}$. Из термодинамики известно, что свободная энергия $F_{ид}$ также является потенциальной. Однако совпадение этого признака не дает еще оснований считать репульсивную энергию $U_{от,л}$ полным аналогом свободной энергии. В самом деле, собственными параметрами $F_{ид}$ как характеристической функции являются интенсивная величина – температура T и экстенсивная величина – объем V . В то же время из (4.2.6) видно, что обоими свободными параметрами репульсивной энергии $U_{от,л}$ являются экстенсивные величины – $K_{от} V_{л}$ и $V_{л}$. В термодинамике есть лишь одна характеристическая функция, для которой оба собственных параметра экстенсивны – это внутренняя энергия U . Если исходить из совпадений этого признака, то $U_{от,л}$ следует рассматривать не как свободную энергию, а как часть внутренней энергии диссипативной системы, что и подтверждается всем предыдущим и последующим анализами.

Соотношения (4.2.4)–(4.2.6) не содержат в себе тепловой энергии $U_{к,л}$, т. е. в отличие от (4.1.3) они записаны применительно лишь к процессу преобразования энергии при диссипации системы и не учитывают ее теплообмена с внешней средой. Значит, вычитаемое $-3pdV_{л}$ в них отображает изменение объема диссипативной системы только за счет процессов, протекающих в ней самой. Но это же вычитаемое фигурирует и в общей форме тождества (4.1.3). Следовательно, обмен эволюционирующей системы с окружающей средой тепловой энергией происходит изохорно, т. е. без изменения объема как системы в целом, так и ее отдельных макроскопических подсистем. Этот вывод находится в полном соответствии с общепринятым термодинамическим положением о теплообмене.

Из (4.2.6) обнаруживается, что в отличие от репульсивной энергии $U_{от,л}$ составляющая $\theta d(K_{от} V_{л})$ существует лишь в процессе превращения одной формы энергии в другую. Действительно, из (4.2.5) видно, что в любом квазистационарном состоянии с фиксированными значениями давления p и объема $V_{л}$ репульсивная энергия $U_{от,л}$, определяемая выражением под знаком дифференциала в его левой части, отлична от нуля, т. е. она существует; в то же время тепло, определяемое слагаемым правой части (4.2.5), равно нулю, т. е. его нет. Отмеченное находится в полном соответствии с известным термодинамическим положением, что тепло является функцией процесса, а не функцией состояния.

Отсюда же видно, что диссипация возникает лишь в модели столкновительного идеального вещества; в отсутствие столкновений диссипации нет. Кроме того, тепло диссипации определяется именно тепловой напряженностью θ , а не температурой T . Это и понятно, ибо, как уже отмечалось, идеально-газовая температура T характеризует инерциальное движение атомов, в то время как θ — неинерциальное, когда, собственно, и возникает диссипативный эффект.

Запишем (4.2.4)–(4.2.6) еще в одной форме:

$$d(3pV_{л}) = (p^{1/2}/R_{\mu}^{1/2}) d(6R_{\mu}^{1/2}p^{1/2}V_{л}) - 3pdV_{л}, \quad (4.2.7)$$

и обратим внимание на следующий аспект, связанный с толкованием тепла как одной из двух форм преобразования энергии. При наличии обобщенной координаты $K_{от} V_{л}$, определяемой только термическими параметрами состояния вещества, может показаться, что тепло потеряло специфику особой формы движения материи и обрело черты, свойственные другой форме преобразования энергии — механической работе. Однако это не так. Для возникновения тепла первостепенно важно, чтобы система была дискретной, ибо тепло генерируется лишь при соударениях дискретных частиц. Что же касается его количества, то оно определяется не только механическими законами движения частиц, но и характером их столкновений. В этом прежде всего и проявляется специфика тепла по отношению к работе.

Напомним, что в период становления термодинамика как научная дисциплина имела два изначальных названия: «Динамическая теория теплоты» по Томсону и «Механическая теория теплоты» по Клаузиусу. Как видим, в обоих этих названиях основоположников термодинамики подчеркивалась теснейшая связь тепловых явлений с механическими. Она, естественно, проявляется и в излагаемом методе, поскольку представления механики сразу же заложены в его основу, в частности, путем использования понятия идеально-газовой температуры (2.1.1).

Тем самым, по существу метод феноменологической термомеханики также представляет собой способ механической интерпретации тепловых явлений, что только и может снять антагонизм между механикой и термодинамикой. И если антагонизм существует до сих пор, то это можно объяснить лишь одним — недостаточно полной механической интерпретацией тепловых эффектов.

В связи с этим в феноменологической термомеханике придется различать три казалось бы близких термина: тепловая энергия, теплота и тепло. Тепловая энергия уже определена. Под теплотой понимается изменение тепловой энергии при релаксации, т. е. при теплообмене макросистемы с окружающей средой или при теплообмене между ее отдельными частями. Под теплом следует понимать тепловой эффект, возникающий при диссипации и ведущий к изменению тепловой энергии во времени.

4.3. ЭНТРОПИЯ ИДЕАЛЬНОЙ ТЕПЛО-РЕПУЛЬСИВНОЙ СИСТЕМЫ

Из сопоставления соотношений (4.1.2) и (4.1.3) следует, что сумма $d(\theta K_K V_d/2) + \theta d(K_{от} V_d)$ в три раза превышает тепло TdS_d , поскольку S_d , как и U_d , экстенсивная величина. Следовательно, должно соблюдаться равенство

$$d(\theta K_K V_d/2) + \theta d(K_{от} V_d) = 3TdS_d^{(2)}, \quad (4.3.1)$$

где за $S_d^{(2)}$ условимся сохранить термин «энтропия», имея в виду при этом только ту ее составляющую, которая обусловлена двумя учитываемыми энергиями. Другими словами, при $S_d^{(2)}$ следует понимать энтропию идеальной тепло-репульсивной системы.

Убедимся, что вариации энтропии $S_d^{(2)}$ численно совпадают с дифференциалами энтропии $dS_{ид}$ Клаузиуса. Для этого подставим в (4.3.1) значения θ (2.3.3), $K_K V_d$ (2.6.3) и $K_{от} V_d$ (3.2.14). В результате получаем:

$$\delta_V S_d^{(2)} = -3/2 (V_d/T) \delta p = -3/2 Rm \delta \ln p, \quad (4.3.2)$$

$$\delta_p S_d^{(2)} = -5/2 (p/T) \delta V_d = -5/2 Rm \delta \ln V_d, \quad (4.3.3)$$

$$\delta_T S_d^{(2)} = Rm \delta \ln V_d = -Rm \delta \ln p. \quad (4.3.4)$$

В термодинамике атомного идеального газа, внутренняя энергия которого определяется выражением (2.3.1),

$$d_{V_{ид}} S_{ид} = -3/2 (V_{ид}/T) dp = -3/2 Rmd \ln p, \quad (4.3.5)$$

$$d_p S_{ид} = -5/2 (p/T) dV_{ид} = -5/2 Rmd \ln V_{ид}, \quad (4.3.6)$$

$$d_T S_{ид} = Rmd \ln V_{ид} = -Rmd \ln p. \quad (4.3.7)$$

Из сравнения (4.3.2)–(4.3.4) соответственно с (4.3.5)–(4.3.7) находим, что при численно совпадающих параметрах состояния

$$\delta_{V_{\text{л}}} S_{\text{л}}^{(2)} = d_{V_{\text{ид}}} S_{\text{ид}}, \quad (4.3.8) \quad \delta_{p} S_{\text{л}}^{(2)} = d_p S_{\text{ид}}, \quad (4.3.9)$$

$$\delta_T S_{\text{л}}^{(2)} = d_T S_{\text{ид}}. \quad (4.3.10)$$

Как видим, равенство сопоставляемых виртуальных изменений и дифференциалов действительно имеет место. Значит, $S_{\text{л}}^{(2)}$ может отличаться от энтропии Клаузиуса $S_{\text{ид}}$ лишь на аддитивную постоянную величину.

Однако в трактовке уравнений (4.3.2)–(4.3.4), с одной стороны, и (4.3.5)–(4.3.7) – с другой, имеется существенное различие. В термодинамике идеального газа полагают, что изменение энтропии $dS_{\text{ид}}$ может происходить только в результате взаимодействия системы с окружающей средой. Следовательно, $dS_{\text{ид}}$ есть перенос энтропии $dS_{\text{ид}}^{(e)}$, взаимосвязанный с переносом тепла $d\theta^{(e)}$ и работой $pdV_{\text{ид}}$ внешних сил. В случае же уравнений (4.3.2)–(4.3.4) точно такое же виртуальное изменение энтропии $S_{\text{л}}^{(2)}$ обусловлено только диссипативными процессами. При этом во внимание принимается как изменение тепловой энергии макросистемы, отображаемое первым слагаемым в левой части (4.3.1), так и генерация тепла в ней при диссипации, что отображено вторым слагаемым в левой части (4.3.1). Отсюда следуют два вывода. Во-первых, подтверждается высказанное в разд. 4.1 положение о том, что при анализе последовательности квазистатических состояний макроскопической системы безразлично, произошло изменение ее состояния за счет теплообмена с окружающей средой или за счет протекания диссипации внутри самой системы. Во-вторых, количественно доказана правильность аналитической формы для тепла, возникающего в процессе диссипации.

Так как обобщенная координата $K_{\text{от}} V_{\text{л}}$ (3.2.14) зависит от двух свободных параметров (p и $V_{\text{л}}$), то в принципе возможен такой процесс, в котором значения давления и объема по отдельности могут изменяться, но левая часть дифференциального соотношения (4.3.1) при этом будет оставаться равной нулю [$S_{\text{л}}^{(2)} = \text{const}$]. Такой процесс должен соответствовать изоэнтропному процессу ($S_{\text{ид}} = \text{const}$). В термодинамике для него, как известно, соблюдается следующая взаимосвязь между p и $V_{\text{ид}}$:

$$pV_{\text{ид}}^n = \text{const} \quad (4.3.11)$$

или

$$dp/dV_{\text{ид}} = -np/V_{\text{ид}}, \quad (4.3.12)$$

где n – показатель адиабаты.

Для атомного идеального газа

$$n = 5/3. \quad (4.3.13)$$

Покажем, что зависимости (4.3.11)–(4.3.13) следуют также и из (4.3.1). Для этого достаточно правую часть равенства (4.3.1) приравнять нулю, а в его левую часть подставить θ (2.3.3), $K_K V_d$ (2.6.3) и $K_{от} V_d$ (3.2.14). В итоге приходим к соотношению

$$\delta p / \delta V_d = -5/3 (p/V_d), \quad (4.3.14)$$

которое совпадает с (4.3.12) при n (4.3.13), а тем самым является еще одним подтверждением феноменологической строгости равенства (4.3.1). При этом энтропия $S_d^{(2)}$ есть чисто тепловая характеристика, так как согласно (4.3.1) она определяется лишь тепловыми слагаемыми и не содержит в себе никаких слагаемых нетепловой природы.

В свете полученных результатов напомним, что обоснование энтропии как тепловой координаты Клаузиус начинал с анализа идеального цикла Карно, а точнее, с изотермического процесса в идеальном газе. В этом случае первое слагаемое в (4.3.1) равно нулю и форма TdS становится структурно сходной с формой $\theta d(K_{от} V_d)$. Но в других процессах первое слагаемое не равно нулю и выражение для $TdS_d^{(2)}$ в них остается двучленным.

Следует заметить, что на такую же особенность для dS в свое время указывал Ван Лаар [34], который считал, что в отличие от равенства Клаузиуса (1.3.1) закон изменения энтропии имеет вид:

$$dS = (dQ/T) + \Delta, \quad (4.3.15)$$

где Δ – некоторая всегда положительная величина.

Путилов [23] назвал введение Δ в (4.3.15) «крупным недо-разумением», однако отметил, что оно не помешало Ван Лаару получить правильные следствия. По мнению Путилова соотношение (4.3.15) представляет собой несовершенную запись молчаливо постулированного принципа максимальной работы $dA_{\text{макс}}$, причем «величина $T\Delta$ есть не что иное, как разность $(dA_{\text{макс}} - dA_{\text{факт}})$ », где $A_{\text{факт}}$ – фактическая работа. И далее Путилов упрекает Ван Лаара в том, что он «затруднения, связанные с необходимостью учитывать неравновесность промежуточных состояний системы, игнорирует и пользуется исходными уравнениями, содержащими параметры T и p так, как если бы в отношении этих параметров система постоянно должна была оставаться однородной». Только что полученные результаты показывают, что упрек в адрес Ван Лаара несправедлив. В са-

мом деле, рассматриваемая здесь диссипативная макросистема как раз отвечает обговоренным Ван Лааром условиям, поскольку было принято, что протекающие в системе процессы являются квазистатическими. Последнее одновременно предполагает, что взаимодействие между атомами осуществляется мгновенно, т. е. как бы в результате сил неограниченного действия. Точно такое же условие обговаривается, в частности, и при введении электромагнитных слагаемых в тождество (1.2.3), что подробно обсуждалось при его анализе.

Тем самым совпадение вида формул (4.3.1) и (4.3.15), полученных в результате совершенно различных физических подходов, свидетельствует об их обоснованности. Другое дело, насколько в каждом реальном квазистационарном состоянии система однородна, в том числе и в отношении давления p и температуры T . Конечно, формулы (4.3.15) и (4.3.1) этого не отображают. Но ведь и все соотношения феноменологической термодинамики равновесных процессов неоднородность реальной макросистемы также не отображают. Собственно, иного подхода в равновесной термодинамике и быть не может. Как отмечено в [35], «макроскопическую теорию необратимых процессов можно строить, либо отказавшись вообще от понятия энтропии, либо распространив это понятие на состояния, произвольно далекие от равновесия. Трудность второго пути возникает прежде всего из того, что такие величины, как температура, не определены в сильно неравновесных системах». Значит, и в этом плане критику формулы (4.3.15) нельзя признать конструктивной.

Следует заметить, что двучленные формы соотношений (4.3.1) и (4.3.15) в принципе не противоречат и взглядам Клаузиуса. Дело в том, что сначала Клаузиус записал первый закон термодинамики в форме трех слагаемых в правой части. В терминах и обозначениях Клаузиуса оно выглядело так [19]:

$$dQ = dH + dJ + dW, \quad (4.3.16)$$

где dQ — приращение тепла, добавляемого к телу; dH — изменение теплоты в теле; dJ , dW — внутренняя и внешняя работа.

Внутреннюю работу Клаузиус трактовал как приращение эргала (так он называл потенциальную энергию), являющееся полным дифференциалом, так же, как и приращение dH . Он писал [19]: «внутренние силы обладают эргалом, который является величиной, вполне определенной при данном состоянии тела, причем нам совсем не нужно знать, каким именно путем тело в это состояние пришло».

Убедившись, что он не располагает законом взаимодействия внутренних сил, а тем самым и выражением для внутренней,

работы, Клаузиус объединил слагаемые dH и dJ обозначив их сумму $dH + dJ$ через dU , в результате чего и ввел ныне ставшую классической формулу первого начала термодинамики:

$$dQ = dU + dW. \quad (4.3.17)$$

Из приведенного следует, что Клаузиус пришел к двучленному выражению правой части (4.3.17) вынужденно и только потому, что не располагал законом силового взаимодействия между частицами вещества. Если бы этот закон был ему известен, то в правой стороне (4.3.16) оставалось бы три слагаемых, два из которых в сумме определяли бы произведение TdS .

В излагаемом методе закон силового взаимодействия между атомами считается известным (обратно пропорциональным квадрату расстояния) и введен в аналитические соотношения, а поэтому нет нужды объединять тепловую и репульсивную энергии в единое слагаемое, вследствие чего $TdS_A^{(2)}$ и определяется не одним, а двумя слагаемыми.

4.4. ПОЛЕВЫЕ ПЕРЕКРЕСТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Независимость изменения энтропии от характера теплового воздействия на систему (генерации или переноса тепла) позволяет выявить еще одну грань различия между S и координатой $K_{от} V_A$, проявляющуюся в частных производных. Рассмотрим ее. До сих пор в качестве исходного использовалось тождество (4.1.3), в котором все слагаемые втрое больше соответственных им в (4.1.2). Избавимся временно от этого различия между (4.1.3) и (4.1.2), для чего экстенсивные величины в тождестве (4.1.3) уменьшим в три раза, введя, в частности, уменьшенные во столько же раз условные тепловую

$$U'_{к,л} = U_{к,л}/3 = pV_A/2 \quad (4.4.1)$$

и репульсивную

$$U'_{от,л} = U_{от,л}/3 = pV_A \quad (4.4.2)$$

энергии, которые, конечно, не являются реальными, но полезны для последующего анализа.

С их использованием аналог формулы (4.1.2) получает вид:

$$dU'_A^{(2)} = d(\theta K'_к V_A/2) + \theta d(K'_{от} V_A) - p dV_A, \quad (4.4.3)$$

где вместо $U_A^{(2)}$ (3.2.16), $K_{от} V_A$ (3.2.14) и $K_к V_A$ (2.6.3) соответственно фигурируют

$$U'_A^{(2)} = 3R_\mu V_A \theta^2/2, \quad (4.4.4) \quad K'_{от} V_A = 2R_\mu V_A \theta, \quad (4.4.5)$$

$$K'_к V_A = R_\mu V_A \theta. \quad (4.4.6)$$

Особенностью равенства (4.4.3) является то, что его левая часть и вычитаемое правой части численно равны таковым в (4.1.1) для идеального газа, что и используется далее.

Упростим выражение (4.4.3), для чего отнимем из его обеих частей дифференциал слагаемого

$$U'_{к,л} - \theta K'_{к} V_{л}/2. \quad (4.4.7)$$

Получаем

$$d(\theta K'_{от} V_{л}/2) - \theta d(K'_{от} V_{л}) - p dV_{л}, \quad (4.4.8)$$

где

$$\theta K'_{от} V_{л}/2 = U'_{от,л}. \quad (4.4.9)$$

Сходство аналитических форм (4.1.2) и (4.4.8), а также одинаковость в них вычитаемого должны привести к сходству аналитических форм перекрестных дифференциальных уравнений, получаемых из них, чего не следует из тождества (4.2.5). Убедимся в сказанном на одном из примеров.

Записав (4.4.8) в виде

$$dU'_{от,л} - \theta d(K'_{от} V_{л}) - p dV_{л}, \quad (4.4.10)$$

обнаруживаем, что собственными свободными параметрами условной репульсивной энергии $U'_{от,л}$ являются условная координата $K'_{от} V_{л}$ и объем $V_{л}$. Это позволяет ее вариацию $\delta U'_{от,л}$ представить в следующей форме:

$$\delta U'_{от,л} = \{\delta U'_{от,л} / \delta (K'_{от} V_{л})\}_{V_{л}} \delta (K'_{от} V_{л}) + (\delta U'_{от,л} / \delta V_{л})_{K'_{от} V_{л}} \delta V_{л}. \quad (4.4.11)$$

Сопоставив (4.4.11) и (4.4.10), обнаруживаем, что

$$\theta = \{\delta U'_{от,л} / \delta (K'_{от} V_{л})\}_{V_{л}}, \quad (4.4.12)$$

$$p = -(\delta U'_{от,л} / \delta V_{л})_{K'_{от} V_{л}}. \quad (4.4.13)$$

Эти соотношения являются аналогами термодинамических выражений

$$T = (\delta U_{ид} / \delta S_{ид})_{V_{ид}}, \quad (4.4.14) \quad p = -(\delta U_{ид} / \delta V_{ид})_{S_{ид}}, \quad (4.4.15)$$

получаемых из тождества

$$dU_{ид} = T dS_{ид} - p dV_{ид}. \quad (4.4.16)$$

Поскольку значения вторых смешанных производных любой функции состояния, в частности $U'_{от,л}$, не зависят от последовательности дифференцирования, то должно соблюдаться равенство

$$\begin{aligned} & \{(\delta / \delta V_{л}) \{\delta U'_{от,л} / \delta (K'_{от} V_{л})\}_{V_{л}}\}_{K'_{от} V_{л}} = \\ & - \{[\delta / \delta (K'_{от} V_{л})] (\delta U'_{от,л} / \delta V_{л})_{K'_{от} V_{л}}\}_{V_{л}}. \end{aligned} \quad (4.4.17)$$

Подставив (4.4.12) и (4.4.13) в (4.4.17), находим:

$$(\partial\theta/\partial V_{\text{л}})_{K'_{\text{от}}V_{\text{л}}} = -[\partial p/\partial (K'_{\text{от}}V_{\text{л}})]_{V_{\text{л}}}. \quad (4.4.18)$$

Это перекрестное соотношение в свою очередь является аналогом уравнения Максвелла

$$(\partial T/\partial V_{\text{ид}})_{S_{\text{ид}}} = -(\partial p/\partial S_{\text{ид}})_{V_{\text{ид}}}, \quad (4.4.19)$$

получаемого описанным же способом из термодинамического соотношения (4.4.16). Различие в их физическом смысле, как видим, состоит только в одном: в первом фигурируют полевые величины θ и $K'_{\text{от}}V_{\text{л}}$, а во втором — термодинамические: температура T и энтропия $S_{\text{ид}}$.

Приведенные примеры дают основание полагать, что сопряженные параметры θ , $K'_{\text{к}}V_{\text{л}}$ и $K'_{\text{от}}V_{\text{л}}$ отвечают требованиям первого начала термодинамики и на уровне частных производных первого порядка. Но в них аналогом энтропии $S_{\text{ид}}$ выступает не $S_{\text{л}}^{(2)}$, а только ее часть, обусловленная репульсивной энергией $U'_{\text{от,л}}$, в то время как другая часть $S_{\text{л}}^{(2)}$, связанная с тепловой энергией $U'_{\text{к,л}}$, здесь не фигурирует. Это еще раз свидетельствует о том, что объединение двух слагаемых — дифференциала тепловой энергии и элементарного тепла диссипации, в одно слагаемое без особой на то нужды нецелесообразно, ибо этим в уравнение закона сохранения энергии вводится величина, не имеющая четкого физического смысла.

4.5. ПЕРЕНОС И ГЕНЕРАЦИЯ ТЕПЛА

Изложенное свидетельствует, что применительно к атомному веществу на линии идеального газа, когда в нем учитываются лишь две составляющие внутренней энергии — тепловая и репульсивная, найдена некая величина $S_{\text{л}}^{(2)}$, дифференциал которой

$$dS_{\text{л}}^{(2)} = (1/3T) [d(\theta K_{\text{к}}V_{\text{л}}/2) + \theta d(K_{\text{от}}V_{\text{л}})] \quad (4.5.1)$$

приводит к тем же численным результатам, что и дифференциал $dS_{\text{ид}}$ энтропии Клаузиуса. Отсюда следует, что $S_{\text{л}}^{(2)}$ с точностью до аддитивной постоянной совпадает с энтропией Клаузиуса, а значит, для идеальной тепло-репульсивной системы является функцией состояния. Это дает возможность по ее изменению определить вариацию тепла $\delta Q_{\text{л}}^{(2)}$ в любом виртуальном изопроцессе.

Так, согласно (4.3.2) в изохорном виртуальном процессе

$$\delta_{V_{\text{л}}} Q_{\text{л}}^{(2)} = 3V_{\text{л}} \delta p/2. \quad (4.5.2)$$

В термодинамике атомного идеального газа

$$d_{V_{ид}} Q_{ид} = 3V_{ид} dp/2. \quad (4.5.3)$$

В силу равенства правых сторон уравнений обнаруживаем:

$$\delta_{V_{ид}} Q_{ид}^{(2)} = d_{V_{ид}} Q_{ид}, \quad (4.5.4)$$

что и позволяет сделать вывод о пригодности величины $S_{ид}^{(2)}$ для количественного определения тепла в изохорном процессе.

Согласно (4.3.2) в изобарном виртуальном процессе

$$\delta_p Q_{ид}^{(2)} = 5p\delta V_{ид}/2. \quad (4.5.5)$$

Сходное термодинамическое соотношение для идеального газа имеет вид:

$$d_p Q_{ид} = 5pdV_{ид}/2. \quad (4.5.6)$$

И вновь обнаруживаем, что

$$\delta_p Q_{ид}^{(2)} = d_p Q_{ид}, \quad (4.5.7)$$

а тем самым величина $S_{ид}^{(2)}$ пригодна для количественного определения тепла и в изобарном процессе.

Согласно (4.3.1) в изотермическом виртуальном процессе

$$\delta_T Q_{ид}^{(2)} = RmT\delta \ln V_{ид} = -RmT\delta \ln p. \quad (4.5.8)$$

Для атомного идеального газа в термодинамике

$$d_T Q_{ид} = RmT d \ln V_{ид} = -RmT d \ln p. \quad (4.5.9)$$

Как видим, величина $S_{ид}^{(2)}$ и здесь приводит к правильному результату:

$$\delta_T Q_{ид}^{(2)} = d_T Q_{ид}. \quad (4.5.10)$$

И, наконец, формулы (4.3.11)–(4.3.14) подтверждают ее применимость к изэнтропному виртуальному процессу.

Снова обратим внимание на то, что выражения для $dQ_{ид}^{(2)}$ получены при учете только процессов, протекающих внутри системы, в то время как выражения для $dQ_{ид}$ следуют из рассмотрения теплообмена системы с внешней средой и работы расширения. Численное совпадение $dQ_{ид}^{(2)}$ и $dQ_{ид}$ свидетельствует о том, что объемная деформация идеальной теплоемкой системы при ее диссипации однозначно взаимосвязана с теплом диссипации.

Посмотрим, какой вклад в величину $3dQ_{ид}^{(2)}$ правой части (4.3.1) вносит каждое из двух слагаемых уравнения. Согласно (4.5.1)

$$3dQ_{ид}^{(2)} = 3TdS_{ид}^{(2)} = d(\theta K_x V_{ид}/2) + \theta d(K_{от} V_{ид}) \quad (4.5.11)$$

В изохорном виртуальном процессе изменение тепловой энергии эквивалентно теплу

$$\delta_{V_L} Q_k - \delta (\theta K_k V_L / 2) - 3/2 V_L \delta p - \delta_{V_L} Q_L^{(2)}, \quad (4.5.12)$$

а тепло диссипации —

$$\delta_{V_L} Q_{от} - \theta \delta_{V_L} (K_{от} V_L) - 3 V_L \delta p - 2 \delta_{V_L} Q_L^{(2)}. \quad (4.5.13)$$

Из (4.5.12) и (4.5.13) видно, что при $V_L = \text{const}$ второе слагаемое в правой части (4.5.10) всегда в два раза больше первого.

В изобарном виртуальном процессе те же слагаемые определяются как

$$\delta_p Q_k - \delta_p (\theta K_k V_L / 2) - 3 p \delta V_L / 2 - 3 \delta_p Q_L^{(2)}, \quad (4.5.14)$$

$$\delta_p Q_{от} - \theta \delta_p (K_{от} V_L) - 6 p \delta V_L - 12 \delta_p Q_L^{(2)} / 5, \quad (4.5.15)$$

и тепло диссипации в четыре раза превышает тепло, обусловленное изменением тепловой энергии.

В изотермическом виртуальном процессе

$$\delta_T Q_k - \delta_T (\theta K_k V_L / 2) = 0, \quad (4.5.16)$$

$$\delta_T Q_{от} - \theta \delta_T (K_{от} V_L) - 3 \delta_T Q_L^{(2)}, \quad (4.5.17)$$

т. е. тепловой процесс взаимосвязан лишь с теплом диссипации. Но это означает, что изотермический перенос тепла в идеальной тепло-репульсивной системе принципиально невозможен.

В изохорном виртуальном процессе доли виртуального тепла, обусловленные изменениями тепловой энергии и диссипацией, конечны и остаются неизменными. Поэтому обе эти формы тепла могут быть представлены одной и той же аналитической зависимостью. Так, можно записать, что

$$\delta_{V_L} Q_k = T \delta S_{к,л}, \quad (4.5.18)$$

где $S_{к,л}$ — некая неизвестная функция, имеющая смысл энтропии, связанной только с тепловой энергией.

Если из (4.5.12) найти ее дифференциал $\delta S_{к,л}$, то он же будет пригодным и для определения $\delta_{V_L} Q_{от}$ (4.5.13) по выражению

$$\delta_{V_L} Q_{от} = 2T \delta S_{к,л}. \quad (4.5.19)$$

В термодинамике атомного идеального газа величине $\delta_{V_L} Q_k$ (4.5.18) соответствует тепло $d_{V_{нд}} Q_{нд}$ (4.5.3), которое имеет следующую форму представления:

$$d_{V_{нд}} Q_{нд} = C_{V_{нд}} dT, \quad (4.5.20)$$

где изохорная теплоемкость

$$C_{V_{ид}} = 3Rm/2. \quad (4.5.21)$$

Следовательно, $\delta_{V_{л}} Q_k$ можно записать в виде

$$\delta_{V_{л}} Q_k = C_{V_{л}} \delta T. \quad (4.5.22)$$

А поскольку

$$C_{V_{л}} = C_{V_{ид}}, \quad (4.5.23)$$

то

$$\delta_{V_{л}} Q_k = 3Rm\delta T/2. \quad (4.5.24)$$

С учетом (4.5.18) имеем

$$\delta S_{к,л} = (3/2) (Rm/T) \delta T \quad (4.5.25)$$

или

$$\delta S_{к,л} = (C_{V_{л}}/T) \delta T. \quad (4.5.26)$$

Из (4.5.26) обнаруживаем, что между $\delta S_{к,л}$ и теплоемкостью $C_{V_{л}}$ имеет место то же самое соотношение, что и в термодинамике. В частности, в изохорном процессе для идеального газа

$$dS_{ид} = (C_{V_{ид}}/T) dT. \quad (4.5.27)$$

Но это же свидетельствует еще и о том, что вариация тепловой энергии $\delta U_{к,л}$ в виртуальном изохорном процессе может быть представлена не только через δT , но и через $\delta S_{л}$. В свою очередь тепло диссипации $\delta_{V_{л}} Q_{от}$ можно представить через вариацию температуры δT . В самом деле, поскольку согласно (4.5.18) и (4.5.19) $\delta_{V_{л}} Q_{от}$ всегда в два раза больше $\delta_{V_{л}} Q_k$, то с учетом (4.5.5) можно записать

$$\delta_{V_{л}} Q_{от} = 2C_{V_{л}} \delta T. \quad (4.5.28)$$

Отсюда следует, что при $V = \text{const}$ обе формы аналитического представления тепла $\delta_{V_{л}} Q_{л}^{(2)} = C_{V_{л}} \delta T$ и $T\delta S_{л}$, формально одинаково применимы. Объясняется это тем, что процесс теплообмена, по определению, происходит без изменения объема макросистемы.

Однако в других изопроцессах такой общности нет. Например, при $p = \text{const}$

$$\delta_p Q_k = \frac{3}{2} p \delta V_{л} = \frac{3}{2} Rm \delta T \quad (4.5.29)$$

и множитель перед δT уже не равен теплоемкости C_p , а значит связь типа (4.5.27) не выполняется.

При условии $\delta T = 0$ согласно (4.5.16) тепло $\delta_T Q_k = 0$. Как уже отмечалось, это свидетельствует о том, что изотермический теплообмен идеальной тепло-репульсивной системы с внешней средой принципиально невозможен. Подтвердим сказанное еще и следующим образом. Если $\delta_T Q_k$ представить в форме $T\delta S_{k,l}$, то при $T = \text{const}$ оказывается, что $\delta S_{k,l} = 0$. Тем самым два параметра системы (T и $S_{k,l}$) одновременно остаются неизменными. Для гомогенной макросистемы это может означать только одно – никакого ее изменения не происходит.

Следовательно, с изложенных позиций представление тепла $\delta_T Q_k$ в форме $T\delta S_{k,l}$ тоже не имеет строгого физического смысла. Тем самым, каждое из двух слагаемых $dQ_k^{(2)}$ имеет свою физически обоснованную форму аналитического представления, а именно: изменение тепловой энергии $U_{k,l}$ определяется через изменение температуры dT , тепло диссипации – через изменение репульсивной координаты $d(K_{от} V_l)$. И только в частном случае изохорного процесса обе эти аналитические формы оказываются равноправными.

Последнее, как уже неоднократно отмечалось, объясняется тем, что по определению, тепловое взаимодействие в какой бы форме оно не проявлялось, не сопровождается изменением объема макросистемы. Этим еще раз подтверждается, что трудность феноменологического понимания энтропии появилась, в частности, из-за того, что Клаузиус по сути дела объединил оба слагаемых, придав им одну и ту же аналитическую форму TdS для любого процесса, в то время как в отношении тепловой энергии этого делать нельзя.

Отмеченная специфика тепла как формы переноса энергии ведет к следующей взаимосвязи:

$$\theta \delta_{V_l} (K_{от} V_l) = K_{от} V_l \delta_{V_l} \theta. \quad (4.5.30)$$

В самом деле, воспользовавшись выражениями (2.3.3) для θ и $K_{от} V_l$ (3.2.14), находим:

$$(p^{1/2}/R_\mu^{1/2}) \delta_{V_l} (6R_\mu^{1/2} p^{1/2} V_l) = 6R_\mu^{1/2} p^{1/2} V_l \delta (p^{1/2}/R_\mu^{1/2}), \quad (4.5.31)$$

откуда и следует равенство (4.5.30).

Изложенное наглядным образом иллюстрирует не только непротиворечивость наличия двух тепловых интенсивных параметров – температуры T и тепловой напряженности θ , но и указывает на их функциональные особенности в аналитическом описании тепловых процессов. В этом аспекте распространение формы соотношения (1.3.9) на неизохорные процессы, т.е. переход к равенству (1.3.1), не представляется физически строго обоснованным, на что и указывалось во многих работах.

4.6. ОТСУТСТВИЕ ЭНТРОПИИ КАК ПРОСТОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ ВЕЛИЧИНЫ

Из приведенных соотношений отчетливо видно, что величина $S_{\lambda}^{(2)}$ количественно правильно определяет теплоту во всех рассмотренных виртуальных изопроцессах. Но тогда возникает вопрос — а не эту ли величину как раз и отыскивал Клаузиус? Напомним, что общее выражение для дифференциала энтропии (1.3.1) он ввел, основываясь прежде всего на тепловом анализе изотермического процесса в идеальном газе. Ему отвечает уравнение (4.3.7). Из него следует:

$$d_{\tau} s_{\text{ид}} = R d \ln v_{\text{ид}} = -R d \ln p. \quad (4.6.1)$$

Отсюда кажется, что энтропия $s_{\text{ид}}$ вроде бы действительно зависит лишь от какой-то одной простой физической величины типа объема или давления. Это обстоятельство и могло создать впечатление, что и сама энтропия $s_{\text{ид}}$ тоже является какой-то простой физической величиной.

По ходу анализа выявились две величины, которые обладают частными признаками энтропии — это $S_{\lambda}^{(2)}$ и $K_{\text{от}} V_{\lambda}$. Наличие второй величины, связанной только с репульсивной энергией, свидетельствует о том, что форма равенства Клаузиуса (1.3.1) больше отвечает генерированию тепла, нежели теплообмену системы с окружающей средой.

Результаты выполненного анализа убеждают, что в рамках принятых представлений энтропия $S_{\text{ид}}$ в принципе существует и с точностью до аддитивной постоянной равна $S_{\lambda}^{(2)}$. Но, как видно, для закрытой макросистемы она не является простой физической величиной, а определяется весьма нетривиальной по форме двухпараметрической зависимостью. И это опять же находится в полном соответствии с предположенной аналогией, ибо и в электродинамике обобщенные координаты электрической $U_{\text{э,в}}$ и магнитной $U_{\text{м,в}}$ энергий в вакууме — соответственно $D_{\text{в}} V$ (1.6.21) и $B_{\text{в}} V$ (1.6.34), также не простые физические величины, а их произведения. Более того каждая из них тоже определяется двумя изменяемыми параметрами, одним из которых, как и в $S_{\lambda}^{(2)}$, является объем. И только применительно к единице объема макросистемы $S_{\lambda}^{(2)}$, как и $D_{\text{в}}$ (1.6.20) и $B_{\text{в}}$ (1.5.32), зависит лишь от одного параметра. Отсюда напрашивается вывод, что предположение Клаузиуса об энтропии как изменяемой простой физической величине не подтверждается.

Кроме того, величина $S_{\text{ид}}$ по Клаузиусу относится не к бесстолкновительному идеальному газу, а к более сложной совокупности атомов, в которой наряду с кинетической энергией хаотического движения атомов существует еще и потенциальная

энергия их отталкивания. А поскольку в газе есть потенциальная энергия, по определению он уже не является идеальным. В этом состоит еще одна неточность интерпретации энтропии по Клаузиусу.

Разумеется, энтропия S удобна тем, что она является функцией состояния, поскольку в dQ (1.3.1) учитывается любое тепловое взаимодействие. Это, несомненно, придает всему аналитическому аппарату феноменологической термодинамики такую универсальность, которой не обладают другие классические науки. Но эта универсальность достигается большой ценой: в жертву ей приносится физический смысл явлений превращения тепла в работу, поскольку совершенно не затрагивается вопрос о том, каким образом указанное превращение осуществляется за счет движения и взаимодействия атомов или молекул.

В противоположность отмеченному, одна из задач феноменологической термомеханики как раз и состоит в том, чтобы тепло и работу увязать как с видом движения атомов, так и с характером их силового взаимодействия. А это можно сделать, только отказавшись от использования энтропии и оперируя такими макроскопическими величинами, каждая из которых имеет четкий физический смысл. Тем самым, в рамках излагаемого метода осуществляется сознательный отход от термодинамической универсальности, которая придается ей энтропией S , в пользу раскрытия физического механизма макроскопических превращений.

4.7. ДЕГРАДАЦИЯ ИДЕАЛЬНОЙ ТЕПЛО-РЕПУЛЬСИВНОЙ МАКРОСИСТЕМЫ И ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Несмотря на то что весь предыдущий анализ относился только к квазиравновесным состояниям, тем не менее можно утверждать, что идеальная тепло-репульсивная система, находящаяся при $\theta > 0$ (а тем самым и при $p > 0$) будет эволюционировать в состояние устойчивого равновесия. Обусловленно это прежде всего наличием единственной некомпенсированной потенциальной энергии – репульсивной $U_{отл}$.

Ранее уже отмечалось, что в излагаемом методе при установлении направления эволюции диссипативной макросистемы нельзя уверенно, как первичным, пользоваться принципом, аналогичным принципу возрастания энтропии в термодинамике, хотя бы из-за отсутствия феноменологического смысла S и произвола при выборе ее знака. Этим вовсе не призывается вступать в противоречие со вторым началом термодинамики или не принимать его. Просто, как сказал, например, Белоконь

[17], предпочтение должно быть отдано таким принципам, которым наглядно соответствуют процессы, реально протекающие в природе.

Однако естественный ход каких-то природных явлений нельзя безоговорочно переносить на идеальную тепло-репульсивную систему, поскольку реально она не существует. И наоборот, выводы, полученные при анализе идеальной тепло-репульсивной системы, нельзя безоговорочно переносить на реальное атомное вещество, ибо при этом можно впасть в принципиальную ошибку. Поэтому при отыскании направления эволюции идеальной тепло-репульсивной системы ограничимся рассмотрением лишь нескольких сугубо частных вопросов и покажем, что получающиеся при этом результаты не противоречат второму началу термодинамики.

При выходе за рамки феноменологической термодинамики возможность выбора первичных принципов, отличных от принципа возрастания энтропии, определяется следующим. Поскольку метод феноменологической термомеханики базируется на всех четырех законах сохранения механики и основных положениях молекулярной физики, первичные принципы, определяющие эволюцию термомеханической системы, должны быть теми же самыми, которые действуют в классической механике и молекулярной физике. Но там они известны.

Во-первых, самопроизвольный процесс диссипации может протекать лишь в сторону уменьшения объемной плотности энергии, а не увеличения. Другими словами, спонтанно происходит только процесс пространственного рассеяния кинетической энергии, а не концентрации. Во-вторых, из опытных наблюдений известно, что разреженный газ занимает весь предоставленный ему объем. Ранее уже отмечалось, что разреженный газ обладает в основном кинетической (тепловой) энергией. Самопроизвольное расширение разреженного газа на весь объем свидетельствует о том, что он стремится к состоянию с меньшей плотностью кинетической (тепловой) энергии.

Суммируя оба эти принципа, приходим к следующему: самопроизвольный процесс диссипации в идеальной тепло-репульсивной системе должен протекать в направлении уменьшения тепловой напряженности θ или, что то же самое, уменьшения давления p .

Но линия идеального газа в p, T -диаграмме (см. рис. 1) представляет собой параболу с максимумом по давлению, две ниспадающие ветви которой заканчиваются на оси температуры ($p=0$) в двух точках: Бойля и при $T=0$. Если при определении направления эволюции рассматриваемой гипотетической системы руководствоваться только высказанными соображениями,

то приходим к следующим двум положениям. Во-первых, направления эволюции определяются без привлечения второго начала термодинамики. Во-вторых, эволюция в принципе возможна в двух противоположных направлениях в зависимости от начального состояния системы. Если оно располагается правее максимального давления, т. е. на правой ветви параболы, то система будет эволюционировать в сторону точки Бойля. Если же начальное состояние приходится на левую ветвь параболы, то эволюция кажется возможной лишь в направлении к $T = 0$. С изложенных позиций состояние при $p_{\text{макс}}$ является точкой бифуркации. По Пригожину и Стенгерс [36] «...вблизи точек бифуркации в системах наблюдаются значительные флуктуации. Такие системы как бы «колеблются» перед выбором одного из нескольких путей эволюции... Небольшая флуктуация может послужить началом эволюции в совершенно новом направлении, которое резко изменит все поведение макроскопической системы».

Для рассматриваемой идеальной тепло-репульсивной системы эти два направления существенно не равноценны: при перемещении вдоль левой ветви параболы энергия спинового вращения атомов не уменьшается, а увеличивается. Но она пока не учитывается, а поэтому здесь правомерно обсуждение самопроизвольного процесса лишь вдоль правой ветви параболы.

Прежде всего покажем, что его спонтанное протекание приходится в полном соответствии со вторым началом термодинамики. Для этого еще раз напомним, что принцип возрастания энтропии изолированной макросистемы появился не как результат физического наблюдения, а как чисто математическое следствие из формулы (1.3.1) и только потом начался поиск отвечающего ему физического смысла. Однако, поскольку энтропия как простая физическая величина не обнаружена, в рамках феноменологической термодинамики выявить смысловое значение принципа возрастания энтропии в неравновесных процессах, естественно, не удалось.

Выше было установлено, что $dS_{\text{н}}^{(2)}$ (4.5.1) численно совпадает с $dS_{\text{нл}}$ по Клаузиусу. А в соответствии со вторым началом термодинамики последняя возрастает. Значит, надо показать, что энтропия $S_{\text{н}}^{(2)}$ в процессе эволюции к $T_{\text{Б}}$ также возрастает. Поскольку $dS_{\text{н}}^{(2)}$ (4.5.1) определяется двумя слагаемыми, проведем анализ применительно к каждому из них.

Дифференциал первого слагаемого несомненно растет, так как в направлении к точке Бойля температура системы увеличивается, а значит:

$$dS_{\text{к,л}} = (1/3T) d[(\theta K_{\text{к}} V_{\text{н}}/2)] > 0. \quad (4.7.1)$$

Доказательство возрастания второго дифференциала

$$dS_{от,л} = (1/3T) \theta d(K_{от,л} V_{л}) \quad (4.7.2)$$

сначала проведем тем же методом, который общепринят при рассмотрении возрастания энтропии [15]. Допустим, что изолированная финитная система в процессе эволюции как бы подразделена на две части одного и того же вещества; при этом параметры состояния вещества в каждой части соответствуют линии идеального газа при различных значениях θ , так что, например, $\theta_1 > \theta_2$. Согласно изложенному выше при неравных значениях θ между двумя частями вещества самопроизвольно возникает теплообмен: тепло $dQ_{от,л}$ будет переходить от части вещества с θ_1 к части с θ_2 .

Если от первой части ко второй перейдет количество тепла $dQ_{от,л}$ то значение координаты $K_{от,л} V_{л}$ в первой части вещества уменьшится на величину

$$d(K_{от,л} V_{л})_1 = -dQ_{от,л}/\theta_1, \quad (4.7.3)$$

а ее значение во второй части возрастет на величину

$$d(K_{от,л} V_{л})_2 = dQ_{от,л}/\theta_2. \quad (4.7.4)$$

Из выражений для координаты $K_{от,л} V_{л}$ видно, что в рамках только двух учитываемых энергий она аддитивна, поэтому общее изменение $(K_{от,л} V_{л})_{н.с.}$ для всей однородной изолированной системы (и. с.) двух частей вещества составит:

$$d(K_{от,л} V_{л})_{н.с.} = dQ_{от,л} \left(\frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{\theta_1} \right). \quad (4.7.5)$$

Учтя неравенство $\theta_2 < \theta_1$ из (4.7.5) обнаруживаем, что в изолированной системе

$$d(K_{от,л} V_{л})_{н.с.} > 0, \quad (4.7.6)$$

а следовательно, и дифференциал $dS_{от,л}$ (4.7.2) также положителен:

$$dS_{от,л} > 0. \quad (4.7.7)$$

Суммируя согласно (4.5.1) $dS_{к,л}$ и $dS_{от,л}$, получаем:

$$dS_{л}^{(2)} = dS_{к,л} + dS_{от,л} > 0, \quad (4.7.8)$$

что и требовалось доказать.

Здесь формализм общепринятого в термодинамике способа доказательства возрастания энтропии в необратимых процессах воспроизводится только для того, чтобы показать, что он приводит к такому же результату и в излагаемом методе. Но само существо теплового процесса теперь совершенно иное, поскольку

ку речь идет уже не о переносе тепла $dQ^{(e)}$ от одной части макросистемы к другой, а о его выделении $dQ^{(i)}$ внутри самой изолированной системы за счет происходящего в ней процесса диссипации. Поэтому неудивительно, что в результате самопроизвольного процесса диссипации температура T_2 в конечном состоянии системы выше, чем в начальном T_1 .

Однако в рассматриваемом методе доказательство возрастания координаты $K_{от} V_d$ можно провести и более конкретно. В самом деле

$$K_{от} V_d = 6R_{\mu}^{1/2} p^{1/2} V_d = 6R_{\mu}^{1/2} RmT/p^{1/2}. \quad (4.7.9)$$

Так как по мере приближения к точке Бойля температура T возрастает, а давление p уменьшается, то $K_{от} V_d$, естественно, возрастает.

Итак, в самопроизвольном процессе вдоль правой ветви параболы энтропия $S_d^{(2)}$ возрастает, а значит, возрастает и энтропия Клаузиуса. Другими словами, возможность протекания самопроизвольного процесса от состояния с p_{\max} к точке Бойля вторым началом термодинамики не запрещается.

Но отсюда сразу же становится определенным конечное состояние этого процесса — точка Бойля. Как отмечено в [36], «в случае изолированной системы равновесие выступает в роли притягивающего множество или «аттрактора» неравновесных состояний». Для идеальной тепло-репульсивной системы, находящейся при параметрах на правой ветви параболы, аттрактором, как выяснилось, является точка Бойля.

Полученный результат не противоречит известному из природы положению, что разреженный газ занимает весь предоставленный ему объем: вдоль правой ветви параболы по мере приближения к точке Бойля объем вещества растет. Это видно, в частности, из (4.7.9), ибо

$$V_d = RmT/p, \quad (4.7.10)$$

а на линии идеального газа T_B есть максимальная температура, а p_B — минимальное давление.

Характерная особенность самопроизвольного процесса, протекающего к точке Бойля, состоит в том, что в нем происходит процесс деградации системы. Как показано ниже, репульсивная энергия на линии идеального газа численно полностью компенсируется аттрактивной энергией, и потенциальной остается лишь спиновая энергия. В самопроизвольном процессе спиновая энергия деградирует (диссипирует) в тепловую. В точке Бойля в соответствии с изложенными представлениями остается лишь тепловая энергия. Тем самым, здесь второй закон, как и в термодинамике, указывает на направление процесса деградации

системы, а сам процесс деградации вырождается в изэнтропный [$dS^{(0)} = 0$] лишь в точке Бойля, если конечно, считать, что $p_B = 0$.

В термодинамике понятие аттрактора отсутствует и в ней его не может быть принципиально, поскольку равновесие термодинамической системы зависит от условий ее изоляции. Этим обычно подчеркивается существенное различие между понятиями равновесия в механике и термодинамике. Например, в [37] отмечается: «В механике равновесие представляет собой особое состояние, в котором как скорости, так и ускорения всех материальных точек равны нулю. По определению, результирующая сила, действующая на каждую точку, в любой момент времени равна нулю. Нарушение такого баланса сил приводит к нарушению равновесия. Совершенно иной характер имеет понятие термодинамического равновесия. В отличие от случая механического равновесия, входящие в систему молекулы подвержены действию несбалансированных сил и движутся во всех возможных направлениях...». В излагаемом методе устойчивое равновесие соответствует единственному состоянию и оно, как и в классической механике, определяется совокупным действием четырех законов сохранения. Кроме того, из проведенного анализа следует, что в состоянии устойчивого равновесия макросистемы движение ее атомов инерциально, т. е. на них никакие силы не действуют, как и в условиях механического равновесия.

Тем самым, снимается еще одно из противоречий, существующих между механикой и термодинамикой.

4.8. К СТАТИСТИЧЕСКОМУ ОБОСНОВАНИЮ ЭНТРОПИИ

Проанализировав атомно-кинетический смысл $S_A^{(2)}$, покажем, что ее некоторое сходство с энтропией Клаузиуса обнаруживается не только в феноменологической, но и в статистической интерпретации последней по Больцману. При этом ограничимся только указанием на то, что, во-первых, S по Больцману относится не к бесстолкновительному идеальному газу, а к идеальной тепло-репульсивной системе, и, во-вторых, не учитывает спиновое вращение атомов.

Статистический подход к интерпретации энтропии, на первый взгляд, кажется не отвечающим духу и сути феноменологической термодинамики, поскольку S по Клаузиусу введена для сплошной среды, в то время как статистика Больцмана предполагает среду дискретной. В рамках феноменологической термодинамики, использующей понятие абсолютной термодинамической температуры, снять указанное различие сред не удастся и поэтому, исходя только из ее представлений, энтропию Больцмана ап-

риори нельзя считать идентичной энтропии Клаузиуса. Выяснению соответствия или различия энтропии Клаузиуса и Больцмана мешает все то же отсутствие однозначного понимания физического смысла энтропии. Считают, что заимствуя слово «энтропия» из греческого языка, Клаузиус хотел использовать его в смысле «трансформация». В то же время, например, Трайбус [38] использует его как синоним слова «неопределенность» и считает этот смысл ближе к истинной физической интерпретации понятия «энтропия», чем слово «трансформация». По Лыкову [38] «энтропия» в переводе с греческого означает «эволюция».

В излагаемом методе отмеченного затруднения не возникает, поскольку в нем используется не абсолютная термодинамическая, а идеально-газовая температура, численно совпадающая с первой, но базирующаяся на молекулярно-кинетических представлениях, приводящих к соотношению (2.1.1). С этой точки зрения статистический подход к определению энтропии становится вполне объяснимым.

Для его реализации Больцману понадобилось ввести новое понятие — термодинамическую вероятность W состояния системы. В результате энтропия получила вероятностное толкование, в то время как у Клаузиуса она имеет «тепловой», а точнее, «теплоемкостный» смысл. Не будем обсуждать способ, которым Больцман подсчитывал термодинамическую вероятность; это заслуживает специального рассмотрения, выходящего за рамки проводимого анализа. Здесь важно отметить, что при подсчете W для идеального газа обязательно учитывались столкновения атомов. При этом сами атомы рассматривались как однородные шары, а их взаимное отталкивание носило характер упругих попарных столкновений за счет чего, как принималось, и создавалась эргодичность макросистемы. Распределение Больцмана по скоростям движения атомов в равновесном состоянии макросистемы совпадало с распределением Максвелла. Это приводило, в частности, к тому же молекулярно-кинетическому определению идеально-газовой температуры, что и по соотношению (2.1.1). Тем самым в перечисленном все положения излагаемого метода находятся в полном соответствии с таковыми в статистике Больцмана.

В то же время в статистике Больцмана отсутствовал учет вращательного движения атомов, поэтому закон сохранения момента импульса не принимался во внимание. Такой подход в статистической физике не только часто употребляется, но и находит определенное оправдание. Вот что об этом сказано, например в [39]: «Импульс и момент замкнутой системы связаны с ее движением как целого — равномерным поступательным дви-

жением и равномерным вращением. Поэтому можем сказать, что статистическое состояние системы, совершающей заданное движение, зависит только от ее энергии. Благодаря этому энергия приобретает в статистике совершенно исключительную роль. Для того чтобы в дальнейшем совсем исключить из рассмотрения момент и импульс, можно применить следующий прием: будем представлять себе систему заключенной в твердый «ящик» и пользоваться системой координат, в которой «ящик» покоится. В таких условиях момент и импульс вообще не будут уже являться интегралами движения и единственным аддитивным интегралом движения остается энергия; в то же время на статистических свойствах малых частей системы (подсистем) наличие «ящика» очевидно не скажется». Из приведенной цитаты совершенно отчетливо следует, что при статистическом рассмотрении состояния макросистемы момент импульса ее частиц не учитывают. Это обстоятельство делает энтропию Больцмана сопоставимой по смыслу с энтропией Клаузиуса, а значит, и с $S_{\mu}^{(2)}$.

В итоге Больцман пришел к так называемой H -функции, которую обычно записывают в виде

$$H = -\ln W. \quad (4.8.1)$$

В названии « H -теорема» буква H происходит от английского слова Heat — тепло. Этим подчеркивается, что речь идет об эволюции энтропии в процесс установления теплового равновесия. В рамках статистической теории Больцмана величина W в самопроизвольных процессах может только возрастать, достигая максимального значения в равновесном состоянии макросистемы, что одновременно ведет к уменьшению H -функции. Тем самым, подобно энтропии Клаузиуса, которая в самопроизвольных процессах может только возрастать, H -функция также имеет сугубо одностороннее изменение, но противоположного знака. Изложенное позволило Больцману отождествить величину $-H$ с энтропией Клаузиуса, которая всегда положительна.

Для того чтобы привести H -функцию (4.8.1) в полное соответствие с энтропией Клаузиуса в части знака и размерности, Планк принял, что для моля вещества

$$S_{\mu} = -R_{\mu} H, \quad (4.8.2)$$

в результате чего энтропия оказалась взаимосвязанной с термодинамической вероятностью следующим образом:

$$S_{\mu} = R_{\mu} \ln W. \quad (4.8.3)$$

При расчетах Больцмана по (4.8.3) значение S_{μ} для макросистемы с постоянной внутренней энергией ($U = \text{const}$) в

«твердом ящике» ($V = \text{const}$) совпали с энтропией Клаузиуса. Следовательно, с точностью до аддитивной постоянной они должны совпадать и с $S_A^{(2)}$. Это свидетельствует о том, что $S_A^{(2)}$ находится в полном соответствии и с энтропией Больцмана.

Как отмечено выше, в статистической физике при обосновании энтропии система считается находящейся в «твердом ящике», т. е. полагают, что при теплообмене объем системы не изменяется. Такое условие, как уже отмечалось, отвечает общепринятому в термодинамике положению, что теплообмен протекает без изменения объема системы. Но процесс деградации в идеальной тепло-репульсивной (диссипативной) системе, как было показано в предыдущем разделе, протекает при увеличении ее объема. Следовательно, для процесса деградации требование «твердого ящика» невыполнимо.

Связано это со следующим. Если идеальный газ является бесстолкновительным, то к нему положения термодинамики не применимы, а значит, и понятие энтропии отпадает. Больцман допустил наличие в газе столкновений, но исходил из положения, что его внутренняя энергия остается равной $^{3/2}RmT$. В то же время из ранее изложенного следует, что это не соответствует действительности: при учете только сил отталкивания и игнорировании сил притяжения внутренняя энергия идеального газа равна уже не $^{3/2}RmT$, а $^9/2RmT$. Тем самым обнаруживается видимое противоречие между количественным значением внутренней энергии идеального газа, с одной стороны, и характером движения и взаимодействия атомов, с другой. Это, в частности, и привело к тому, что условие «твердого ящика» не выполняется. Далее будет показано, что в принципе оно выполнимо, но лишь при одновременном учете и сил межатомного притяжения. Однако последнее наряду с энтропией тут же приводит к понятию отрицательной энтропии, о которой упоминалось в разд. 1.4. В конечном итоге все это связано с учетом или неучетом момента импульса атомов.

ТЕПЛОВАЯ И РЕПУЛЬСИВНАЯ ЭНЕРГИИ
АТОМНОГО ВЕЩЕСТВА

5.1. ТЕПЛОВАЯ ЭНЕРГИЯ

Обсудив способ выделения тепловой $U_{к,л}$ и репульсивной $U_{от,л}$ энергий в состояниях вещества на линии идеального газа, обратимся теперь к более общему случаю — гомогенному атомному веществу при любых параметрах его состояния. Постановка решаемой задачи при этом остается по существу той же самой, что и применительно к состояниям на линии идеального газа. Конкретно она сводится к тому, чтобы отыскать полевые сопряженные параметры и общие выражения для тепловой U_k и репульсивной $U_{от}$ энергий, полагая, что аналогия в структуре аналитических представлений электрической U_e (1.6.15), магнитной U_m (1.6.27), тепловой U_k и репульсивной $U_{от}$ составляющих внутренней энергии атомного вещества вы²полняется не только в состояниях на линии идеального газа, но и вне ее, т. е. при любых его параметрах.

Однако на пути решения задачи в таком расширенном виде возникает несколько дополнительных по сравнению с ранее изложенными затруднений. Первое из них проистекает из того факта, что в молекулярно-кинетической теории отсутствует аналог исходного калорического уравнения (2.1.8), который определял бы тепловую энергию U_k , т. е. кинетическую энергию хаотического равномерного движения атомов в веществе. Его отсутствие полностью лишает возможности провести феноменологический анализ, сходный с ранее выполненным, так же как и выполненный был бы вовсе невозможен для линии идеального газа, если бы не было калорического уравнения (2.1.8).

Отсюда напрашивается вывод, что последующий шаг должен быть сделан в направлении отыскания аналога калорического уравнения (2.1.8), который имел бы столь же высокую степень физической обоснованности, как и (2.1.8), но описывал бы U_k атомного вещества при любых его параметрах. Другими словами, исходя из каких-то физически обоснованных представлений надо так обобщить уравнение (2.1.8), чтобы распространить его на все состояния гомогенного атомного вещества.

В молекулярно-кинетической теории эта задача пока не решена. В настоящем исследовании возможность ее теоретического решения на базе молекулярно-кинетических представлений не только не обсуждается, но и не ставится вообще, поскольку

такой подход выходит за рамки излагаемого метода. Положения только феноменологической термодинамики также не ведут к ее решению. При этих обстоятельствах представляется целесообразным вновь привлечь гипотезу о сходстве аналитических форм описания энергий различной физической природы, а на основании конечных результатов сделать выводы о ее подтверждении или, наоборот, ошибочности.

Попробуем разрешить указанную проблему, опираясь на три положения. Во-первых, известно, что при постоянных параметрах, в частности, p или V , кинетическая энергия поступательного движения микрочастиц тела увеличивается с ростом его температуры T . Во-вторых, температура T взаимосвязана с давлением p и объемом V тела посредством термического уравнения состояния в форме

$$pV = zRmT, \quad (5.1.1)$$

где z — коэффициент сжимаемости вещества:

$$z = V/V_{ид} \quad (5.1.2)$$

И, наконец, в пределах используемого нами приближения сплошной среды состояние вещества на линии идеального газа в принципе физически ничем не отличается от любого другого состояния вне ее, за исключением численных значений величин, определяющих его макроскопические параметры.

Последнее позволяет высказать предположение, что произведение pV в (5.1.1) для состояний вещества вне линии идеального газа функционально выполняет ту же самую роль, что и произведение $pV_{ид}$ в уравнении идеального газа

$$pV_{ид} = RmT, \quad (5.1.3)$$

а точнее говоря, что и произведение pV_d в уравнении

$$pV_d = RmT \quad (5.1.4)$$

на линии идеального газа. Другими словами, предполагается, что абсолютная температура T определяет энергию инерциального движения атомов лишь в условиях отсутствия их силового взаимодействия; при наличии же силового взаимодействия эта энергия определяется уже не одной температурой T , а произведением zT .

Высказанная гипотеза не следует из каких-либо других положений, а потому требует доказательства своей правоты, что может быть сделано только на основании конечных результатов, вытекающих из допущения ее справедливости. Допустим, что она

верна. Тогда тепловая энергия U_k атомного вещества при любых параметрах его гомогенного состояния равна

$$U_k = 3/2 pV \quad (5.1.5)$$

или

$$U_k = 3/2 zRmT. \quad (5.1.6)$$

Согласно (5.1.6) коэффициент сжимаемости z из общего давления выделяет кинетическое давление p , обусловленное хаотическим квазипрямолинейным равномерным перемещением атомов в реальном веществе. В молекулярной физике кинетическая энергия хаотического квазипрямолинейного равномерного движения частиц в веществе вне зависимости от параметров его состояния считается тепловой энергией. Следовательно, количественное определение тепловой энергии атомного вещества соотношениями (5.1.5) и (5.1.6) находится в полном соответствии с ее молекулярно-кинетическим определением. Справедливость сделанного вывода подтверждается результатами последующего анализа.

Обратим внимание, что, используя уравнение (5.1.1), мы пока, как и ранее, ограничиваемся учетом действия только одной из двух составляющих силы F (2.1.3), а именно, тангенциальной силы F_T (2.1.4).

5.2. ТЕРМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Уравнение состояния (5.1.1) не имеет ни термодинамического, ни молекулярно-кинетического обоснования, но введение в него известного коэффициента сжимаемости z по соотношению (5.1.2) делает его столь же пригодным для описания макроскопических свойств реального вещества, как и уравнение (5.1.4) на линии идеального газа. В сказанном можно убедиться, рассмотрев, например, изменение термических свойств на некоторых изолиниях.

Так, при $z=1$ уравнение (5.1.1) описывает линию идеального газа, поскольку принимает форму, идентичную (5.1.3).

На линии инверсии z численно различен, но в каждой ее точке при постоянном давлении p его величина не зависит от температуры, т. е.

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{p,ин} = 0. \quad (5.2.1)$$

Покажем, что при условии (5.2.1) соотношение (5.1.1) является уравнением линии инверсии. В самом деле, согласно термодинамическому методу на линии инверсии

$$\frac{T}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,ин} = 1. \quad (5.2.2)$$

Чтобы получить (5.2.2) из (5.2.1), запишем формулу (5.1.1) применительно к единичной массе:

$$pv = zRT \quad (5.2.3)$$

и продифференцируем ее при постоянном давлении P :

$$p dv = zRdT + RTdz. \quad (5.2.4)$$

Из (5.2.4) следует, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{RT}{p} \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P + \frac{Rz}{p}. \quad (5.2.5)$$

Учтя в первом слагаемом правой части (5.2.5) условие (5.2.1) и располагая (5.2.3), приходим к (5.2.2), что и требовалось доказать.

На кривой Бойля z также различен, но в каждой ее точке

$$\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_{T, B} = 0. \quad (5.2.6)$$

Покажем, что при выполнении этого условия уравнение (5.2.3) отображает кривую Бойля термодинамически верно. Согласно термодинамическому методу на кривой Бойля

$$[\partial(pv)/\partial p]_{T, B} = 0, \quad (5.2.7)$$

а тем самым

$$\frac{p}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T, B} = -1. \quad (5.2.8)$$

Убедимся, что (5.2.8) следует и из уравнения (5.2.3), для чего продифференцируем последнее при постоянной температуре:

$$p dv + v dp = RT dz. \quad (5.2.9)$$

Из (5.2.9) находим:

$$p(\partial v/\partial p)_T + v = RT(\partial z/\partial p)_T \quad (5.2.10)$$

Воспользовавшись условием (5.2.6), приходим к (5.2.8), т. е. к искомому соотношению.

На кривой Джоуля

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{v, Дж} = 0, \quad (5.2.11)$$

а согласно термодинамическому методу

$$\frac{T}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v, Дж} = -1. \quad (5.2.12)$$

Соотношение (5.2.12) следует и из уравнения (5.2.3). Действительно, продифференцировав его при $v = \text{const}$, находим

$$v dp - zRdT = RT dz, \quad (5.2.13)$$

откуда

$$v(\partial p/\partial T)_v = zR + RT(\partial z/\partial T)_v \quad (5.2.14)$$

Воспользовавшись условием (5.2.11), а также уравнением (5.2.3), приходим к (5.2.12), т. е. к искомому соотношению.

На основании изложенного убеждаемся, что использование уравнения (5.1.1) в последующем анализе не лишает полученные при этом результаты их термодинамической строгости.

Однако перечисленные термодинамические требования не являются достаточными для обоснованного привлечения уравнения (5.1.1). В дополнение к ним в критической точке вещества оно должно удовлетворять нулевым значениям частных производных:

$$(\partial p/\partial v)_{T_{кр}} = 0 \quad (5.2.15)$$

и

$$(\partial^2 p/\partial v^2)_{T_{кр}} = 0. \quad (5.2.16)$$

Для выполнения равенств (5.2.15) и (5.2.16) коэффициент сжимаемости в критической точке $z_{кр}$ должен иметь вполне определенное единственное значение. Термодинамический метод установить это значение не позволяет. В противоположность ему рассматриваемый полевой метод такой возможностью обладает.

Как видим, привлечение равенства (5.1.1) для проведения дальнейшего рассмотрения требует знания значений z в каждом состоянии вещества, т. е. предполагается, что термическое уравнение состояния анализируемого атомарного вещества известно. Такое положение полностью воспроизводит ситуацию в классической электродинамике, где использование электромагнитных соотношений Максвелла предполагает, что материальные уравнения также известны.

5.3. ПОЛЕВОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ

Известно, что коэффициент сжимаемости z , оставаясь во всех состояниях положительным, может принимать значения как больше, так и меньше единицы. Значит, тепловая энергия U_k для одной и той же массы m вещества при одной и той же температуре T может быть как больше, так и меньше тепловой энергии $U_{к,л}$ на линии идеального газа. По сути дела посредством z из внутренней энергии U выделяют ту ее часть, которая связана с кинетическим давлением в веществе, обусловленном квазипрямолинейным равномерным движением его атомов.

Дальнейшая задача сводится к подразделению U_k на сопряженные силу θ и координату $K_k V$, подобно тому, как это было

сделано в разд. 2.6 с $U_{к,л}$. Перед проведением такой операции заметим, что выражение для обобщенной силы не должно зависеть от состояния вещества. В подтверждение обоснованности сказанного можно сослаться, в частности, на то, что обобщенными силами сопряжения при электрическом и магнитном взаимодействиях остаются одни и те же физические величины — соответственно напряженности E и H , вне зависимости от того, в каком состоянии находится диэлектрик или магнетик. Поэтому, если используемая аналогия остается действительной и в обсуждаемом аспекте, то выражение для обобщенной силы θ предположительно должно оставаться тем же самым, что и (2.2.6). В представлении через температуру T в соответствии с (5.2.3) и (5.1.2)

$$\theta = (zT/v_\mu)^{1/2}. \quad (5.3.1)$$

Как уже указывалось, в рамках проводимого анализа для всех состояний вещества коэффициент сжимаемости z должен считаться известным, подобно тому, как в выражениях (1.6.1) для $W_{э,д}$ и (1.6.6) для $W_{м,м}$ диэлектрическая α и магнитная χ восприимчивости также считаются заданными. Другими словами, термическое уравнение состояния атомного вещества предполагается известным, точно так же, как в электродинамике предполагаются известными материальные уравнения (1.6.18) и (1.6.30).

Но в отличие от электродинамики Максвелла, которая оперирует линейными материальными уравнениями (1.6.18) и (1.6.30) потому, что ϵ и μ в них приняты постоянными, мы будем пользоваться реальными различными значениями z , т. е. нелинейным материальным уравнением (5.1.2). В этом видится шаг вперед по сравнению с полевыми представлениями классической электродинамики, что должно привести к нахождению феноменологических соотношений термомеханики для более широких областей параметров состояния вещества, чем в электродинамике.

Располагая формулами для U_k и θ , а также принимая, что характер силового взаимодействия между атомами вещества по закону обратных квадратов расстояния сохраняется во всех его состояниях, а не только на линии идеального газа, приходим к выводу, что сопряженная с θ обобщенная координата $K_k V$ должна быть следующей:

$$K_k V = 3R_\mu V (zT/v_\mu)^{1/2}, \quad (5.3.2)$$

или в записи через θ :

$$K_k V = 3R_\mu V \theta. \quad (5.3.3)$$

Отличие экстенсивной величины $K_k V$ (5.3.3) от ее выражения $K_k V_d$ (2.6.2) для вещества на кривой идеального газа проявляется только в одном: в нее вместо объема V_d вошел объем V . Отмеченное различие отображает один из качественных признаков координаты состояния: она должна быть прямо пропорциональной массе, а тем самым, и объему вещества. В (2.6.2) это положение выполняется через объем V_d на линии идеального газа, а в (5.3.3) — через объем V материального тела.

В соответствии с θ (5.3.1) и $K_k V$ (5.3.2) тепловая энергия U_k (5.1.5) может быть представлена в форме

$$U_k = \theta K_k V / 2, \quad (5.3.4)$$

которая совершенно сходна с таковой для $U_{k,l}$ (2.6.1).

В записи через p (2.3.3) координата $K_k V$ получает выражение

$$K_k V = 3R_{\mu}^{1/2} p^{1/2} V, \quad (5.3.5)$$

структурно сходное с (2.6.3). Это означает, что все доказательства соответствия θ обобщенной силе тепловой энергии, приведенные в предыдущей главе применительно к веществу на линии идеального газа, остаются в полной мере пригодными и для вещества в любом его состоянии.

Представив выражение (5.3.2) в виде

$$K_k V = 3R_{\mu} z V_d (T/v_{\mu,ид})^{1/2}, \quad (5.3.6)$$

обнаруживаем, что в него вошел дополнительный по сравнению с (2.6.4) безразмерный множитель z , в общем случае отличный от единицы и равный ей на линии идеального газа. В формуле (5.3.6) он занимает такое же место, как ϵ в (1.6.19) и в (1.6.31). Тем самым отличие выражения для

$$U_k = {}^{3/2} R_{\mu} z V_d \theta^2 \quad (5.3.7)$$

от $U_{k,l}$ (2.6.5) в отношении аналитической структуры точно такое же, как U_s (1.6.15) от $U_{s,b}$ (1.6.11) и как U_m (1.6.27) от $U_{m,b}$ (1.6.23). Это свидетельствует о том, что принцип структурной аналогии в формулах для энергий U_k , U_s и U_m сохраняется и в состояниях вещества за пределами линии идеального газа.

Кроме того, из (5.3.7) и (2.6.5) видно, что численное несовпадение энергий U_k и $U_{k,l}$ при одной и той же температуре происходит за счет различия только координат $K_k V$ и $K_k V_d$, обусловленного присутствием в первой из них коэффициента сжимаемости z . Если же сопоставлять объемные плотности энергий U_k/V и $U_{k,l}/V_d$, то оказывается, что при одних и тех же значениях температуры или давления они одинаковы.

Этот факт находится в полном соответствии с термодинамической теорией фазовых равновесий, согласно которой сосуществующие фазы имеют одинаковые значения давления и температуры. С позиций излагаемого полевого метода они имеют еще и одинаковые значения объемных плотностей тепловой энергии.

5.4. ПОЛЕВОЕ ВЫРАЖЕНИЕ РЕПУЛЬСИВНОЙ ЭНЕРГИИ

Выявив предполагаемо верные соотношения для тепловой энергии U_k и ее обобщенных силы и координаты, попытаемся путем подобного анализа отыскать феноменологически строгие выражения для репульсивной энергии в веществе, а также для ее сопряженных параметров. Исходной предпосылкой в поиске выражения для $U_{от}$ остается предположение, что характер силового репульсивного взаимодействия между атомами в веществе и вне линии идеального газа сохраняется прежним.

Имея это в виду, а также допуская наличие используемой аналогии в аналитической структуре выражений для энергий различной физической природы, представим репульсивную энергию в форме

$$U_{от} = \theta K_{от} V / 2, \quad (5.4.1)$$

сходной с (3.2.11).

Для подразделения ее на сопряженные силу θ и координату $K_{от} V$ вновь воспользуемся теоремой о вириале. В соответствии с ней и по аналогии с (3.2.6) будем считать, что $U_{от}$ вдвое больше U_k . Тем самым согласно (5.1.5) репульсивная энергия

$$U_{от} = 3pV \quad (5.4.2)$$

или

$$U_{от} = 3zRmT. \quad (5.4.3)$$

В дополнение к сказанному нет никаких видимых причин, по которым θ (5.3.1) с точностью до прежнего постоянного множителя не может оставаться обобщенной силой $U_{от}$ наряду с таковой для U_k . А если это так, то в соответствии с (5.4.1) и (5.3.2)

$$K_{от} V = 6R_{\mu} V (zT/v_{\mu})^{1/2} \quad (5.4.4)$$

или в записи через θ :

$$K_{от} V = 6R_{\mu} V \theta. \quad (5.4.5)$$

Для удобства проведения последующего анализа координату $K_{от} V$ представим еще и в записи через давление p :

$$K_{от} V = 6R_{\mu}^{1/2} p^{1/2} V. \quad (5.4.6)$$

Введя в (5.4.6) объем $V_{л}$, находим:

$$K_{от}V = 6R_{\mu}zV_{л}(T/v_{\mu,ид})^{1/2}, \quad (5.4.7)$$

откуда следует, что энергии $U_{от}$ (5.4.1) можно придать форму

$$U_{от} = 3R_{\mu}zV_{л}\theta^2. \quad (5.4.8)$$

В (5.4.7) коэффициент сжимаемости z занимает такое же место, как ϵ в DV (1.6.19) и μ в BV (1.6.31), а в (5.4.8) — как ϵ в U_{σ} (1.6.15) и μ в U_{μ} (1.6.27).

Из сопоставления (5.4.8) и (3.2.8) обнаруживаем, что численное несовпадение энергий $U_{от}$ и $U_{от,л}$ при одной и той же температуре обусловлено различием только их координат $K_{от}V$ и $K_{от}V_{л}$, поскольку в первую из них входит коэффициент сжимаемости. Объемные же плотности $U_{от}/V$ и $U_{от,л}/V_{л}$ энергий $U_{от}$ и $U_{от,л}$ при одних и тех же значениях p и T совпадают. В целом для $U_{от}$ и $U_{от,л}$ имеют место те же обсужденные выше взаимосвязи, что и для тепловых энергий $U_{к}$ и $U_{к,л}$.

Из приведенных полевых соотношений, уже достаточно многочисленных, видно, что те из них, которые относятся к атомному веществу при любых параметрах его состояния, отличаются от таковых на линии идеального газа лишь одним: в них вместо объема $V_{л}$ фигурирует объем V ; в остальном же они полностью воспроизводят друг друга. Это позволяет провести с ними те же аналитические преобразования, которые были выполнены в предыдущей главе, и тем самым убедиться в феноменологической строгости получаемых результатов вне зависимости от значений параметров состояния, при которых находится гомогенное вещество.

Для дальнейшего анализа удобно ввести совокупную теплоемкостивную энергию.

$$U^{(2)} = U_{к} + U_{от}, \quad (5.4.9)$$

которая может быть представлена в трех видах: через температуру T :

$$U^{(2)} = \frac{9}{2}zRmT, \quad (5.4.10)$$

через тепловую напряженность θ :

$$U^{(2)} = \frac{9}{2}R_{\mu}V\theta^2, \quad (5.4.11)$$

через давление p :

$$U^{(2)} = 9pV/2. \quad (5.4.12)$$

5. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ТОЖДЕСТВО ДЛЯ ТЕПЛО-РЕПУЛЬСИВНОЙ СИСТЕМЫ

Перейдем к доказательству того, что использование θ (2.3.3), $K_x V$ (5.3.5) и $K_{от} V$ (5.4.6) как обобщенных силы и координат тепловой и репульсивной энергий приводит к результатам, находящимся в соответствии с законом сохранения энергии и первым началом термодинамики.

По тем же самым соображениям, которые были подробно изложены при обосновании формы тождества (4.1.3), запишем:

$$dU^{(2)} = d(\theta K_x V/2) + \theta d(K_{от} V) - 3pdV \quad (5.5.1)$$

или

$$d(9pV/2) - d(3pV/2) + (p^{1/2}/R_\mu^{1/2}) d(6R_\mu^{1/2} \cdot p^{1/2} V) - 3pdV.$$

Подставив в равенство (5.5.1) величины θ (2.3.3), $K_{от} V$ (5.4.6) и $K_x V$ (5.3.5), убеждаемся, что оно, как и (4.1.3), выполняется во всех равновесных изопроцессах, т. е. оказывается тождеством. Подтвердим сказанное.

В изохорном процессе ($V = \text{const}$) левая часть (5.5.1) равна $^{9}/_2 Vdp$. Правая часть:

$$d(3pV/2) + (p^{1/2}/R_\mu^{1/2}) d(6R_\mu^{1/2} p^{1/2} V) - 3pdV = \\ = ^{3}/_2 Vdp + p^{1/2} [^{6}/_2 V(1/p^{1/2}) dp] = ^{9}/_2 Vdp,$$

т. е. равна той же величине, что и левая.

В изобарном процессе ($p = \text{const}$) левая часть (5.5.1) равна $^{9}/_2 pdV$. Правая часть:

$$d(3pV/2) + (p^{1/2}/R_\mu^{1/2}) d(6R_\mu^{1/2} p^{1/2} V) - 3pdV = \\ = ^{3}/_2 pdV + p^{1/2} \cdot 6p^{1/2} dV - 3pdV = ^{3}/_2 pdV + 3pdV = ^{9}/_2 pdV$$

совпадает с левой.

В изотермическом процессе ($T = \text{const}$) левая часть (5.5.1) равна $d(^{9}/_2 pV)$. Правая часть:

$$d(3pV/2) + (p^{1/2}/R_\mu^{1/2}) d(6R_\mu^{1/2} p^{1/2} V) + p^{1/2} (^{6}/_2 Vdp) - 3pdV = \\ = d(3pV/2) + 6pdV + 3Vdp - 3pdV = d(^{9}/_2 pV)$$

равна левой.

Как видим, проведенные расчеты подтверждают, что для гипотетической макросистемы, когда во внимание принимаются только тепловая и репульсивная энергии, равенство (5.5.1) представляет собой термомеханическое тождество. Как и (4.1.3) оно выполняется при численном значении коэффициента в (5.4.4) равном лишь шести. Это свидетельствует о том, что,

во-первых, подразделение $U^{(2)}$ (5.4.9) на тепловую U_k (5.1.5) и репульсивную $U_{от}$ (5.4.2) энергии является единственно возможным, и во-вторых, оно не зависит от параметров состояния вещества не только на линии идеального газа, но и вне ее.

При изъятии из обеих сторон тождества (5.5.1) дифференциалов тепловой энергии, оно упрощается до форм:

$$d(\theta K_{от} V/2) = \theta d(K_{от} V) - 3pdV, \quad (5.5.2)$$

$$dU_{от} = \theta d(K_{от} V) - 3pdV, \quad (5.5.3)$$

аналогичных таковым в (4.2.5) и (4.2.6).

Поскольку тепловая энергия атомного вещества определяется выражением (5.1.6), ее изменение в процессе, равное

$$d(^3/2zRmT) = ^3/2zRmdT + ^3/2RmTdz, \quad (5.5.4)$$

отображается уже не одним слагаемым, как это имеет место на линии идеального газа, а двумя. При этом во втором слагаемом изменяемая величина z при постоянной температуре T является функцией объема. Зависимость изменения U_k , а тем самым и энергии $U_{от}$ от двух параметров вполне понятна, поскольку в гомогенной области состояний вещества любая термодинамическая величина определяется двумя параметрами.

Но это же свидетельствует еще и о другом: в общем случае изменение тепловой энергии в атомном веществе сопровождается силовым воздействием не только на атомы, что отображается первым слагаемым в (5.5.4), но и на систему в целом, о чем говорит наличие второго слагаемого. Другими словами, если на линии идеального газа силовое воздействие на атомы, ведущее к изменению их импульсов, не приводит к изменению объема макросистемы в целом, то вне линии изменения импульсов атомов уже ведут и к изменению объема всей макросистемы, о чем и свидетельствует наличие второго слагаемого. Но процесс, связанный с изменением объема макросистемы при постоянной температуре, есть не что иное как работа.

Отсюда видно, что теплота самым непосредственным образом связана с работой системы. По сути дела уравнение (5.5.4) наглядным образом раскрывает аналитическое содержание принципа эквивалентности тепла и работы в атомной макросистеме. Еще более отчетливо этот принцип просматривается, если тепловую энергию U_k выразить через давление и объем. Тогда (5.5.4) получает форму

$$d(^3/2pV) = ^3/2Vdp + ^3/2pdV. \quad (5.5.5)$$

Первые и вторые слагаемые в (5.5.4) и (5.5.5) соответственно равны друг другу. В самом деле, воспользовавшись калорическими уравнениями состояния (5.1.5) и (5.1.6), находим, что при $V = \text{const}$ и $z = \text{const}$

$$^{3/2}Vdp = ^{3/2}zRmdT, \quad (5.5.6)$$

а при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$^{3/2}pdV = ^{3/2}RmTdz. \quad (5.5.7)$$

Наличие двух слагаемых в (5.5.4) и (5.5.5) говорит о следующем. Если в веществе на линии идеального газа тепловая энергия может изменяться лишь в результате внешнего воздействия на систему, то в веществе вне линии идеального газа изменение тепловой энергии может происходить как за счет воздействия извне, так и за счет процессов, протекающих в самой системе. В частности, это могут быть процессы с диссипацией.

Если допустить, что $z = \text{const}$, то второе слагаемое в (5.5.4) исчезает и формула принимает упрощенную форму, соответствующую линейному приближению в электродинамике Максвелла. Но реально вещества с $z = \text{const}$ не существуют, поэтому в проводимом анализе принимается $z = \text{var}$ и используются его опытные значения. Последнее весьма существенно, так как именно учет нелинейности термических свойств сохраняет феноменологическую строгость получаемых термомеханических соотношений при любых параметрах состояния вещества, чего нет в классической электродинамике.

5.6. ЭНТРОПИЯ ТЕПЛО-РЕПУЛЬСИВНОЙ СИСТЕМЫ

Из сопоставления тождеств (4.1.3) и (5.5.1) следует, что при справедливости используемой аналогии должно соблюдаться равенство

$$d(\theta K_x V/2) + \theta d(K_{от} V) = 3TdS^{(2)}, \quad (5.6.1)$$

где верхний индекс (2) у величины $S^{(2)}$, которую мы условились называть энтропией, вновь указывает на то, что она относится только к тому случаю, когда в физическом явлении учитываются лишь две энергетические составляющие: тепловая U_x и репульсивная $U_{от}$.

Из (5.6.1) следует, что

$$dS^{(2)} = (1/3T) [d(\theta K_x V/2) + \theta d(K_{от} V)], \quad (5.6.2)$$

откуда видно, что в случае двух учитываемых энергий изменение энтропии $dS^{(2)}$ зависит от них обеих, при этом функционально различно.

Проведя с уравнением (5.6.1) те же самые преобразования, что и в разд. 4.3, получаем выражения

$$d_V S^{(2)} = \frac{3}{2} \frac{V}{T} dp, \quad (5.6.3)$$

$$d_p S^{(2)} = \frac{5}{2} \frac{p}{T} dV, \quad (5.6.4)$$

воспроизводящие аналитические формы (4.3.2) и (4.3.3), а также совпадающие с таковыми (4.3.5) и (4.3.6) для идеального газа.

В то же время для изотермического процесса

$$d_T S^{(2)} = \frac{1}{3T} \left[\frac{3}{2} p dV + \frac{3}{2} V dp + \theta d(K_{от} V) \right] \quad (5.6.5)$$

или

$$d_T S^{(2)} = \frac{1}{3T} \left[d \left(\frac{3}{2} pV \right) + p dV \right], \quad (5.6.6)$$

и, как видим, формула (4.3.7) для идеального газа уже не воспроизводится. Это говорит о следующем: учет коэффициента z не позволяет форму изотермических соотношений, полученных для идеального газа, безоговорочно переносить на состояния вне ее.

Клаузиус же допускал это неоднократно. Вот один из примеров подобного рода. Для установления вида функции Карно он рассматривал обратимый цикл Карно для идеального газа, предполагая реальность существования последнего. Затем полученные выражения для функции Карно и коэффициента полезного действия обратимого идеального цикла Карно Клаузиус распространил на все обратимые циклы и на все реальные рабочие тела. В связи с таким обобщением он писал [19]: «то обстоятельство, что... функция обеих температур не зависит от природы изменяющегося тела, дает нам в руки средство определить эту функцию, ибо как только форма этой функции найдена для какого-нибудь тела, она может рассматриваться как имеющая всеобщее значение. Среди различных классов тел особенно пригодными для подобного определения являются идеальные газы, ибо их законы известны с наибольшей точностью». Приведенные выше соотношения отчетливо показывают, что этот вывод нельзя считать корректным, в частности, из-за перемены коэффициента сжимаемости z .

Рассматривая процесс превращения тепла в механическую работу Клаузиус пришел к заключению, что воздействие тепла всегда ведет к ослаблению связи между молекулами и тем самым

увеличению среднего расстояния между ними. Для того, чтобы отобразить это обстоятельство аналитически, он ввел новую функцию состояния тела z^* (z — в обозначениях Клаузиуса), назвав ее дисгрегацией. По Клаузиусу, тепло стремится увеличить дисгрегацию. Так как при подводе тепла система совершает работу, а дисгрегация тела возрастает, количество совершенной работы оказывается в определенном отношении к величине, на которую возросла дисгрегация. В результате Клаузиус пришел к уравнению

$$dQ/T = (dH/T) + dz^*, \quad (5.6.7)$$

где dH — изменение теплоты в теле [как и в (4.3.16)].

Введя затем энтропию, он представил ее изменение суммой двух слагаемых:

$$dS = (dH/T) + dz^*, \quad (5.6.8)$$

где dH/T зависит только от температуры; dz^* зависит только от конфигурации.

Записав соотношение (5.6.6) с учетом (5.5.7) в форме

$$d_T S^{(2)} = (dU_K/T) + {}^3/{}_2 R m dz, \quad (5.6.9)$$

обнаруживаем, что структурно оно сходно с (5.6.8), а значит, также не противоречит взглядам Клаузиуса.

Отметим, что дисгрегация представлялась Клаузиусу даже более фундаментальной характеристикой процесса превращения тепла в работу, чем энтропия, и он пытался интерпретировать энтропию в понятиях молекулярного строения тел с помощью дисгрегации. И хотя на этом пути ему не удалось достичь сколько-нибудь существенных успехов, тем не менее Максвелл высоко оценил его усилия в этом направлении, а Гиббс назвал дисгрегацию Клаузиуса гениальной интуицией. Из изложенного выше можно сделать вывод, что дисгрегация по Клаузиусу в описываемом методе отображается коэффициентом сжимаемости z .

7. КВАЗИТЕПЛОЕМКОСТНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ТЕПЛА ДИССИПАЦИИ

В разд. 4.5 отмечалось, что в изохорном процессе тепло диссипации можно представить не только через произведение $d(K_{от} V_d)$, но и через форму, аналогичную $C_{V_{ид}} dT$. Покажем, что для тепло-репульсивной системы это положение остается действительным и вне линии идеального газа.

Для доказательства вновь введем в рассмотрение условные

второе уменьшенные экстенсивные величины, подобно тому, как это было сделано в разд. 4.4. Условные тепловая

$$U'_k = U_k/3 - pV/2 \quad (5.7.1)$$

и репульсивная

$$U'_{от} = U_{от}/3 - pV \quad (5.7.2)$$

энергии приводят к следующей форме термомеханического тождества:

$$dU'^{(2)} = d(\theta K'_k V/2) + \theta d(K'_{от} V) - pdV, \quad (5.7.3)$$

где вместо $U^{(2)}$ (5.4.11), $K_{от}V$ (5.4.5) и K_kV (5.3.5) соответственно фигурируют:

$$U'^{(2)} = \frac{3}{2} R_\mu V \theta^2, \quad (5.7.4)$$

$$K'_{от} V = 2R_\mu V \theta - 2R_\mu^{1/2} p^{1/2} V, \quad (5.7.5)$$

$$K'_k V = R_\mu V \theta - R_\mu^{1/2} p^{1/2} V. \quad (5.7.6)$$

Упростим соотношение (5.7.3) тем, что изыдем из обеих его частей дифференциал условной тепловой энергии

$$U'_k = \theta K'_k V/2. \quad (5.7.7)$$

В результате получаем

$$d(\theta K'_{от} V/2) - \theta d(K'_{от} V) - pdV \quad (5.7.8)$$

или

$$dU'_{от} - \theta d(K'_{от} V) - pdV. \quad (5.7.9)$$

Само доказательство правомерности любой из форм $-\theta d(K_{от} V)$ и $C_V dT$ для представления $d_V Q$ проведем несколько иначе, чем это было сделано в разд. 4.5 и вот почему: для идеального атомного газа теплоемкость $C_{V_{нд}}$ (4.5.21) количественно известна и она постоянна, а поэтому было удобно форму $\theta d(K_{от} V)$ приводить к виду $C_{V_{нд}} dT$. Для реального атомного вещества теплоемкость C_V количественно переменна, а ее феноменологическое выражение в термодинамике отсутствует и поэтому способ, примененный в разд. 4.5, становится непригодным. Здесь просматривается иная возможность: пользуясь формой $\theta d(K_{от} V)$, попытаемся найти такую полевую величину, которая в полевых переменных имела бы зависимости, аналогичные таковым для C_V в термодинамике. Если такая величина действительно найдется, то она может рассматриваться как полевой аналог теплоемкости C_V , а значит, и форму $\theta d(K_{от} V)$ можно считать столь же правомерной для представления тепла $d_V Q$, как и форму $C_V dT$.

В свете сказанного обратим внимание на одну особенность изохорного изменения втрое уменьшенной координаты $K'_{от}V$, для чего по аналогии с частной производной $(\partial U/\partial T)_V$, определяющей изохорную теплоемкость C_V :

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V \quad (5.7.10)$$

введем в рассмотрение частную производную $(\partial U'_{от}/\partial \theta)_V$. Воспользовавшись $U'_{от}$ (5.7.2) и θ (2.3.3), находим, что

$$(\partial U'_{от}/\partial \theta)_V = K'_{от}V. \quad (5.7.11)$$

Ранее было показано, что именно $U'_{от,л}$, а не $U_{от,л}$ приводит к количественному совпадению с результатами для атомного идеального газа в термодинамике. А если это так, то координата $K'_{от}V$ должна быть полевым аналогом теплоемкости C_V .

Для подтверждения сказанного привлечем, например, известное термодинамическое соотношение для C_V :

$$C_V = T (\partial S/\partial T)_V. \quad (5.7.12)$$

Если $K'_{от}V$ есть полевой аналог C_V , то должно выполняться следующее равенство:

$$K'_{от}V = \theta [\partial (K'_{от}V)/\partial \theta]_V, \quad (5.7.13)$$

ибо $K'_{от}V$ в изохорном процессе одновременно является аналогом энтропии $S^{(2)}$. Проведя дифференцирование правой части равенства (5.7.13), убеждаемся, что оно действительно выполняется.

Далее известно, например, термодинамическое соотношение:

$$C_V = -T (\partial p/\partial T)_V (\partial V/\partial T)_S. \quad (5.7.14)$$

По аналогии с ним должно соблюдаться равенство

$$K'_{от}V = -\theta (\partial p/\partial \theta)_V (\partial V/\partial \theta)_{K'_{от}V}. \quad (5.7.15)$$

Подтвердим справедливость (5.7.15). Согласно (2.3.3)

$$(\partial p/\partial \theta)_V = 2R_{\mu}^{1/2} p^{1/2}, \quad (5.7.16)$$

$$(\partial V/\partial \theta)_{K'_{от}V} = R_{\mu}^{1/2} (\partial V/\partial p^{1/2})_{K'_{от}V}. \quad (5.7.17)$$

Постоянство $K'_{от}V$ в частной производной правой части (5.7.17) эквивалентно равенству

$$d(p^{1/2}V) = 0, \quad (5.7.18)$$

из которого следует, что

$$(\partial V/\partial p^{1/2})_{K'_{от}V} = -V/p^{1/2} \quad (5.7.19)$$

Введя (5.7.16), (5.7.17) и (5.7.19) в уравнение (5.7.15), обнаруживаем, что соблюдается равенство сторон.

Приведем еще один пример. Из термодинамики известно, что

$$(\partial C_V / \partial V)_T = T(\partial^2 p / \partial T^2)_V. \quad (5.7.20)$$

В рамках обговоренной аналогии для $K'_{от} V$ должно иметь место равенство

$$[\partial (K'_{от} V) / \partial V]_{\theta} = \theta (\partial^2 p / \partial \theta^2)_V. \quad (5.7.21)$$

Убедимся, что оно соблюдается. В самом деле, воспользовавшись (5.7.5), находим:

$$[\partial (K'_{от} V) / \partial V]_{\theta} = 2R_{\mu}^{1/2} p^{1/2}, \quad (5.7.22)$$

а из (5.7.16) следует, что

$$(\partial^2 p / \partial \theta^2)_V = 2R_{\mu}. \quad (5.7.23)$$

Умножив правую часть (5.7.23) на θ (2.33) обнаруживаем, что их произведение совпадает с правой частью (5.7.22). Тем самым справедливость равенства (5.7.21) доказана.

Итак для тепла в изохорном процессе одинаково употребимы как форма $C_V dT$, так и форма $\theta d(K'_{от} V)$. В свою очередь в полевом методе при $V = \text{const}$ формы $\theta d(K'_{от} V)$ и $K'_{от} V d\theta$ также равноправны. Все это наглядным образом подтверждает принятое в термодинамике положение, что теплообмен совершается без силового воздействия на систему, т. е. без изменения ее объема. Зависимости, аналогичные изменению теплоемкости C_p , для $K'_{от} V$ не наблюдаются. Это свидетельствует о том, что произведение $\theta d(K'_{от} V)$ связано лишь с теплом, но не работой. Теперь энтропия $S^{(2)}$ сохраняет свое качество чисто тепловой характеристики только в изохорном процессе, в других же процессах она оказывается связанной как с тепловыми эффектами, так и с работой, а значит, уже не имеет одной физической природы и потому не может быть аналогом обобщенной координаты Y_i (1.3.2). При этом силовой эффект в $S^{(2)}$ вносится через первое слагаемое в правой части (5.6.2), т. е. через тепловую энергию вещества.

Результаты, полученные в приведенных примерах, можно рассматривать с разных точек зрения. В частности, они убеждают, что закон обратных квадратов расстояния для репульсивного взаимодействия остается действительным при любых параметрах вещества, а коэффициент сжимаемости z правильно учитывает отклонение обобщенных координат от их значений в состояниях на кривой идеального газа.

5.8. СВОБОДНАЯ РЕПУЛЬСИВНАЯ ЭНЕРГИЯ

Обратимся к условиям изохорно-изотермического сопряжения системы со средой. Из термодинамики известно, что работа $d_T A(V)$, совершаемая при постоянной температуре T и переменном объеме V , равна изменению свободной энергии F :

$$d_T A(V) = dF, \quad (5.8.1)$$

где

$$F = U - TS. \quad (5.8.2)$$

Применительно к рассматриваемому полевому методу аналог соотношения (5.8.2) можно записать в виде

$$F'_{от} = U'_{от} - \theta K'_{от} V. \quad (5.8.3)$$

Подставив в (5.8.3) величины $U'_{от}$ (5.7.2), θ (2.3.3) и $K'_{от} V$ (5.7.5), находим, что

$$F'_{от} = -pV. \quad (5.8.4)$$

В термодинамике произведение $-pV$ называют большим термодинамическим потенциалом Ω :

$$\Omega = -pV. \quad (5.8.5)$$

Как видим, численно он совпадает с $F'_{от}$:

$$F'_{от} = \Omega. \quad (5.8.6)$$

Так как $F'_{от}$ (5.8.3) является частью внутренней энергии, то ее, как и последнюю, можно попытаться представить в виде, аналогичном U . Проведя с этой целью те же самые преобразования, которые ранее были осуществлены с внутренней энергией, найдем, что обобщенной силой для $F'_{от}$ можно вновь принять величину θ (2.3.3); (естественно, с точностью только до знака), а условная координата $K'_{от} V$ получает такой же вид, что и $K'_{от} V$, но только со знаком минус:

$$K'_{от} V = -2R_{\mu}^{1/2} p^{1/2} V \quad (5.8.7)$$

или

$$K'_{от} V = -K'_{от} V. \quad (5.8.8)$$

Тем самым, можно записать

$$F'_{от} = \theta K'_{от} V / 2 \quad (5.8.9)$$

или в представлении через второе уменьшенную координату $K'_{от} V$:

$$F'_{от} = -\theta K'_{от} V / 2. \quad (5.8.10)$$

Убедимся в термодинамической корректности подразделения $F'_{от}$ на сопряженные силу θ и координату $K'_{от}V$ (5.8.7). Из термодинамики известно, что

$$dF = -SdT - pdV. \quad (5.8.11)$$

Если предполагаемое сходство в аналитической структуре F и $F'_{от}$ выполняется, то можно записать следующий аналог соотношения (5.8.11):

$$dF'_{от} = -K'_{от}Vd\theta - pdV. \quad (5.8.12)$$

Подставив в уравнение (5.8.12) $K'_{от}V$ (5.7.5) и θ (2.3.3), обнаруживаем, что (5.8.12) действительно выполняется.

Из (5.8.12) следует, что

$$K'_{от}V = -(\partial F'_{от}/\partial\theta)_V, \quad (5.8.13) \quad p = -(\partial F'_{от}/\partial V)_\theta. \quad (5.8.14)$$

Равенства (5.8.13) и (5.8.14) являются аналогами термодинамических выражений

$$S = -(\partial F/\partial T)_V \quad (5.8.15)$$

и

$$p = -(\partial F/\partial V)_T. \quad (5.8.16)$$

Так как, $F'_{от}$, подобно F , есть функция состояния, то ее вторая производная не зависит от последовательности дифференцирования. Значит, должно соблюдаться следующее равенство:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F'_{от}}{\partial \theta} \right)_V \right]_\theta = \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial F'_{от}}{\partial V} \right)_\theta \right]_V. \quad (5.8.17)$$

Располагая (5.8.13) и (5.8.14), находим:

$$[\partial (K'_{от}V)/\partial V]_\theta = (\partial p/\partial \theta)_V. \quad (5.8.18)$$

Перекрестное равенство (5.8.18) является аналогом уравнения Максвелла

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V. \quad (5.8.19)$$

Привлечем еще одно термодинамическое соотношение. Как известно,

$$C_V = -T(\partial^2 F/\partial T^2)_V, \quad (5.8.20)$$

но ранее было установлено, что в полевом представлении аналогом C_V является координата $K'_{от}V$. Следовательно, если аналогия между F и $F'_{от}$ сохраняется и на уровне вторых частных производных по собственным свободным параметрам, то для $F'_{от}$ должно иметь место равенство

$$K'_{от}V = -\theta(\partial^2 F'_{от}/\partial \theta^2)_V. \quad (5.8.21)$$

Воспользовавшись соответствующими величинами в выражении через p и V и проведя двойное дифференцирование обнаруживаем, что равенство (5.8.21) действительно имеет место.

Проверим термодинамическую корректность взаимосвязи $F'_{от}$ и $U'_{от}$ в (5.8.3) еще и следующим образом. По аналогии с (5.8.10) можно записать:

$$\theta = [\partial U'_{от} / \partial (K'_{от} V)]_V. \quad (5.8.22)$$

Подставив (5.8.22) в (5.8.3), приходим к выражению

$$F'_{от} = U'_{от} - K'_{от} V [\partial U'_{от} / \partial (K'_{от} V)]_V, \quad (5.8.23)$$

аналогичному по аналитическому виду термодинамическому

$$F = U - S(\partial U / \partial S)_V. \quad (5.8.24)$$

В то же время, заменив в (5.8.22) $K'_{от} V$ по (5.8.13), получаем уравнение

$$U'_{от} = F'_{от} - \theta(\partial F'_{от} / \partial \theta)_V, \quad (5.8.25)$$

аналогичное термодинамическому

$$U = F - T(\partial F / \partial T)_V. \quad (5.8.26)$$

Проведя соответствующие операции преобразования, обнаруживаем соблюдение равенств (5.8.23) и (5.8.25).

Рассмотренные соотношения убеждают в правильности выделения втрое уменьшенной свободной репульсивной энергии. Если же говорить не об уменьшенной, а о действительной свободной репульсивной энергии $F_{от}$, то в соответствии с равенствами

$$U_{от} = 3U'_{от} \quad (5.8.27)$$

и

$$K_{от} V = 3K'_{от} V \quad (5.8.28)$$

из (5.8.3) находим, что

$$F_{от} = U_{от} - \theta K_{от} V \quad (5.8.29)$$

или

$$F_{от} = 3F'_{от}. \quad (5.8.30)$$

Как видим, и по отношению к свободной репульсивной энергии все термодинамические соотношения также выполняются.

5.9. РЕПУЛЬСИВНАЯ ЭНЕРГИЯ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Введение энтропии посредством дифференциального уравнения (1.3.1) приводит к тому, что ее абсолютное значение определяется лишь с точностью до аддитивной постоянной, значение которой зависит от выбора нуля ее отсчета. В частности, по теореме Нернста при абсолютном нуле температуры энтропия равна некоторому постоянному для всех веществ значению S_0 , отличному от нуля. В то же время в соответствии с постулатом Планка $S_0 = 0$. Поскольку $K_{от}V$ и K_kV определяются только экспериментально измеряемыми величинами, то в отличие от энтропии S в некоторых случаях можно прямо установить их предельные значения при $T = 0$.

Так, для $K_{от}V$ и K_kV имеет место аналог постулата Планка

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (5.9.1)$$

В самом деле, поскольку при $T \rightarrow 0$ давление $p \rightarrow 0$, а $V \neq \infty$, то согласно (5.4.6) и (5.3.5) имеем

$$\lim_{T \rightarrow 0} (K_{от}V) = 0 \quad (5.9.2)$$

и

$$\lim_{T \rightarrow 0} (K_kV) = 0. \quad (5.9.3)$$

Далее согласно тепловой теореме Нернста

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial S / \partial T)_p = 0. \quad (5.9.4)$$

Покажем, что к такому же пределу стремится, например, и частная производная

$$[\partial (K_{от}V) / \partial T]_p = 6R\mu^{1/2} p^{1/2} (\partial V / \partial T)_p. \quad (5.9.5)$$

Действительно, в соответствии с третьим началом термодинамики

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial V / \partial T)_p = 0, \quad (5.9.6)$$

а значит, и

$$\lim_{T \rightarrow 0} [\partial (K_{от}V) / \partial T]_p = 0. \quad (5.9.7)$$

Как видим, пределы в (5.9.4) и (5.9.7) совпадают.

По теореме Нернста при $V = \text{const}$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial S / \partial T)_V = 0. \quad (5.9.8)$$

Дифференцируя (5.4.6) по температуре при постоянном объеме, находим

$$[\partial(K_{от}V)/\partial T]_V = 6R_{\mu}^{1/2}V(\partial p^{1/2}/\partial T)_V \quad (5.9.9)$$

или в более удобной форме

$$[\partial(K_{от}V)/\partial T]_V = (3R_{\mu}^{1/2}V/p^{1/2})(\partial p/\partial T)_V. \quad (5.9.10)$$

Из (5.9.10) видно, что для изохорной производной однозначный ответ в отношении ее предельного значения при $T \rightarrow 0$ сразу не получается и вот почему: так как с приближением температуры к абсолютному нулю одновременно и $p^{1/2} \rightarrow 0$, то согласно (5.9.10) равенство

$$\lim_{T \rightarrow 0} [\partial(K_{от}V)/\partial T]_V = 0 \quad (5.9.11)$$

справедливо лишь при условии, что частная производная $(\partial p/\partial T)_V$ стремится к нулю быстрее, чем $p^{1/2}$. Предельное условие (5.9.11) может быть постулировано так же, как это сделано Нернстом в отношении изменения энтропии S (5.9.8), но разумно это делать только после доказательства хотя бы на имеющемся ограниченном опытном материале, что стремление к нулю производной $(\partial p/\partial T)_V$ действительно происходит быстрее, чем $p^{1/2}$.

Как видим, отдельные характерные особенности, которые применительно к энтропии постулируются, для координаты $K_{от}V$ следуют непосредственно из ее аналитического выражения. Поскольку координата $K_{от}V$ отличается от $K_{от}V$ лишь численным множителем, то все отмеченное в равной мере относится и к ней.

Теперь рассмотрим некоторые предельные соотношения для теплоемкостей. В соответствии с теоремой Нернста

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0, \quad (5.9.12) \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0. \quad (5.9.13)$$

Располагая (5.6.3) и (5.6.4), а также имея в виду, что

$$C_p = T(\partial S/\partial T)_p, \quad (5.9.14)$$

обнаруживаем, что применительно лишь к двум учитываемым видам энергии величины $C_V^{(2)}$ и $C_p^{(2)}$, аналогичные теплоемкостям C_V и C_p , также стремятся к нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V^{(2)} = \frac{3}{2} \lim_{T \rightarrow 0} V \lim_{T \rightarrow 0} (\partial p/\partial T)_V = 0, \quad (5.9.15)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p^{(2)} = \frac{5}{2} \lim_{T \rightarrow 0} p \lim_{T \rightarrow 0} (\partial V/\partial T)_p = 0 \quad (5.9.16)$$

в силу предельных нулевых значений их частных производных.

Итак, характер предельных изменений координат $K_{от}V$ и K_kV находится в полном согласии с закономерностями, определяемыми третьим началом термодинамики. Следовательно, и с этой точки зрения величины θ , $K_{от}V$ и K_kV могут рассматриваться как взаимно сопряженные обобщенные сила и координаты.

Недавно предпринята попытка обосновать наличие в природе пятого фундаментального взаимодействия — отталкивания масс. Существующие опытные данные не позволяют придти к единому мнению в этом вопросе и поэтому с позиции эксперимента, пока он остается бездоказательным. Однако наличие строгих феноменологических соотношений, представленных через полевые параметры, показывает, что отталкивание масс как природный феномен несомненно существует и оно определяет многие фундаментальные закономерности. С этой точки зрения вопрос решается в пользу его признания.

Часть II

НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ТЕОРИИ САМООРГАНИЗАЦИИ

ГЛАВА 6

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ ВЗАИМНОГО ПРИТЯЖЕНИЯ АТОМОВ В ВЕЩЕСТВЕ НА ЛИНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

6.1. АТТРАКТИВНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ АТОМНОГО ВЕЩЕСТВА

Проведенный выше анализ относился к учету лишь одной потенциальной составляющей внутренней энергии U (1.2.1) вещества, а именно, к репульсивной энергии, обусловленной неупругими столкновениями атомов между собой. В рамках аксиомы перманентности материи наличие в веществе потенциальной энергии отталкивания обязательно должно приводить к существованию в нем и потенциальной энергии притяжения (аттрактивной энергии), ибо в противном случае вещество просто бы рассеялось, что в конечном итоге привело бы к исчезновению материи. Дальнейшая задача как раз и состоит в том, чтобы эту энергию выявить, установить ее физическую природу и ввести в качестве составляющей во внутреннюю энергию вещества.

Поясним сказанное, обратившись к соотношениям (2.1.4) и (2.1.5). В предыдущих главах рассматривались энергии, взаимосвязанные лишь с тангенциальной силой \vec{F}_τ (2.1.4) при квазипрямолинейном хаотическом движении атомов. Теперь обсудим потенциальную энергию тоже квазипрямолинейного перемещения атомов, но возникающего уже из-за действия нормальной силы \vec{F}_n (2.1.5), и потому направленного перпендикулярно к вектору \vec{v} . Под суммарным воздействием сил \vec{F}_τ и \vec{F}_n движение атомов из прямолинейного превращается в криволинейное поступательное. В результате квазиравновесному состоянию однородной изотропной макросистемы должно соответствовать равномерное круговое движение каждой ее массы m по дуге с радиусом кривизны R и постоянной угловой скоростью

$$\vec{\omega} = \vec{v}/R. \quad (6.1.1)$$

Согласно классической механике в рассматриваемом случае нормальная сила

$$\vec{F}_n = -m\omega^2\vec{R} \quad (6.1.2)$$

пропорциональна радиусу кривизны и квадрату угловой скорости, а ее вектор направлен к центру вращения, т. е. \vec{F}_n является центростремительной силой.

Успешное применение к тепловой и репульсивной энергиям атомов в веществе предложенного метода структурной аналогии в аналитическом описании энергий различной физической природы дает право думать о его глубокой, фундаментальной основе. Высказанное предположение подкрепляется тем, что этим же методом удалось полностью описать и аттрактивную энергию, о которой идет речь.

Приступая к проведению соответствующего анализа, прежде всего заметим, что учет аттрактивной энергии атомов должен быть выполнен феноменологически строго, т. е. так же, как это только что было сделано применительно к U_k и $U_{от}$. Для установления ее физической природы вновь обратимся к состоянию разреженного газа и вновь при его обсуждении воспользуемся теоремой о вириале. В соответствии с последней в рассматриваемом нами случае характер силового взаимодействия атомов уже предопределен: согласно (2.1.5) взаимодействие должно происходить по закону обратных квадратов расстояния, поскольку речь идет только о поступательном движении атомов. Но в отсутствие электрического и магнитного полей этому требованию отвечает лишь одно из известных фундаментальных взаимодействий — гравитационное. Тем самым приходим к един-

ственно возможному варианту: механическая энергия взаимного притяжения финитно перемещающихся атомов разреженного газа имеет ту же самую физическую природу, что и энергия притяжения масс в законе всемирного тяготения Ньютона. Сформулированное положение принимается в качестве рабочей гипотезы по ходу ее использования доказываются, что следствия, к которым она приводит, не противоречат ни молекулярной кинетической теории, ни положениям феноменологической термодинамики. Это и понятно, ибо еще Ньютон подчеркивал, что открытый им закон всемирного тяготения имеет универсальный характер; он применим ко всем явлениям природы — химическим, механическим, небесным [36].

Дальнейшая задача заключается в том, чтобы найти логичный переход от соотношений механики к соотношениям термодинамики. Необходимость отыскания такого перехода обусловлена тем, что в классической механике понятие температуры отсутствует, в то время как в термодинамике оно является основополагающим. Поступим здесь так же, как это делается обычно: будем считать, что механика описывает движение и свойства макротел (макросистем) при абсолютном нуле температуры.

Феноменологическая термодинамика систем, обладающая энергией тяготения масс, считается еще не разработанным, хотя на пути ее создания достигнуты определенные успехи. Трудности ее разработки связывают с дальнедействием тяготения, из-за чего ряд интенсивных параметров, в частности число и давление, даже при квазиравновесии могут оказываться неодинаковыми по объему макросистемы. Вследствие этого внутренняя энергия теряет свойство аддитивности по отношению к массе и объему вещества, т. е. не выполняется один из постулатов феноменологической равновесной термодинамики.

Чтобы обойти отмеченное затруднение, вновь прибегнем к аналогии с электродинамикой и поступим так же, как это делается в термодинамике равновесных процессов при введении ее феноменологические соотношения электрического и магнитного слагаемых, о чем было сказано в разд. 1.2. Другими словами, будем пока считать, что взаимодействие, обусловленное тяготением масс, протекает мгновенно. В таком приближении оно не нарушает однородности макросистемы, а значит, энергия тяготения может быть введена в феноменологические равенства столь же обоснованно, как и репульсивная энергия.

Заметим, что энергия тяготения в принципе вводится и в соотношения термодинамики. Но при этом учитывается лишь гравитационная составляющая всей массы макросистемы в поле тяготения Земли, взаимодействием же атомов системы мех-

собой пренебрегают. Гуттенгейм [13] объясняет это следующим: «Изменение гравитационного поля, зависящего от присутствия материи в тех количествах, с которыми мы имеем дело при обычных химических и физических процессах, может не приниматься во внимание по сравнению с полем Земли... . Поэтому мы можем рассматривать гравитационное поле как вполне независимое от состояния изучаемой термодинамической системы. В этом смысле мы называем гравитационное поле внешним полем и рассматриваем гравитационный потенциал в каждой точке как величину, независимую от присутствия или состояния находящейся там материи. В силу этого факта абстрактные теории гравитационного и электростатического потенциала, хотя и параллельные во многих направлениях, все же имеют совершенно различное значение для термодинамических систем».

Как видим, Гуттенгейм подчеркивает существенное различие в подходах к учету гравитационного и электростатического взаимодействий в термодинамике. Мы же исходим из противоположного, а именно, что этот учет должен иметь аналогичный характер, поскольку в проводимом анализе речь идет не об учете поля тяготения Земли, а о притяжении атомов между собой, что не идентично первому.

Напомним, что в молекулярно-кинетической теории энергия притяжения атомов $W_{пр}$ в веществе в состоянии предельно разреженного газа принимается равной нулю. Но такой выбор нуля ее отсчета, как уже отмечалось ранее, является в большой мере произвольным и обоснованным только в случае, если и энергия отталкивания атомов в нем также принята нулевой; или, что то же самое, если неупругими столкновениями атомов в нем пренебрегают. В противоположность сказанному в проводимом нами анализе неупругие столкновения атомов даже в предельно разреженном газе являются принципиально учитываемым фактором. Следовательно, и энергию притяжения атомов $U_{пр}$ в нем также уже нельзя принимать нулевой.

Для ее нахождения обратимся к двум положениям. Во-первых, согласно теореме о вириале и вытекающему из нее равенству (3.2.4) на линии идеального газа она одинакова по величине и противоположна по знаку репульсивной энергии атомов $U_{от,л}$. А поскольку последняя численно нами уже определена, то в соответствии, например, с (3.2.10) для $U_{пр,л}$ должно быть справедливым следующее выражение:

$$U_{пр,л} = -3pV_{л}. \quad (6.1.3)$$

Его достоверность подтвердим, исходя еще из другого положения.

Известно [39], что в рамках представлений классической механики, т. е. при $T=0$, энергия гравитирующей сплошной среды, в каждой точке которой локальное механическое равновесие характеризуется давлением p , определяется интегралом

$$U_{\text{пр,кон}} = -3 \int_V p dV. \quad (6.1.4)$$

При выводе (6.1.4) принято, что на границе гравитирующего тела $p=0$. Поскольку уравнение (6.1.4) относится к сплошной среде при абсолютном нуле температуры (континууму), ясно, что давление p в ней не кинетическое, а молекулярное. Это значит, что поступательное перемещение атомов в континууме, ведущее к изменению его объема V , не связано с их тепловым движением, а обусловлено силами их взаимного притяжения. Природа этих сил пока еще не известна, но в рамках физических представлений классической механики она может быть только той же самой, что и для сил взаимного притяжения масс в законе всемирного тяготения Ньютона. Как отметил Волькенштейн [40]: «В конечном счете вся космология есть физика диссипативных систем».

Однако, даже не зная физической природы сил межатомного притяжения, тем не менее их можно количественно определить, если в стационарном состоянии макросистемы конечного объема их уравновесить силами, возникающими при криволинейном движении атомов, т. е. силами, имеющими кинетическую природу. Для этого, в частности, покажем, что структура формулы (6.1.4) применима и к веществу на линии идеального газа. По крайней мере два обстоятельства свидетельствуют в пользу такой возможности.

Во-первых, при молекулярно-кинетической трактовке термического уравнения в форме (2.3.2) атомы вещества во всех его состояниях на линии идеального газа рассматриваются как материальные точки, что позволяет принять вещество за сплошную среду. Во-вторых, наличие теплового движения атомов в веществе и его отсутствие при $T=0$ не должны влиять на формулу для энергии притяжения. В подтверждение этого сошлемся на следующее. Известно, что электрическое поле стационарных токов потенциально; оно, как и поле неподвижных точечных зарядов, является кулоновским, хотя возбуждающие его заряды находятся в движении. Для него остаются в силе соотношения (1.6.1)–(1.6.5), выведенные применительно к полю неподвижных зарядов.

Значит, если установленная ранее аналогия в аналитическом описании электрической, магнитной, кинетической и репульсивной энергий распространяется и на энергию притяжения, то

в рамках этой аналогии аналитические соотношения для $U_{\text{пр}}$ должны быть действительными и для квазистатических состояний на линии идеального газа. А если это так, то для определения аттрактивной энергии атомов $U_{\text{пр,л}}$ достаточно в уравнении (6.1.4) для неподвижного континуума объем V заменить на объем $V_{\text{л}}$ для той же массы вещества. В результате приходим к искомому выражению

$$U_{\text{пр,л}} = -3 \int_{V_{\text{л}}} p dV_{\text{л}}, \quad (6.1.5)$$

которое не противоречит взглядам авторов [39], ибо там же они отмечают, что «тепловая внутренняя энергия... (при равной нулю температуре и энтропии)» может быть представлена в аналитической форме, аналогичной таковой для гравитационной энергии, в том числе и для случая взаимодействия атомов по закону обратных квадратов.

К сожалению, термин «гравитационная энергия», употребленный в [39] применительно к уравнению (6.1.4), не адекватен такому в общепринятом представлении. В самом деле, гравитационная энергия (энергия тяготения) обычно воспринимается как очень малая величина, примерно в 10^{40} меньше энергии кулоновского взаимодействия. В то же время в (6.1.4) она сопоставима с репульсивной энергией. Из дальнейшего будет видно, что применительно к (6.1.4) лучше бы употребить термин «аттрактивная энергия», что и сделано в настоящей работе, а ее связь с «гравитационной энергией» будет выявлена чуть ниже.

Поскольку проводимый в настоящем исследовании анализ относится только к однородной изотропной среде, давление в ней должно быть всюду одинаковым. Проведя интегрирование (6.1.5) при этом условии, вновь приходим к соотношению (6.1.3).

Итак, в рамках изложенных представлений потенциальная аттрактивная энергия атомов в веществе на линии идеального газа может считаться найденной. Напомним, что ее наличие связано с нормальной силой \vec{F}_n (2.1.5), возникающей при движении атомов по дугам. Но поскольку их пространственное перемещение при этом остается хаотическим, то $U_{\text{пр,л}}$ должна входить во внутреннюю энергию вещества. Об этом определенно сказано, например, в [23]: «В состав внутренней энергии входит еще гравитационная энергия. Мы подразумеваем, конечно, не всю гравитационную энергию, присущую телу, а только ее часть, которая обусловлена внутренними силами — тяготения молекул тела друг к другу».

Заметим, что рассматриваемые силы притяжения между атомами вещества — это не дисперсионные силы, имеющие квантовую

природу. Это следует, в частности, из того, что дисперсионная энергия, как известно, обратно пропорциональна шестой степени расстояния; учитываемая же здесь обратно пропорциональна только первой степени расстояния. В дальнейшем будет подтверждено, что анализируемые силы притяжения, как и рассмотренные выше силы отталкивания, взаимосвязаны лишь с поступательным движением атомов. Различие между ними состоит только в том, что силы отталкивания коррелируют с тангенциальной силой \bar{F}_τ (2.1.4), а силы притяжения — с нормальной силой \bar{F}_n (2.1.5). Последнее подтверждается, в частности, тем, что еще Ньютон в своих «Началах» [41] на примере Луны показал, что центростремительная сила есть не что иное, как сила тяготения.

6.2. АТТРАКТИВНАЯ ЭНЕРГИЯ И ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

При наличии $U_{\text{пр,л}}$, а также с учетом $U_{\text{к,л}}$ и $U_{\text{от,л}}$, но без учета U_0 в (1.2.1) внутренняя энергия $U_{\text{л}}^{(3)}$ квазиравновесной макросистемы должна определяться суммой

$$U_{\text{л}}^{(3)} = U_{\text{к,л}} + U_{\text{от,л}} + U_{\text{пр,л}} \quad (6.2.1)$$

Подставив в (6.2.1) соответственно $U_{\text{к,л}}$ (2.6.7), $U_{\text{от,л}}$ (3.2.10) и $U_{\text{пр,л}}$ (6.1.3), находим:

$$U_{\text{л}}^{(3)} = (3/2pV_{\text{л}})_{\text{к}} + (3pV_{\text{л}})_{\text{от}} - (3pV_{\text{л}})_{\text{пр}}, \quad (6.2.2)$$

что эквивалентно более простой форме записи:

$$U_{\text{л}}^{(3)} = (3pV_{\text{л}}/2)_{\text{к}} \quad (6.2.3)$$

Из (6.2.3) следует, как это и должно быть, что численное значение внутренней энергии $U_{\text{л}}^{(3)}$ реального атомного вещества во всех состояниях на линии идеального газа совпадает с таковым для внутренней энергии идеального газа $U_{\text{ид}}$ (2.3.1), поскольку последнюю можно записать также в форме

$$U_{\text{ид}} = (3pV_{\text{л}}/2)_{\text{к}} \quad (6.2.4)$$

Более того, из сопоставления выражений (6.2.4) и (6.2.3) видно, что в правой части (6.2.3) фигурирует лишь кинетическая энергия поступательного движения атомов вещества, подобно тому, как внутренняя энергия идеального газа $U_{\text{ид}}$ определяется только кинетической энергией прямолинейного перемещения его материальных точек. Тем самым с позиций изложенных представлений энергия $U_{\text{л}}^{(3)}$ внешне кажется совер-

шенно соответствующей внутренней энергии $U_{ид}$ бесстолкновительного идеального газа.

На самом деле это не совсем так, что следует, например, из рассмотрения правой части выражения (6.2.2). Согласно ей внутренняя энергия $U_{д}^{(3)}$ сколь угодно разреженного газа содержит не одну, а три составляющие; при этом две последние лишь численно компенсируют друг друга, поскольку обе они потенциальные, но вовсе не по своей физической природе. А это может привести к весьма заметному различию характера движения частиц, определяющих $U_{ид}$ и $U_{д}^{(3)}$. Различие, в частности, проявляется в том, что в гипотетическом идеальном газе материальные точки между столкновениями перемещаются прямолинейно и равномерно, в то время как атомы в реальном разреженном газе — криволинейно и неравномерно из-за взаимного притяжения и отталкивания. В итоге это приводит к тому, что движение материальных точек идеального газа инерциально и инфинитно, а атомов реального разреженного газа — неинерциально и финитно. По мере уменьшения плотности разреженного газа радиусы кривизны траекторий его атомов увеличиваются и дуги становятся все более близкими к отрезкам прямых. Но в рамках аксиомы перманентности материи они никогда не переходят в прямые линии.

На основании сравнения форм правых частей (6.2.2) и (6.2.4) появляется также возможность ответить на вопрос, поставленный ранее: почему к бесстолкновительному идеальному газу, казалось бы не представляющему собой эргодическую систему, все же оказывается применимым соотношение (2.3.1), содержащее в себе сугубо термодинамический параметр — температуру T ? Из (6.2.2) и (6.2.4) видно, что такое становится возможным только потому, что в выражение (2.3.1) наряду с энергией $U_{ид}$, эквивалентной $U_{к,л}$, незримо входят еще две, хотя численно и компенсирующие друг друга, но тем не менее индивидуально существующие потенциальные составляющие внутренней энергии — $U_{от,л}$ и $U_{пр,л}$, которые и приводят к эргодичности реального разреженного газа в противоположность неэргодичности бесстолкновительного идеального. С этой точки зрения соотношение (2.3.1) физически более правильным представляется записать в форме

$$U_{к,л} + U_{от,л} + U_{пр,л} = \frac{3}{2} RmT. \quad (6.2.5)$$

Покажем, что определение внутренней энергии $U_{д}^{(3)}$ по (6.2.2) или, что то же самое, по (6.2.5) не противоречит первому началу термодинамики (4.4.16). С этой целью обратим внимание на следующее. Как уже отмечалось, в излагаемой здесь полевой трактовке тепловых явлений единственным ис-

точником непосредственного порождения тепла в макросистеме служат неупругие соударения ее атомов, приводящие к частичному превращению их потенциальной репульсивной энергии в кинетическую. Тем самым изменение аттрактивной энергии атомов, которое происходит при их взаимной пространственной удаленности, должно приводить к изменению состояния макросистемы за счет работы, если деформация макросистемы происходит, конечно, не в пустоте, т. е. не при $p=0$. В случае однородной изотропной системы элементарная работа, связанная с изменением сил притяжения, может быть обусловлена единственно дифференциальным изменением объема макросистемы, что и отражено в уравнении первого начала термодинамики (2.5.10) вычитаемым $pdV_{уд}$.

Для того чтобы это же обстоятельство отобразить в излагаемом полевом методе, надо в левую сторону тождества (4.1.3) ввести (6.2.2), т. е. учесть не две, а три рассматриваемые составляющие внутренней энергии вещества на линии идеального газа. Иными словами для сохранения тождественности обеих частей (4.1.3) в его правую часть надо ввести составляющую притяжения, после чего уравнение получает вид:

$$\begin{aligned} & d[(3pV_d/2)_k + (3pV_d)_{от} - (3pV_d)_{пр}] = \\ & - d(\theta K_k V_d/2) + \theta d(K_{от} V_d) - d(3pV_d) - 3pdV_d, \end{aligned} \quad (6.2.6)$$

или с учетом (6.2.3)

$$d(3pV_d/2)_k = d(\theta K_k V_d/2) + \theta d(K_{от} V_d) - d(3pV_d) - 3pdV_d. \quad (6.2.7)$$

Если в (6.2.7) вычитаемое $-d(3pV_d)$ перенести из правой части в левую, то, естественно, придем к тождеству (4.1.3), термодинамическая строгость которого уже проиллюстрирована.

Как видим, все изложенное выше доказывает, что потенциальная аттрактивная энергия, определяемая соотношением (6.1.3), приводит к результатам, не противоречащим ни молекулярно-кинетической теории, ни феноменологической термодинамике квазистатических процессов. Дальнейшая задача в анализе аттрактивной энергии как одной из потенциальных составляющих внутренней энергии вещества состоит в том, чтобы выделить ее обобщенные силу и координату.

6.3. СОПРЯЖЕННЫЕ ОБОБЩЕННЫЕ СИЛА И КООРДИНАТА ЭНЕРГИИ ТЯГОТЕНИЯ АТОМОВ В КОНТИНУУМЕ

Как уже отмечалось, в проводимом анализе физическая природа энергии взаимного притяжения атомов принята сходной с природой гравитационного взаимодействия. Поэтому, прежде чем

осуществлять подразделение энергии притяжения атомов на со-
пряженные силу и координату, обратимся сперва к такому же
подразделению энергии всемирного тяготения. Для этого рас-
смотрим простейший случай, а именно, однородный изотропный
континуум (кон), энергия тяготения $W_{\text{тяг,кон}}$ которого из-
вестна из классической механики. Так, для шара радиуса r ,
равномерно заполненного массой m , она равна:

$$W_{\text{тяг,кон}} = -\frac{3}{5}G_0m^2/r, \quad (6.3.1)$$

где G_0 — гравитационная постоянная.

Напомним, что вывод формулы (6.3.1) связан, во-первых,
только с радиальным перемещением отдельных порций вещества;
во-вторых, не в каком-либо, а именно в евклидовом простран-
стве. Последнее обстоятельство позволяет, в частности, и
далее пользоваться выявленной аналогией в аналитическом
представлении энергий различной физической природы.

Знак минус в формуле (6.3.1) отображает то обстоятель-
ство, что при ее выводе использовано обычно употребляемое
правило отсчета энергии притяжения от ее максимального зна-
чения. В самом деле, в соответствии с физическими представ-
лениями об энергии тяготения, ее наибольшим значением обла-
дают массы, находящиеся на бесконечном удалении друг от
друга. Однако в (6.3.1) принято, что при таком расположении
масс их энергия тяготения равна нулю, а поэтому при всяком
конечном расстоянии между массами после их сближения путем
поступательного перемещения она принимает значения меньше
нуля, что и достигается введением в (6.3.1) знака минус.

Так как соотношение (6.3.1) получено, исходя из закона
всемирного тяготения Ньютона, оно, естественно, базируется
на силовом взаимодействии масс по закону обратных квадратов
расстояния, что также находится в согласии с использованным
ранее вариантом теоремы о вириале. Опираясь на все сказан-
ное, покажем, что (6.3.1) можно привести к аналитической
форме, структурно сходной с таковыми для электрической $U_{э,в}$
(1.5.11) и магнитной $U_{м,в}$ (1.5.23) энергий в вакууме.

Для удобства доказательства запишем (6.3.1) сначала при-
менительно к одному молю вещества с мольной массой μ . При
этом формула примет вид:

$$W_{\mu, \text{тяг,кон}} = -\frac{3}{5}G_0\mu^2/r_\mu, \quad (6.3.2)$$

где r_μ — радиус однородного сплошного шара, содержащего мольную массу μ
вещества.

Вместо r_μ в дальнейшем анализе удобнее оперировать моль-

ным объемом континуума $v_{\mu, \text{кон}}$. Взаимосвязь между ними может быть найдена из равенства (2.2.4):

$$\mu = \rho_{\text{кон}} (4/3\pi r_{\mu}^3), \quad (6.3.3)$$

где $\rho_{\text{кон}}$ — удельная плотность континуума.

Из (6.3.3) следует, что

$$r_{\mu} = (3\mu/4\pi\rho_{\text{кон}})^{1/3}. \quad (6.3.4)$$

Подставив (6.3.4) в (6.3.2), получаем:

$$W_{\mu, \text{тяг, кон}} = -^3/5 G_0 \mu^2 (4\pi\rho_{\text{кон}}/3\mu)^{1/3}, \quad (6.3.5)$$

или в более удобной для последующего рассмотрения форме:

$$W_{\mu, \text{тяг, кон}} = -^3/5 (4\pi/3)^{1/3} (G_0 \mu^2 / v_{\mu, \text{кон}}^{1/3}). \quad (6.3.6)$$

Чтобы от энергии тяготения $W_{\mu, \text{тяг, кон}}$ для одного моля равномерно заполненного континуума с массой μ вновь вернуться к ее общему значению $W_{\text{тяг, кон}}$ (6.3.1) для произвольной массы m , достаточно правую часть формулы (6.3.6) умножить на число молей n , равное

$$n = m/\mu = \rho V/\mu, \quad (6.3.7)$$

после чего она примет вид:

$$W_{\text{тяг, кон}} = -^3/5 (4\pi/3)^{1/3} (G_0 V \mu^2 / v_{\mu, \text{кон}}^{4/3}). \quad (6.3.8)$$

Придадим правой части (6.3.8) форму, структурно сходную с таковыми для $U_{э, в}$ (1.5.11) и $U_{м, в}$ (1.5.23). С этой целью введем в рассмотрение отнесенные к объему V обобщенные силу $G_{\text{кон}}$ и координату $\Gamma_{\text{кон}} V$ так, чтобы соблюдалось равенство

$$W_{\text{тяг, кон}} = G_{\text{кон}} \Gamma_{\text{кон}} V/2. \quad (6.3.9)$$

Кроме (6.3.9), по аналогии с взаимосвязью между $D_B V$ и E (1.5.21) и между $B_B V$ и H (1.5.34) и координата $\Gamma_{\text{кон}} V$ должна удовлетворять условию

$$\Gamma_{\text{кон}} V = \gamma_0 V G_{\text{кон}}, \quad (6.3.10)$$

ибо только в этом случае на (6.3.9) следует уравнение

$$W_{\text{тяг, кон}} = \gamma_0 V G_{\text{кон}}^2 / 2, \quad (6.3.11)$$

подобное по форме для $U_{э, в}$ (1.5.11) и $U_{м, в}$ (1.5.23).

Для подразделения энергии $W_{\text{тяг, кон}}$ на сопряженные величины $G_{\text{кон}}$ и $\Gamma_{\text{кон}} V$ в рамках решаемой задачи воспользуемся известной из классической механики зависимостью для напря-

женности поля тяготения внутри сплошного шара радиуса r , имеющей массу m :

$$G_{\text{кон}} = -G_0 m / r^2. \quad (6.3.12)$$

Применительно к использованной в (6.3.2) мольной массе μ с учетом (6.3.4) выражение (6.3.12) становится следующим:

$$G_{\text{кон}} = -G_0 (4\pi/3)^{2/3} \mu / v_{\mu, \text{кон}}^{2/3}. \quad (6.3.13)$$

Тогда в соответствии с (6.3.8) координата $\Gamma_{\text{кон}} V$ энергии тяготения $W_{\text{тяг, кон}}$ получает вид:

$$\Gamma_{\text{кон}} V = \frac{6}{5} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} V \frac{\mu}{v_{\mu, \text{кон}}^{2/3}}. \quad (6.3.14)$$

Конечно, величины $G_{\text{кон}}$ и $\Gamma_{\text{кон}} V$ определяют обобщенные силу и координату энергии тяготения лишь с точностью до постоянного множителя. Но в рамках только энергетических превращений это обстоятельство не лишает получаемые на их основе термомеханические соотношения феноменологической строгости.

Если предлагаемая структурная аналогия в аналитическом описании $W_{\text{тяг, кон}}$, $U_{\text{э, в}}$ и $U_{\text{м, в}}$ имеет место, то сомножитель γ_0 в (6.3.10) по подобию с ϵ_0 и μ_0 должен быть одинаковым для всех веществ и не зависеть от мольной массы μ . Чтобы убедиться в том, что он отвечает этому требованию, воспользуемся выражениями (6.3.10), (6.3.13) и (6.3.14). Из их сопоставления находим, что

$$\gamma_0 = \frac{6}{5} \left(\frac{3}{4\pi} \right) \frac{1}{G_0}, \quad (6.3.15)$$

т. е. он действительно представляет собой универсальную константу.

Как видим, структурное сходство формулы $W_{\text{тяг, кон}}$ (6.3.11) с таковыми для $U_{\text{э, в}}$ (1.5.11) и $U_{\text{м, в}}$ (1.5.23) просматривается вполне отчетливо. И так же, как в неизменном объеме V , электрическая энергия вакуума зависит лишь от напряженности электрического поля E , а магнитная энергия вакуума — лишь от напряженности магнитного поля H , энергия тяготения континуума объема V зависит лишь от обобщенной силы $G_{\text{кон}}$. В свою очередь, как и обобщенные силы других взаимодействий, напряженность поля тяготения $G_{\text{кон}}$ с заданным значением μ определяется лишь одним его изменяемым параметром — мольным (удельным) объемом.

В обобщенной координате энергии тяготения $\Gamma_{\text{кон}} V$ интенсивный сомножитель $\Gamma_{\text{кон}}$ по подобию с $D_{\text{в}}$ и $B_{\text{в}}$ в обобщенных координатах $D_{\text{в}} V$ и $B_{\text{в}} V$ может быть пока назван индукцией тяготения. Она представляет собой координату энергии тяготе-

ния, отнесенную к единице объема континуума. И также подобно D_v (1.5.20) и B_v (1.5.32) индукция тяготения

$$\Gamma_{\text{кон}} = \gamma_0 G_{\text{кон}} \quad (6.3.16)$$

определяется лишь одной изменяемой величиной — напряженностью $G_{\text{кон}}$ поля тяготения.

Изложенное убеждает, что энергия тяготения применительно к континууму при $T=0$ может быть представлена в аналитической форме, структурно сходной с выражениями для $U_{z,v}$ и $U_{m,v}$, а ее сопряженные сила $G_{\text{кон}}$ и координата $\Gamma_{\text{кон}} V$ с точностью до постоянных множителей определяются соответственно выражениями (6.3.13) и (6.3.14).

6.4. СОПРЯЖЕННЫЕ ОБОБЩЕННЫЕ СИЛА И КООРДИНАТА ЭНЕРГИИ ПРИТЯЖЕНИЯ АТОМОВ НА ЛИНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Проводимый анализ позволяет высказать предположение, что в рамках учета лишь двух рассматриваемых потенциальных энергий энергия всемирного тяготения масс представляет собой разность их энергий притяжения и отталкивания. В обговоренном приближении энергия тяготения атомов в состояниях на линии идеального газа должна быть равна нулю, поскольку их аттрактивная и репульсивная энергии в этих состояниях численно одинаковы и противоположны по знаку. Следовательно, на линии идеального газа оперировать энергией тяготения атомов нельзя и поэтому остается единственно возможным привлечь формулу непосредственно для энергии их притяжения.

Для ее определения будем исходить из следующего. Если в энергии всемирного тяготения энергия притяжения превалирует над энергией отталкивания, то можно думать, что аналитическая структура формулы для энергии притяжения сходна с таковой для энергии всемирного тяготения. Различие между ними может состоять только в том, что вместо гравитационной постоянной в формулу для энергии притяжения должна войти некая иная величина — аттрактивная постоянная G_0^* , которая приводила бы значение энергии притяжения в количественное соответствие с энергией отталкивания на линии идеального газа. В проводимом анализе величина G_0^* должна быть известна. Естественно, что величина γ_0 (4.3.15) также должна быть заменена на другую, например, γ_0^* .

С учетом сказанного и изложенного в разд. 6.1., для перехода к энергии притяжения атомов на линии идеального газа достаточно в сходных уравнениях для континуума объем $V_{\text{кон}}$ и гравитационную постоянную G_0 заменить соответственно на объем V_d и аттрактивную постоянную G_0^* для той же массы ве-

щества. В частности, после такой замены выражения (6.3.8), (6.3.15), (6.3.11), (6.3.13) и (6.3.14) преобразуются в следующие:

$$W_{\text{пр},\lambda} = -\frac{3}{5} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} G_0^* V_\lambda \frac{\mu^2}{v_{\mu,\lambda}^{4/3}}, \quad (6.4.1)$$

$$\gamma_0^* = -\frac{6}{5} \left(\frac{3}{4\pi} \right) \frac{1}{G_0^*}, \quad (6.4.2) \quad W_{\text{пр},\lambda} = \gamma_0^* V_\lambda G_\lambda^2 / 2, \quad (6.4.3)$$

$$G_\lambda = -G_0^* (4\pi/3)^{2/3} \mu / v_{\mu,\lambda}^{2/3}, \quad (6.4.4)$$

$$\Gamma_\lambda V_\lambda = \frac{6}{5} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} V_\lambda \frac{\mu}{v_{\mu,\lambda}^{2/3}}. \quad (6.4.5)$$

Еще раз отметим, что численные значения $W_{\text{пр},\lambda}$ (6.4.1) и $U_{\text{пр},\lambda}$ (6.1.3) при одних и тех же параметрах состояния вещества не совпадают между собой, поскольку начала их отсчетов выбраны различно. В частности, из (6.4.1) видно, что при $v_\lambda \rightarrow \infty$ удельное значение $W_{\text{пр},\lambda}$, равное

$$W_{\text{пр},\lambda} = -\frac{3}{5} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} G_0^* \frac{\mu^{2/3}}{v_\lambda^{1/3}} \quad (6.4.6)$$

стремится к нулю, в то время как удельная величина $U_{\text{пр},\lambda}$ (6.1.3) стремится к значению $-3\mu v_\lambda$, которое при $T > 0$ отлично от нуля.

Так как выражение (6.4.1) получено при условии, что энергия тяготения $W_{\text{пр},\lambda}$ в бесконечно разреженном газе равна нулю, то им нельзя воспользоваться для численного определения внутренней энергии $U_\lambda^{(3)}$ (6.2.3), поскольку она уже включает энергию столкновений $U_{\text{от},\lambda}$, а тем самым требует и обязательного учета фактически имеющей место аттрактивной $U_{\text{пр},\lambda}$, а не энергии притяжения $W_{\text{пр},\lambda}$. В свете сказанного соотношение (6.4.1) кажется вроде бы бесполезным. Однако это не так. Его ценность для проводимого анализа состоит между прочим в том, что оно указывает на специфику функциональной зависимости $W_{\text{пр},\lambda}$ от удельного объема v_λ . В самом деле, если удельные энергии $U_{\text{пр},\lambda}$ и $U_{\text{от},\lambda}$ прямо пропорциональны v_λ , то $W_{\text{пр},\lambda}$ обратно пропорциональна v_λ в степени одна треть.

Значимость этого обстоятельства проявится ниже, а пока следует убедиться в двух положениях: во-первых, что величины G_λ (6.4.3) и $\Gamma_\lambda V_\lambda$ (6.4.4) являются сопряженными силой и координатой энергии тяготения $W_{\text{пр},\lambda}$ (6.4.1) и, во-вторых, что энергия $W_{\text{пр},\lambda}$ (6.4.1) входит во внутреннюю энергию вещества именно в единичной пропорции, а не в кратной или дольной.

Для доказательства отмеченных положений рассмотрим гипотетическую термодинамическую систему, внутренняя энергия которой определяется условными кинетической энергией $U'_{к,л}$ и репульсивной энергией $U'_{от,л}$, а также энергией притяжения $W_{пр,л}$. Такой прием анализа весьма сходен с тем, который уже был использован ранее, где также рассматривалась фиктивная термодинамическая система, но только ее внутренняя энергия принималась состоящей лишь из двух энергий — условных кинетической и репульсивной. Напомним, что привлечение именно условных энергий $U'_{к,л}$ и $U'_{от,л}$, втрое меньших по сравнению с действительными $U_{к,л}$ и $U_{от,л}$ приводит к тому, что в состоянии идеального газа внутренняя энергия такой гипотетической системы получается равной $3/2pV_{л}$, т. е. численно совпадающей с тепловой. А это в свою очередь позволяет применительно к ней оперировать термодинамическими соотношениями без введения в них каких-то бы ни было корректирующих коэффициентов, как это было бы необходимо делать при использовании $U_{к,л}$ и $U_{от,л}$, например, в соотношениях (4.4.3) и (4.4.11).

Значит, если бы такая условная система существовала, то ее внутренняя энергия $W_{л}^{(3)}$ не имела бы какой-то одной, свойственной только ей пары сопряженных параметров; во всех состояниях на линии идеального газа она должна была бы определяться совокупностью величин θ , $K'_к V_{л}$, $K'_{от} V_{л}$, $G_{л}$ и $\Gamma_{л} V_{л}$. И если бы в $W_{л}^{(3)}$ энергия притяжения $W_{пр,л}$ (6.4.1) вошла в единичной пропорции, то значение $W_{л}^{(3)}$ было бы равным

$$W_{л}^{(3)} = \frac{\theta K'_к V_{л}}{2} + \frac{\theta K'_{от} V_{л}}{2} + \frac{G_{л} \Gamma_{л} V_{л}}{2}, \quad (6.4.6)$$

или, что то же самое,

$$W_{л}^{(3)} = 3pV_{л}/2 + l_0 V_{л} \mu^2 / v_{\mu,л}^{4/3}, \quad (6.4.7)$$

где согласно (6.4.1)

$$l_0 = \frac{3}{5} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} G_0^*. \quad (6.4.8)$$

Покажем, что это действительно так и есть.

В разд. 6.1 мы уже приняли, что аттрактивная энергия $U_{пр,л}$ вещества может иметь такую же форму аналитического представления, как кинетическая и репульсивная, т. е. в виде некоторого произведения p на $V_{л}$. Следовательно, аналитически возможно и обратное: кинетическая и репульсивная энергия в свою очередь должны приводиться к форме представления энергии притяжения. В этом случае уравнение (6.4.7) можно записать как

$$W_{л}^{(3)} = l_0 V_{л} \mu^2 / v_{\mu,л}^{4/3}, \quad (6.4.9)$$

где безразмерный множитель l введен, чтобы учесть суммарную долю условных кинетической и репульсивной энергий в общем значении $W_{\lambda}^{(3)}$. Если далее выражение для l будет найдено на основе только строгих термодинамических преобразований и приведет к сумме энергий $U'_{к,л}$ и $U'_{от,л}$ равной $3/2pV_{\lambda}$, то это и будет служить доказательством феноменологической корректности (6.4.7) в рамках приближения однородной изотропной среды.

Как видно из (6.4.3), при заданных значениях мольной массы μ и мольного объема v_{μ} влияние кинетической энергии $U'_{к,л}$ и потенциальной репульсивной энергии $U'_{от,л}$ не отразится на аналитическом представлении G_{λ} ; оно может видоизменить лишь выражение координаты $\Gamma_{\lambda}V_{\lambda}$ (6.4.4) и только в одном отношении: в него войдет безразмерный множитель l . А так как сумма энергий $U'_{к,л}$ и $U'_{от,л}$ в общей величине $W_{\lambda}^{(3)}$ переменна, то множитель l должен быть зависимым от свойств вещества и параметров его состояния. Для энергии $W_{пр,л}$ коэффициент l по смыслу его введения в (6.4.9) равен единице.

Сопоставление правой части (6.4.9) с таковыми для $W_{\lambda,д}$ (1.5.4) и $W_{\lambda,м}$ (1.5.9) позволяет рассматривать ее как представляющую собой некую условную энергию, за интенсивный параметр которой с точностью до постоянного множителя может быть принята, например, величина.

$$G_{\lambda}^* = \mu/v_{\mu,л}^{2/3}, \quad (6.4.10)$$

а за экстенсивный параметр — комплекс величин

$$\Gamma_{\lambda}^*V_{\lambda} = l_0V_{\lambda}\mu/v_{\mu,л}^{2/3}. \quad (6.4.11)$$

Последующая задача сводится к нахождению множителя l в (6.4.11).

Сделаем это, исходя из того, что координаты $\Gamma_{\lambda}^*V_{\lambda}$ (6.4.11) и $K'_{от}V_{\lambda}$ относятся к энергиям различной физической природы. Следовательно, можно воспользоваться взаимным преобразованием энергий согласно первому началу термодинамики и построить на его основе удобное для анализа перекрестное равенство, в которое наряду с координатой $K'_{от}V_{\lambda}$ войдет величина $\Gamma_{\lambda}^*V_{\lambda}$. А вместе с $\Gamma_{\lambda}^*V_{\lambda}$ в это перекрестное соотношение войдет и сомножитель l , который из него и может быть определен.

Для сопоставления искомого перекрестного равенства используем, например, аналог тождества (4.4.10). В вычитаемом его правой части переменным параметром является лишь объем V_{λ} . Но энергия $W_{пр,л}$ (6.4.1) для вещества с заданной мольной массой μ также зависит лишь от V_{λ} . Значит, если в (4.4.10) произведение pdV_{λ} заменить на $G_{\lambda}^*d(\Gamma_{\lambda}^*V_{\lambda})$, то из соответ-

вующего аналога (4.4.10) можно определить l в функции любой пары параметров — θ и $K'_{от}V_l$ или p и V_l .

Произведем в тождестве (4.4.10) замену элементарной работы pdV_l на неэквивалентную ей дифференциальную величину $G_l^*d(\Gamma_l^*V_l)$. В силу их предполагаемого различия в левой части (4.4.10) произведение pV_l , равное $U'_{от,l}$, также следует заменить на некоторую иную функцию E_l . Пусть пока она остается для нас неизвестной, но допустим, что она существует и для рассматриваемой гипотетической системы является функцией состояния. Справедливость этих допущений будет подтверждена ниже на основе получаемых результатов. В обговоренных условиях аналог (4.4.10) приобретает вид:

$$dE_l - \theta d(K'_{от}V_l) - G_l^*d(\Gamma_l^*V_l). \quad (6.4.12)$$

Функция состояния E_l отличается от составляющей внутренней энергии $U'_{от,l}$ не только численно, но и своими свободными параметрами. Если для $U'_{от,l}$ таковыми являются $K'_{от}V_l$ и V_l , то для E_l , как видно из (6.4.12), — $K'_{от}V_l$ и $\Gamma_l^*V_l$.

Допустив существование E_l , образуем еще одну предполагаемую функцию состояния — ψ_l :

$$\psi_l = E_l + G_l^*\Gamma_l^*V_l - \theta K'_{от}V_l \quad (6.4.13)$$

в которой просматривается аналог термодинамического потенциала

$$\Phi_{нд} = U_{нд} + pV_{нд} - TS_{нд} \quad (6.4.14)$$

Согласно (6.4.13)

$$d\psi_l = dE_l + G_l^*d(\Gamma_l^*V_l) + \Gamma_l^*V_l dG_l^* - \theta d(K'_{от}V_l) - K'_{от}V_l d\theta \quad (6.4.15)$$

или с учетом dE_l (6.4.12):

$$d\psi_l = \Gamma_l^*V_l dG_l^* - K'_{от}V_l d\theta. \quad (6.4.16)$$

Из (6.4.16) следует, что своими свободными параметрами функции ψ_l служат обобщенные силы G_l^* и θ , подобно тому, как для ψ_l — интенсивные величины p и T .

Для ψ_l как функции состояния наряду с (6.4.16) полный дифференциал можно записать еще и в форме

$$d\psi_l = \left(\frac{\partial \psi_l}{\partial G_l^*} \right)_{\theta} dG_l^* + \left(\frac{\partial \psi_l}{\partial \theta} \right)_{G_l^*} d\theta. \quad (6.4.17)$$

Сопоставляя почленно правые части (6.4.16) и (6.4.17), находим выражения

$$\left(\frac{\partial \psi_l}{\partial G_l^*} \right)_{\theta} = \Gamma_l^*V_l, \quad (6.4.18)$$

$$\left(\frac{\partial \psi_l}{\partial \theta} \right)_{G_l^*} = -K'_{от}V_l, \quad (6.4.19)$$

которые являются аналогами термодинамических соотношений:

$$(\partial\Phi_{нд}/\partial p)_T = V_{нд}, \quad (6.4.20) \quad (\partial\Phi_{нд}/\partial T)_p = -S_{нд}. \quad (6.4.21)$$

Вторые смешанные производные ψ_l как функции состояния не должны зависеть от последовательности дифференцирования. Поэтому должно соблюдаться равенство

$$\left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \psi_l}{\partial G'_l} \right) \right]_{\sigma'_l} = \left[\frac{\partial}{\partial G'_l} \left(\frac{\partial \psi_l}{\partial \theta} \right) \right]_{\sigma'_l} \quad (6.4.22)$$

или с учетом (6.4.18) и (6.4.19):

$$\left[\frac{\partial(\Gamma'_l V_l)}{\partial \theta} \right]_{\sigma'_l} = - \left[\frac{\partial(K'_{от} V_l)}{\partial G'_l} \right]_{\theta}. \quad (6.4.23)$$

Перекрестное соотношение (6.4.23) представляет собой аналог уравнения Максвелла

$$(\partial V_{нд}/\partial T)_p = -(\partial S_{нд}/\partial p)_T. \quad (6.4.24)$$

В пределах принятого допущения, что функции состояния E_l и ψ_l существуют, в своих переменных (6.4.23) является феноменологически строгим.

Получив в распоряжение удобное исходное равенство (6.4.23), приступим к нахождению функциональной зависимости множителя l от параметров состояния. Поскольку он является величиной интенсивной, то перейдя в (6.4.23) к удельным значениям $K'_{от} v_l$ и $\Gamma'_l v_l$ экстенсивных величин $K'_{от} V_l$ и $\Gamma'_l V_l$, запишем уравнение

$$\left[\frac{\partial(l_0 l v_{\mu,l}^{1/3})}{\partial \theta} \right] \frac{\mu}{v_{\mu,l}^{2/3}} = - \frac{2R\mu\theta}{\mu} \left[\frac{\partial v_l}{\partial \left(\frac{1}{v_{\mu,l}^{2/3}} \right)} \right]_{\theta}. \quad (6.4.25)$$

На линии идеального газа, как уже отмечалось, все зависимости являются однопараметрическими. Следовательно, наличие $v_{\mu,l}^{2/3}$ в нижнем индексе левой части (6.4.25) ведет к тому, что произведение $l_0 v_{\mu,l}^{1/3}$ можно вынести за знак дифференциала. Тогда (6.4.25) можно записать в форме равенства

$$l_0 v_{\mu,l}^{1/3} \left(\frac{\partial l}{\partial \theta} \right) \frac{\mu}{v_{\mu,l}^{2/3}} = - \frac{2R\mu\theta}{\mu} \left[\frac{\partial v_l}{\partial \left(\frac{1}{v_{\mu,l}^{2/3}} \right)} \right]_{\theta}, \quad (6.4.26)$$

из которого видно, что коэффициент l обязательно переменный. В самом деле, при $l = \text{const}$ левая часть в (6.4.26) равна нулю, а правая отлична от него и тем самым перекрестное равенство при этом не соблюдается, чего не может быть при использовании пары сопряженных параметров. Но это обстоятель-

ство как раз и позволяет определить зависимость коэффициента l от параметров состояния, поскольку в (6.4.26) неизвестен лишь он.

В соответствии с (6.4.26)

$$\left(\frac{\partial l}{\partial \theta} \right)_{\mu} = \frac{3R_{\mu} \theta v_{\mu, \lambda}^{4/3}}{l_0 \mu^2} \quad (6.4.27)$$

Интегрируя (6.4.27) по обобщенной силе θ при постоянном значении $v_{\mu, \lambda}$, находим:

$$l = \frac{3R_{\mu} v_{\mu, \lambda}^{4/3}}{l_0 \mu} \int_0^{\theta} \theta d\theta + l(\theta=0). \quad (6.4.28)$$

По той функциональной роли, которую призван выполнить множитель l в формуле (6.4.9), его значение при $\theta=0$ отвечает такому состоянию вещества, когда тепловое движение атомов в нем отсутствует, т. е. континууму при $T=0$. Но ему в соответствии с ранее выбранным нулем отсчета для $W_{\text{пр}, \lambda}$ приписано значение l , равное единице. Следовательно,

$$l(\theta=0) = 1 \quad (6.4.29)$$

и выражение (6.4.28) получает форму

$$l = (3R_{\mu} \theta^2 v_{\mu, \lambda}^{4/3} / 2l_0 \mu^2) + 1 \quad (6.4.30)$$

или с учетом (2.3.3)

$$l = (3pv_{\mu, \lambda}^{4/3} / 2l_0 \mu^2) + 1. \quad (6.4.31)$$

Итак, искомая зависимость коэффициента l установлена. Как видим, она содержит два слагаемых, первое из которых переносит его значение зависит от параметров состояния вещества на линии идеального газа, а второе представляет собой неизменяемую величину, равную единице и относящуюся лишь к одному его состоянию — континууму при $T=0$. Подставив (6.4.31) в (6.4.9), приходим к (6.4.7), что и требовалось доказать. Изложенное подтверждает феноменологическую строгость последнего уравнения, а вместе с ним и ранее выдвинутое предположение, что энергия притяжения $W_{\text{пр}, \lambda}$ входит во внутреннюю энергию $W_{\lambda}^{(3)}$ вещества в единичной пропорции.

АТТРАКТИВНАЯ ЭНЕРГИЯ И ВТОРОЕ НАЧАЛО
ТЕРМОДИНАМИКИ1. ЭНТРОПИЯ ИДЕАЛЬНОЙ ТЕПЛО-РЕПУЛЬСИВНО-
АТТРАКТИВНОЙ МАКРОСИСТЕМЫ

Убедившись в термодинамической корректности введения энергии притяжения в выражение (6.2.6), вновь обратимся к формуле (6.2.7). Ее левая часть численно равна таковой в (4.4.3). Чтобы и правую часть (6.2.7) привести в соответствие с (4.4.3), надо принять, что в отличие от $dS_A^{(2)}$ (4.5.1) теперь для закрытой системы

$$dS_A^{(3)} = \frac{1}{T} \left[d \left(\frac{\theta K_{\kappa} V_A}{2} \right) + \theta d(K_{\text{от}} V_A) - d(3pV_A) - 2pdV_A \right]. \quad (7.1.1)$$

Обратим внимание на два различия между дифференциалами $dS_A^{(2)}$ (4.5.1) и $dS_A^{(3)}$ (7.1.1). Во-первых, величина $dS_A^{(3)}$ связана не с двумя условными энергиями — тепловой $U'_{\kappa, A}$ и репульсивной $U'_{\text{от}, A}$, а с тремя и действительными — тепловой $U_{\kappa, A}$, репульсивной $U_{\text{от}, A}$ и аттрактивной $U_{\text{пр}, A}$. Во-вторых, в отличие от $dS_A^{(2)}$ в $dS_A^{(3)}$ наряду с двумя слагаемыми пошла еще и два вычитаемых. Несмотря на эти отличия, величину $S_A^{(3)}$, как и ранее $S_A^{(2)}$, можно условно назвать энтропией, но только уже не идеальной тепло-репульсивной, а идеальной тепло-репульсивно-аттрактивной макросистемы.

То, что изменение энергии притяжения влечет за собой изменение энтропии макросистемы, а тем самым и количественно влияет на тепловые явления в ней, нельзя считать неожиданным. Достаточно вспомнить, что в ряде опытов Джоуля по определению теплового эквивалента работы механическое движение мешалки в калориметре создавалось посредством груза, падающего под действием поля тяготения Земли.

Записав $dS_A^{(3)}$ (7.1.1) в виде

$$dS_A^{(3)} = \frac{1}{T} \left[d \left(\frac{3}{2} pV_A \right) + \frac{p^{1/2}}{R_{\mu}^{1/2}} d(6R_{\mu}^{1/2} p^{1/2} V_A) - d(3pV_A) - 2pdV_A \right], \quad (7.1.2)$$

находим, что вариации $S_A^{(3)}$ в виртуальных изохорном, изобарном и изотермическом процессах:

$$\delta_{V_A} S_A^{(3)} = \frac{3}{2} \frac{V_A}{T} \delta p, \quad (7.1.3)$$

$$\delta_p S_A^{(3)} = \frac{5}{2} \frac{p}{T} \delta V_A, \quad (7.1.4) \quad \delta_T S_A^{(3)} = \frac{p}{T} \delta V_A \quad (7.1.5)$$

одинаковы с вариациями $\delta_{V_A} S_A^{(2)}$ (4.3.2), $\delta_p S_A^{(2)}$ (4.3.3), $\delta_T S_A^{(2)}$ (4.3.4) и одновременно равны дифференциальным изменениям энтропии атомного идеального газа в термодинамике. Воспользовавшись (7.1.2) и взаимосвязью (4.3.14) между изменениями dp и dV_A , находим, что в аднабатном процессе $dS_A^{(3)} = 0$, что также подтверждает термодинамическую строгость полученных результатов.

Как же могло получиться, что одни и те же выражения для изменений энтропий $S_A^{(2)}$ и $S_A^{(3)}$ в перечисленных виртуальных изопроцессах следуют из формул, учитывающих то лишь две из трех, то все три энергии? Ответ заключается не только в том, что при расчете $dS_A^{(2)}$ пользовались условными энергиями, а еще и в сомножителе $1/3$, стоящем перед правой частью $dS_A^{(2)}$ в (4.5.1). Сочетание этих двух математических приемов и привело численное значение $dS_A^{(2)}$ в соответствие с $dS_{нд}$. Теперь же при учете действительных, а не условных энергий необходимость в изванных приемах отпала, поскольку они и были привлечены как раз для того, чтобы компенсировать собой неучет аттрактивной энергии.

А по сути дела был использован термодинамический принцип количественной эквивалентности тепла и работы в квазиравновесном процессе. В самом деле, поскольку теперь учтены силы притяжения, то расширение системы можно рассматривать как происходящее против их действия. Равновесность процесса предполагает равенство сил притяжения и отталкивания. В изотермическом процессе вариация энтропии $\delta_T S_{от,л}$ обусловленная силами отталкивания, равна

$$\begin{aligned} \delta_T S_{от,л} &= (p^{1/2}/R_\mu^{1/2}) \delta_T (6R_\mu^{1/2} p^{1/2} V_A) - \\ &= 6p \delta V_A + 3V_A \delta p - 3p \delta V_A, \end{aligned} \quad (7.1.6)$$

в связи с чем и понадобилось тройное увеличение экстенсивных величин. Другими словами, предполагалось, как и в термодинамике диссипативной системы, что тепло диссипации $dQ^{(0)}$ в теплоизолированной системе численно равно работе диссипации $dA^{(0)}$:

$$dQ^{(0)} = dA^{(0)}. \quad (7.1.7)$$

Как отметил Путилов [23], «изолированная система проходит в самопроизвольном развитии такой ряд состояний, что если бы система была проведена через этот ряд состояний квазиравновесно, то на любом элементе процесса система производила бы

в арифметическом смысле работу, поглощая эквивалентное количество тепла».

Приведем еще одно доказательство того, что правая часть (7.1.1) соответствует $S_{ид}$. Известно, что вид дифференциала энтропии S , в том числе и $S_{ид}$, как функции состояния не должен зависеть от того, определяется ли $dS_{ид}$ из тождества (4.4.16) через изменение внутренней энергии $U_{ид}$ или из тождества

$$dI_{ид} = TdS_{ид} + V_{ид} dp \quad (7.1.8)$$

через изменение энтальпии

$$I_{ид} = U_{ид} + pV_{ид}. \quad (7.1.9)$$

Покажем, что дифференциал $dS_{л}^{(3)}$ также сохраняет свой вид (7.1.1) и при его определении из соотношения

$$dI_{л}^{(3)} = TdS_{л}^{(3)} + V_{л} dp, \quad (7.1.10)$$

где

$$I_{л}^{(3)} = U_{л}^{(3)} + pV_{л}. \quad (7.1.11)$$

Это так и есть, ибо введя под знак дифференциала в обе стороны формулы (6.2.7) слагаемое $pV_{л}$ и записав равенство

$$d(5pV_{л}/2) = d(\theta K_{л} V_{л}/2) + \theta d(K_{от} V_{л}) - d(3pV_{л}) - 2pdV_{л} + V_{л} dp, \quad (7.1.12)$$

убеждаемся, что дифференциал $dS_{л}^{(3)}$ в нем остается тем же, что и в (7.1.1). Последнее, в частности, свидетельствует о том, что величина $S_{л}^{(3)}$, представляющая собой «энтропию» идеальной тепло-репульсивно-аттрактивной макросистемы, является функцией ее состояния.

Для большей убедительности выполним еще одно преобразование. Воспользовавшись (7.1.2) или (7.1.3) – (7.1.5), запишем:

$$TdS_{л}^{(3)} = 5/2pdV_{л} + 3/2V_{л} dp. \quad (7.1.13)$$

Если в рассматриваемой системе осуществляется адиабатный процесс, то вариация $\delta S_{л}^{(3)}$ в нем должна быть равна нулю и тогда

$$5/2p\delta V_{л} + 3/2V_{л}\delta p = 0. \quad (7.1.14)$$

Из (7.1.14) приходим к форме (4.3.14), которая, как уже отмечалось, соответствует термодинамической.

И наконец, равенство (7.1.13) можно представить в виде:

$$TdS_{л}^{(3)} = d(3pV_{л}/2) + pdV_{л}. \quad (7.1.15)$$

а с учетом (6.2.3) как

$$TdS_{\text{д}}^{(3)} = dU_{\text{д}}^{(3)} + pdV_{\text{д}}. \quad (7.1.16)$$

Соотношение (7.1.16), как по форме, так и по содержанию, идентично термодинамическому тождеству (4.4.16) для идеального газа, что, естественно, и должно иметь место при корректном выделении аттрактивной энергии. Изложенное убеждает в том, что дифференциал $dS_{\text{д}}^{(3)}$ действительно определяет изменение «энтропии» рассматриваемой системы, а $S_{\text{д}}^{(3)}$ в смысловом отношении является аналогом энтропии Клаузиуса.

Однако между равенством Клаузиуса (4.4.16) и соотношением (7.1.16) есть одно принципиальное различие. В соответствии с представлениями Клаузиуса обобщенной силой для тепла, выделяемого внутри изолированной макросистемы в процессе ее перехода к равновесному состоянию, является температура T , т. е. тот же параметр, на который указывал Карно. Излагаемый же подход показывает, что им является не температура T , а тепловая напряженность θ в макросистеме, которая однозначно определяется давлением p ; это отчетливо видно в частности, из (2.3.3).

7.2. ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ ЭНТРОПИЯ ШРЕДИНГЕРА, НЕГЭНТРОПИЯ БРИЛЛЮЭНА И АНТИЭНТРОПИЯ КОБОЗЕВА

Появление в $dS_{\text{д}}^{(3)}$ (7.1.1) отрицательных членов может свидетельствовать только об одном: в отличие от $S_{\text{д}}^{(2)}$ в выражение для $S_{\text{д}}^{(3)}$ наряду с положительными составляющими входят еще и отрицательные составляющие энтропии. Последнее особенно явно на примере вычитаемого $-d(3pV_{\text{д}})$.

Впервые термин «отрицательная энтропия» был использован Шредингером [43] в контексте с проблемами биофизики: живой организм может «... оставаться живым только путем постоянного извлечения из окружающей среды отрицательной энтропии, которая представляет собой нечто весьма положительное... Отрицательная энтропия есть то, чем организм питается...». Эта констатация в плане наличия в $dS_{\text{д}}^{(3)}$ отрицательных членов примечательна тем, что она указывает на возможность привлечения положений феноменологической термомеханики к анализу процессов, протекающих в живой природе.

Не будем пока их обсуждать — это предмет особого анализа, а продолжим ознакомление с высказываниями Шредингера: «неуклюжее выражение «отрицательная энтропия» может быть заменено лучшим: энтропия, взятая с обратным знаком, есть сама по себе мера упорядоченности». Тем самым Шредингер допускал двойкую трактовку энтропии: если она взята с положительным

знаком, то эта мера хаотичности системы; если же она взята с отрицательным знаком, то это уже мера упорядоченности той же самой системы. Последний аспект энтропии при наличии отрицательных слагаемых в $dS_A^{(3)}$ открывает возможность привлечения излагаемого метода к описанию процессов самоорганизации в квазиравновесной диссипативной макросистеме, а также к проблемам синергетики в целом [44]. В частности, в [37] отмечается, что «теорию самоорганизации невозможно завершить без учета силы гравитации — самой универсальной из всех известных сил».

Впоследствии Бриллюэн [45] предложил назвать отрицательную энтропию сокращенно негэнтропия N , оставив за ней тот же смысл, что и у Шредингера, а именно,

$$N = -S.$$

(7.2.1)

Нельзя сказать, что появление двух терминов, характеризующих одно и то же реальное состояние макросистемы, получило всеобщее признание. Вот как эта мысль высказана Блюменфельдом [46]: «Многие авторы... особенно применительно к биологии пользуются термином негэнтропия, понимая под ним просто энтропию с обратным знаком. Трудно понять смысл этого. Не все ли равно, говорить ли о повышении негэнтропии или о понижении энтропии. В конце концов негэнтропия есть не что иное, как H -функция Больцмана. Однако в силу исторических причин перед этой функцией ставят знак минус и называют ее энтропией. Не видно разумных причин, заставляющих снова изменить знак, ввести новое название и внести дополнительную, хотя и небольшую, путаницу в вопрос».

Тем не менее термин «негэнтропия» прижился в литературе и ныне им широко пользуются. Но прямого феноменологического определения негэнтропии как макроскопического параметра состояния системы, в частности, подтверждающего равенство (7.2.1), пока не дано. Это и понятно, ибо поскольку не раскрыт феноменологический смысл энтропии, то, естественно, в рамках термодинамики нельзя сформулировать и феноменологический смысл негэнтропии. Бриллюэн отметил лишь, что изменение негэнтропии взаимосвязано с изменением потенциальной энергии и работой.

Кобозев [47] высказал мнение, что такое упрощение мысли Шредингера является неправильным и что Шредингер имел в виду нечто большее, чем просто синоним работы или свободной энергии. По Кобозеву «может возникнуть необходимость пойти дальше терминологического предположения Бриллюэна и допустить существование отрицательной энтропии (ближе к пониманию Шредингера) как «энтропийного вакуума», способного пол-

ностью изотермически поглощать энтропию без затраты работы. «Область такого вакуума — это область «антиэнтропии», где процессы идут самопроизвольно в обратную сторону, сравнительно с обычными энтропийными процессами, т. е. в сторону упорядочения. Попадание системы в такую область будет приводить к ее самопроизвольному упорядочению и снижению ее энтропии, т. е. к нарушению второго начала термодинамики в его обобщенном виде («антислучай» Эдингтона). В этом случае энтропия... системы может быть доведена до нуля при $T > 0$. В мертвой природе такие макроскопические процессы неизвестны, но нельзя поручиться, что мы не встретимся с ними в явлениях жизни». И далее Кобозев указывает, что результаты проведенного им исследования, «заставляют считаться с такой возможностью».

Чтобы ее выразить терминологически, Кобозев вводит понятие «антиэнтропия» и считает, что термин «негэнтропия» представляется менее отвечающим сути отображаемого им явления, нежели термин «антиэнтропия», поскольку слово «энтропия» в сочетании с любой неантагонистической приставкой к нему ассоциируется прежде всего с хаотичностью множества. По мнению Кобозева, увеличение негэнтропии ведет к принципиально противоположному — антиэнтропийному изменению состояния системы, которое отличается от предыдущего не только уменьшением степени хаотичности, но, что особенно важно, и приобретением им определенной степени упорядоченности. Термин «антиэнтропия» акцентирует внимание именно на последнем — упорядоченности, а не на первом — хаотичности, что свойственно термину «энтропия». И если энтропия есть сугубо положительная величина, то «антиэнтропия» должна быть всегда отрицательной величиной, поскольку она противоположна энтропии во всех ее смысловых проявлениях.

В свете сказанного Кобозев отмечает: «антиэнтропия» как фактор преодоления второго начала термодинамики не совпадает с «негэнтропией», которая есть лишь иное название некоторого вида работы». В заключение он указывает: «Следует исходить из того факта, что частицы или система частиц с отрицательной энтропией неизвестны, а известные частицы по своим свойствам не дают основания считать, что антиэнтропия может осуществляться через молекулярное множество с обычными свойствами, поскольку такое множество будет подчиняться какой-либо статистике в виде закона распределения и, следовательно, иметь энтропию». Тем самым, допустив возможность существования «антиэнтропии» в принципе, Кобозев не нашел природных явлений, подтверждающих ее реалистичность.

В то же время Седов [48] считает, что исследованные им

«закономерности процессов адаптации... опровергают выдвинутую Кобозевым гипотезу о существовании наряду с информацией (негэнтропией) некоей «антиэнтропии» («энтропийного вакуума»)). С точки зрения Седова убедительным опровержением концепции Кобозева может служить практика создания электронных машин, в которых удалось осуществить лишённые энтропии формально-логические операции, не прибегая к помощи «энтропийного вакуума».

7.3. ЭНТРОПИЯ ИНФОРМАЦИИ ШЕННОНА И ЭНТРОПИЯ АУЭРБАХА

После разработки Шенноном [49] теории информации проявилась формальная аналогия последней со статистической механикой. В частности, основная функция теории информации – функция Шеннона, математически оказалась сходной с H -функцией Больцмана. Исходя из этого внешнего сходства двух функций, Шеннон ввел понятие «энтропия информации», которая затем стала называться информационной энтропией. Он так объясняет происхождение названия введенной им меры неопределенности [50]: «Меня больше всего беспокоило, как назвать эту величину. Я думал назвать ее «информацией», но это слово слишком перегружено, поэтому я решил остановиться на «неопределенности». Когда я обсуждал все это с Джоном фон Нейманом, тот предложил лучшую идею. Фон Нейман сказал мне: «Вам следует назвать ее энтропией по двум причинам. Во-первых, ваша функция неопределенности использовалась в статистической механике под этим названием, так что у нее уже есть имя. Во-вторых, и это важнее, никто не знает, что же такое эта энтропия на самом деле, поэтому в споре преимущество всегда будет на вашей стороне».

К сожалению жизнь подтвердила правоту мнения фон Неймана. Так, Бриллюэн считал, что выводы теории информации Шеннона тождественны выводам статистической механики и поэтому то, что Шеннон назвал энтропией информации, в действительности означает негэнтропию. Принятая им тождественность выводов статистической механики и теории информации позволила Бриллюэну суммировать негэнтропию с термодинамической энтропией Клаузиуса. В противоположность Бриллюэну Базаров [12] считает, что термодинамическая энтропия и информационная энтропия – это различные величины. По его мнению «информационная энтропия не является термодинамическим параметром».

Таким образом, если после работ Больцмана установилось практически единое мнение, что энтропия Клаузиуса может быть принята за меру хаотичности макросистемы, то мера ее упоря-

доченности до сих пор остается дискуссионной, даже в части терминологии. С этих позиций для характеристики упорядоченности молекулярного множества разумно было бы вообще отказаться от употребления любого словосочетания с термином энтропия. Тем более, что здесь ничего нового придумывать не надо, ибо первоначально Ауэрбах [51] назвал эктропией именно то, что позже стало называться отрицательной энтропией или негэнтропией. К сожалению, термин «эктропия» не прижился в литературе и поэтому, чтобы не вносить дополнительных затруднений в анализ процессов по существу, далее будем пользоваться термином «негэнтропия». В частности, покажем, что два последних члена (вычитаемые) в правой части (7.1.1) есть не что иное, как дифференциальные составляющие негэнтропии, обусловленные наличием в квазиравновесной макросистеме аттрактивной энергии.

7.4. ПОЗЭНТРОПИЯ И АТТРАКТИВНАЯ НЕГЭНТРОПИЯ

Напомним, что дифференциал $dS_{\lambda}^{(3)}$ в (7.1.1) получен из сопоставления (6.2.7) с тождеством (4.4.3). Наличие отрицательных составляющих в величине $S_{\lambda}^{(3)}$, на первый взгляд, может поставить под сомнение возможность ее отождествления с энтропией Клаузиуса. В самом деле, не окажется ли так, что при некоторых параметрах состояния макросистемы величина $S_{\lambda}^{(3)}$ за счет отрицательных составляющих станет меньше нуля? С энтропией Клаузиуса этого, как известно, быть не может. Дальнейший анализ покажет, что при учете в объеме атомной макросистемы всех составляющих внутренней энергии, этого и здесь также не происходит. Кроме того, выше было доказано, что величина $S_{\lambda}^{(3)}$ по своему содержанию отвечает именно энтропии Клаузиуса, но только не для идеального газа, а для идеальной макросистемы, в которой учтены лишь три рассмотренные энергии: тепловая, репульсивная и аттрактивная.

Подразделим правую сторону в (7.1.1) на две части, одна из которых $dS_{\lambda,н}^{(3)}$ определяется только положительными составляющими $dS_{\lambda,ан}^{(3)}$, а вторая $dS_{\lambda,ан}^{(3)}$ — только отрицательными:

$$dS_{\lambda}^{(3)} = dS_{\lambda,н}^{(3)} + dS_{\lambda,ан}^{(3)}, \quad (7.4.1)$$

где

$$dS_{\lambda,н}^{(3)} = 1/T [d(\theta K_{\lambda} V_{\lambda}/2) + \theta d(K_{от} V_{\lambda})], \quad (7.4.2)$$

$$dS_{\lambda,ан}^{(3)} = -1/T [d(3pV_{\lambda}) + 2pdV_{\lambda}]. \quad (7.4.3)$$

Покажем, что величина $S_{\lambda,ан}^{(3)}$ по своему содержанию и физическому смыслу сходна с введенным Бриллюэном понятием

негэнтропии, но опять же, естественно, только для рассматриваемой макросистемы с ограниченным числом учитываемых энергий. Во-первых, Бриллюэн получил негэнтропию, умножив безразмерную информацию Шеннона на константу Больцмана, выразив ее тем самым в обычных энтропийных единицах. По существу им была проведена операция преобразований, весьма сходная с той, которую проделал Планк с H -функцией Больцмана. Во-вторых, Бриллюэн считает возможным суммировать изменение негэнтропии с изменением энтропии Клаузиуса. И наконец, как уже отмечалось выше, Бриллюэн связывает негэнтропию с потенциальной энергией и работой. Выражение (7.1.1) в полной мере отвечает всем перечисленным положениям, определяющим изменение негэнтропии и, что особенно важно, последнему положению.

В обсуждаемом аспекте первое слагаемое в (7.1.1), т. е. выражение (7.4.2), можно рассматривать как изменение положительной составляющей энтропии S , которую по аналогии с негэнтропией следовало бы назвать позэнтропией. Из (7.1.1) видно, что она составляет лишь ту часть $S_{\lambda, \text{ан}}^{(3)}$, которая обусловлена тепловой энергией и теплом диссипации на линии идеального газа. Сопоставление выражений (7.4.2) и (4.3.1) показывает, что дифференциал $dS_{\lambda, \text{ан}}^{(3)}$ количественно равен $3dS_{\lambda}^{(2)}$. Тем самым позэнтропия $S_{\lambda, \text{ан}}^{(3)}$ является чисто тепловой характеристикой.

Из вывода (7.1.1) виден источник негэнтропии $S_{\lambda, \text{ан}}^{(3)}$: им является аттрактивная энергия. С этой точки зрения $dS_{\lambda, \text{ан}}^{(3)}$ точнее следовало бы назвать аттрактивной негэнтропией. В итоге можно констатировать, что изменение энтропии Клаузиуса в реальности, т. е. в веществе на линии идеального газа, определяется суммой изменений позэнтропии и аттрактивной негэнтропии. Значит, если финитная система в процессе эволюции увеличивает аттрактивную энергию своих атомов, то ее энтропия уменьшается. И наоборот, если эволюционное изменение приводит к уменьшению аттрактивной энергии атомов системы, то ее энтропия увеличивается. В свете сказанного становится понятным используемое иногда выражение, что живая система для повышения своей упорядоченности должна черпать негэнтропию из окружающей среды. Но, как уже отмечалось, аттрактивная энергия взаимосвязана с нормальной силой F_n (2.1.5), т. е. с кривизной траекторий атомов или в конечном счете с их моментами импульсов. Значит, если при взаимодействии со средой атомы системы получают дополнительные моменты импульсов, то ее энтропия уменьшается. И наоборот, если алгебраическая сумма моментов импульсов атомов системы

при ее взаимодействии с окружающей средой уменьшается, то энтропия системы увеличивается,

Из сопоставления выражений (7.4.2) и (7.4.3) обнаруживается структурное сходство дифференциалов позэнтропии и негэнтропии. В самом деле, дифференциал позэнтропии состоит из дифференциала тепловой энергии атомов и элементарного тепла, посредством которого осуществляется обмен репульсивной энергией. Дифференциал негэнтропии состоит из дифференциала аттрактивной энергии и элементарной работы, посредством которой осуществляется обмен аттрактивной энергией. При этом тепло связано с хаотическим квазипрямолинейным движением атомов системы, а работа — с упорядоченной криволинейностью их траекторий. Последняя выражается в том, что с увеличением аттрактивной энергии закрытой системы ее объем уменьшается, что неизбежно связано с перемещением элементарных масс макросистемы по ее радиусу. Тем самым, хотя в целом макросистема закрыта, но она обладает открытыми областями, между которыми происходит перераспределение массы.

Отсюда становится понятным, что упорядоченность структуры множества, т. е. возникновение диссипативных структур, может происходить не только в открытых макросистемах [52], но и в закрытых с открытыми областями. С термодинамической точки зрения такие системы сходны, ибо каждую открытую область закрытой макросистемы можно рассматривать как открытую систему. Этим и объясняются реально наблюдаемые организованные структуры.

Согласно (7.4.2) и (7.1.2) изменение позэнтропии равно:

$$dS_{\lambda, \Pi}^{(3)} = 1/T \{ d(3pV_{\lambda}/2) + (p^{1/2}/R_{\mu}^{1/2}) d(6R_{\mu}^{1/2} p^{1/2} V_{\lambda}) \}, \quad (7.4.4)$$

а ее вариации в изохорном, изобарном и изотермическом процессах составляют:

$$\delta_V S_{\lambda, \Pi}^{(3)} = (9V_{\lambda}/2T) \delta p, \quad (7.4.5)$$

$$\delta_p S_{\lambda, \Pi}^{(3)} = (15p/2T) \delta V_{\lambda}, \quad (7.4.6)$$

$$\delta_T S_{\lambda, \Pi}^{(3)} = 3(p/T) \delta V_{\lambda}. \quad (7.4.7)$$

Для того, чтобы получить изменение $\delta S_{\lambda, \Pi}^{(3)}$ в адиабатном процессе, запишем (7.4.4) в более развернутом виде:

$$\delta S_{\lambda, \Pi}^{(3)} = \frac{1}{T} \left(\frac{3}{2} p \delta V_{\lambda} + \frac{3}{2} V_{\lambda} \delta p + 6p \delta V_{\lambda} + 3V_{\lambda} \delta p \right). \quad (7.4.8)$$

Воспользовавшись зависимостью (4.3.14) между вариациями δp и

$\delta V_{л}$, обнаруживаем, что в адиабатном процессе

$$\delta S_{л,н}^{(3)} = \frac{1}{T} \left[\frac{3}{2} p \delta V_{л} + \frac{3}{2} V_{л} \left(-\frac{5}{3} \frac{p}{V_{л}} \delta V_{л} \right) + 6p \delta V_{л} + 3V_{л} \left(-\frac{5}{3} \frac{p}{V_{л}} \delta V_{л} \right) \right] = 0. \quad (7.4.9)$$

Как видим, в нем изменения позэнтропии не происходит. Это обусловлено тем, что позэнтропия является чисто тепловой величиной.

В свою очередь, согласно (7.4.3), вариации негэнтропии $S_{л,ан}^{(3)}$ в изохорном, изобарном и изотермическом процессах составляют:

$$\delta_{V_{л}} S_{л,ан}^{(3)} = -3(V_{л}/T) \delta p, \quad (7.4.10)$$

$$\delta_p S_{л,ан}^{(3)} = -5(p/T) \delta V_{л}, \quad (7.4.11)$$

$$\delta_T S_{л,ан}^{(3)} = -2(p/T) \delta V_{л}. \quad (7.4.12)$$

Для определения вариации аттрактивной негэнтропии $S_{л,ан}^{(3)}$ в адиабатном процессе запишем (7.4.3) в виде:

$$\delta S_{л,ан}^{(3)} = -1/T (3p \delta V_{л} + 3V_{л} \delta p + 2p \delta V_{л}) = -1/T (5p \delta V_{л} + 3V_{л} \delta p) \quad (7.4.13)$$

и воспользуемся (4.3.14). Тогда

$$\delta S_{л,ан}^{(3)} = -1/T \left\{ 5p \delta V_{л} + 3V_{л} [- (5p/3V_{л}) \delta V_{л}] \right\} = 0. \quad (7.4.14)$$

Как видим, изменения аттрактивной негэнтропии $S_{л,ан}^{(3)}$ в адиабатном процессе не происходит.

Последний результат может быть воспринят в том смысле, что аттрактивная негэнтропия, подобно позэнтропии, является тепловой величиной. Однако это не так, что следует из рассмотрения двух слагаемых правой части (7.4.3). Оба они связаны лишь с работой, а полученный результат объясняется энергетической эквивалентностью тепла и работы в условиях сохранения равновесия макросистемы. Тем самым энтропия Клаузиуса для идеального газа наряду с тепловой составляющей (позэнтропией) содержит в себе еще и нетепловую составляющую (аттрактивную негэнтропию), связанную с работой при объемной деформации макросистемы. Другими словами, энтропия Клаузиуса представляет собой сумму позэнтропии и аттрактивной негэнтропии. И хотя аттрактивная негэнтропия имеет отрицательный знак, тем не менее во всех самопроизвольных изопроцессах величина $S_{л}^{(3)}$, а значит, и энтропия $S_{нд}$, не убывает, что и зафиксировано Клаузиусом в форме второго начала термодинамики.

7.5. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И ПАРАДОКС МАКСВЕЛЛА

В разд. 4.7 было показано, что в идеальной тепло-репульсивной макросистеме возможность протекания самопроизвольного процесса вдоль правой ветви параболы на p, T -диаграмме не запрещается вторым началом термодинамики, так как по мере приближения к точке Бойля энтропия $S_A^{(2)}$ возрастает. Этот процесс, как уже отмечалось, сопровождается уменьшением потенциальной энергии механического спина (собственного вращения) атомов и увеличением кинетической энергии их инерциального движения, что ведет к броунизации системы. Теперь обратимся к левой ветви параболы и покажем, что в идеальной тепло-репульсивно-аттрактивной макросистеме возможно протекание самопроизвольного процесса и вдоль нее. Однако в отличие от самопроизвольного процесса на правой ветви, его протекание ведет не к росту хаотичности системы, а наоборот, к ее упорядочению; при котором потенциальная энергия спинового вращения ее атомов возрастает. Последнее связано с широко обсуждаемой ныне проблемой применения положений феноменологической термодинамики к анализу процессов самоорганизации систем, в частности, к анализу биологических процессов.

Прежде всего обратим внимание на то, что протекание самопроизвольных процессов в двух, вроде бы противоположных, направлениях не следует считать неожиданным. В самом деле, на возможность каждого из них по отдельности примерно в одно и то же время указали Клаузиус и Дарвин. Однако в дальнейшем по отношению к ним возникла существенная разница, обусловленная следующим: Клаузиус не только указал на возможность протекания самопроизвольного процесса деградации энергии, но и дал ему математическую трактовку. Дарвин, указав на возможность протекания противоположного процесса самоорганизации системы, подтверждал его наличие в природе лишь на основе эволюции, но не представил этого физического закона в математическом виде. И если математическому анализу второго начала термодинамики, т. е. самопроизвольному процессу деградации системы, посвящено огромное число работ, то закон биологической эволюции Дарвина до сих пор не имеет аналитического представления. Попытаемся здесь его обсудить, но, конечно, не в рамках реальной биологической системы, а в том же приближении, что и закон Клаузиуса, т. е. в представлении идеальной тепло-репульсивно-аттрактивной атомной макросистемы.

Для этого вернемся к положению о том, что признание су-

уществования негэнтропии как реальной физической категории, имеющей знак и смысл, противоположные таковым для энтропии, неизбежно ставит вопрос о границах применимости второго начала термодинамики и, в частности, не только о возможности, но и реальности протекания самопроизвольных процессов в сторону упорядочения макросистемы.

Считается, что впервые на возможность «пробить некую брешь во втором законе термодинамики» указал Максвелл [53]. Он придумал гипотетическое существо (впоследствии Томсоном названное демоном) с особыми способностями, позволяющими ему нарушить второй закон термодинамики. С этой целью демон помещается перед перегородкой, разделяющей две части А и В сосуда, наполненного газом при заданных температуре и давлении. В перегородке имеется небольшое отверстие, которое можно закрыть задвижкой или клапаном. Демон, пользуясь своей способностью различать молекулы и следить за их движением, оперирует клапаном так, что позволяет наиболее быстрым молекулам перейти из части А в часть В, а самым медленным — из части В в часть А. Таким образом, демон в конце концов повысит температуру газа в части В и понизит ее в части А, не производя никакой работы, что и считается противоречащим второму началу термодинамики.

Парадокс Максвелла рассматривало несколько поколений физиков. Он вызывал и продолжает вызывать огромный поток научных работ [54], но отношение к нему было и остается неоднозначным. Некоторые, например, полагают, что он вообще не ставит никакой проблемы, ибо в природе демон Максвелла не существует, а наука не должна учитывать вмешательство сверхестественных сил. Примерно так относился к парадоксу Максвелла Клаузиус, говоря: «второй закон не касается того, что теплота может делать с помощью демонов, а лишь того, что теплота делает своими собственными силами». Больцман тоже отбросил идею Максвелла, исходя из того, что «если бы все температурные разности нивелировались, то не могло бы возникнуть и никакое разумное существо» [18].

В дальнейших исследованиях вопрос анализировался более заинтересованно. В частности, была выявлена взаимосвязь между энтропией и информацией, на что впервые указал Сциллард [55]. Бриллюэн [45], выполнивший анализ парадокса Максвелла в рамках отмеченной Сциллардом взаимосвязи, пришел к выводу, что второе начало все же не нарушается, а поэтому рассуждения о демоне являются несостоятельными; его нет в природе, а значит, он должен быть «изгнан» и из науки.

На основании каких же доказательств Бриллюэн «изгоняет» демона? Суть их сводится к следующему. Максвелл приписал

демону способность различать каждую молекулу без затраты энергии. Во времена Максвелла это предположение не вызвало особых возражений, так как квантовая теория излучения тогда еще не была известна. Следовательно, Максвелл, дескать, не знал, что помещает своего демона в полость, наполненную излучением черного тела, и демон никак не может видеть молекулы. Это возражение выдвигают многие авторы против парадокса Максвелла: демон мог бы видеть молекулы, но для этого они должны быть освещены каким-то внешним источником излучения. А поскольку работа такого источника требует затраты энергии, то активность демона, в противоположность предположению Максвелла, не может быть «даровой».

Чтобы придать изложенным соображениям количественное подтверждение, Бриллюэн сопровождает их следующими расчетами. Пусть газовая система изолирована и находится в равновесии при постоянной температуре T_0 . Демон, входящий в систему, естественно, имеет ту же самую температуру. Излучение в этих условиях является излучением черного тела; оно может восприниматься демоном, но увидеть отдельную молекулу и определить ее скорость, он не может. Для того чтобы он мог это сделать, прежде всего молекулу нужно осветить. Значит, демона нужно снабдить заряженной батареей и электрической лампочкой, нить которой нагревается до температуры $T_1 > T_0$. Такое неравенство необходимо для получения видимого света с энергией кванта $h\nu$, большей тепловой энергии kT_0 . Нить лампочки излучает энергию E и теряет энтропию

$$-\Delta S_{\text{нити}} = -E/T_1. \quad (7.5.1)$$

Без вмешательства демона энергия E поглощается газом при температуре $T_0 < T_1$ и энтропия газа возрастает на величину

$$\Delta S_{\text{г}} = \frac{E}{T_0} - \Delta S_{\text{нити}} = \frac{E}{T_0} - \frac{E}{T_1} > 0. \quad (7.5.2)$$

Иначе говоря, до вмешательства демона приведенные количественные оценки находятся в соответствии с требованиями второго начала термодинамики, как то и должно быть.

Демон может обнаружить молекулу, если по меньшей мере один квант света $h\nu$ рассеян молекулой и поглощен в глазу демона. Поглощение кванта света означает увеличение энтропии демона на величину

$$\Delta S_{\text{дем}} = h\nu/T_0. \quad (7.5.3)$$

Поглотив энергию кванта, демон получил информацию и воспользовался ею для уменьшения энтропии $-\Delta S_{\text{инф}}$ системы. Численное значение последней Бриллюэн определяет из сле-

дующих соображений. Исходная энтропия S_0 системы равнялась:

$$S_0 = k \ln W_0. \quad (7.5.4)$$

После получения демоном информации неопределенность уменьшилась и статистический вес системы снизился с W_0 до $W_1 = W_0 - \Delta W$. Это соответствует уменьшению энтропии на величину

$$-\Delta S_{\text{инф}} = S - S_0 = k [\ln (W_0 - \Delta W) - \ln W_0]. \quad (7.5.5)$$

При допущении $\Delta W \ll W_0$ принимается, что

$$\ln (W_0 - \Delta W) = \ln W_0 + \ln (1 - \Delta W/W_0) \approx \ln W_0 - (\Delta W/W_0) \quad (7.5.6)$$

и тогда

$$-\Delta S_{\text{инф}} \approx -k \Delta W/W_0. \quad (7.5.7)$$

Общий баланс изменения энтропии ΔS системы газ + демон составляет:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{дем}} - \Delta S_{\text{инф}} \approx k \left(\frac{h\nu}{kT_0} - \frac{\Delta W}{W_0} \right) > 0 \quad (7.5.8)$$

и он, как видим, получается у Бриллюэна положительным, поскольку $h\nu > kT_0$ и $\Delta W \ll W_0$. Отсюда делается вывод, что энтропия системы газ-демон при наличии последнего, как и в его отсутствие, возрастает, т. е. ее изменение опять же находится в полном согласии со вторым началом термодинамики. Значит, никакой демон не в силах его нарушить, а поэтому и существовать он не может.

7.6. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПАРАДОКСА МАКСВЕЛЛА

С позиций феноменологической термомеханики приведенное доказательство «изгнания» демона Максвелла нельзя считать убедительным прежде всего потому, что оно является приближенным, а не феноменологически строгим. В частности, Шамбадаль [18] тоже считает, что такое «изгнание» демона лишь кажущееся. Учет аттрактивной энергии в излагаемом модельно-феноменологическом методе позволяет не только устранить отмеченный недостаток доказательства Бриллюэна, но и по-новому подойти как к количественному расчету энергетических затрат на «деятельность» демона, так и к анализу всей проблемы, поставленной парадоксом Максвелла.

В рамках представлений феноменологической термомеханики демон Максвелла несомненно существует и это есть не что иное, как совокупность всех четырех законов сохранения.

В самом деле, если, как и по Максвеллу, учесть траектории и скорости молекул, то это значит использовать все три инварианта движения: энергию, импульс и момент импульса. Законы сохранения импульса и энергии в принципе уже привлечены соответственно при определении тепловой энергии вещества и при составлении термомеханического тождества. Что же касается закона сохранения момента импульса, то в явном виде он еще нами не привлекался, хотя его использование в феноменологической термомеханике заложено с начала ее построения, ибо именно при его учете область идеального газа для реального вещества стягивается в линию идеального газа.

Далее, по Бриллюэну демону для распознавания отдельных молекул необходима электрическая лампочка. Вряд ли можно безоговорочно согласиться с правомерностью такого подхода к решению парадокса Максвелла, поскольку он требует выхода за рамки представлений классической механики (в электродинамику), в то время как рассуждения Максвелла относились лишь к электрически нейтральным частицам. С позиций феноменологической термомеханики анализ и этого обстоятельства не нуждается в выходе за рамки механических представлений, так как регулятором отбора выступает совокупность лишь механических инвариантов: трех мер движения и массы.

Приведем некоторые дополнительные соображения, подтверждающие правоту сказанного. Прежде всего покажем, что представления Максвелла о системе с демоном полностью отвечает идеальная тепло-репульсивно-аттрактивная макросистема.

По Максвеллу система с демоном первоначально заключена «в оболочку, не позволяющую изменять объем и не пропускающую тепло, внутри которой температура и давление одинаковы в каждой точке» [53]. На кривой квадратичной параболы, отображающей состояния идеальной тепло-репульсивно-аттрактивной макросистемы, указанному Максвеллом начальному состоянию в p, T -диаграмме отвечает лишь точка максимума. В самом деле, если идеальная тепло-репульсивно-аттрактивная система находится при $p_{л, макс}$, то температура и давление во всех частях ее объема одинаковы. Во всех же других состояниях, отвечающих иным точкам на параболе, распределение температуры в системе, что увидим из дальнейшего, уже не будет одинаковым.

Как неоднократно отмечалось ранее, состояние при $p_{л, макс}$ не является устойчивым и при отсутствии ограничивающих систему изоляций она стала бы эволюционировать, по крайней мере, к точке Бойля. Но условиями Максвелла на систему наложена твердая механическая изоляция — система не может изменять свой объем. Спрашивается, возможно ли при таком ограничении протекание самопроизвольного процесса в сторону

деградации энергии? Ответ только один — нет, невозможно, если иметь в виду единственно лишь процесс деградации макросистемы; он невозможен хотя бы потому, что сопровождается увеличением объема, а условиями Максвелла это запрещено.

Но тогда возникает еще вопрос: наложение условия «твердого ящика» ($V = \text{const}$) вовсе не допускает эволюцию макросистемы или направляет ее в другое русло? Ответ на этот вопрос раскрывает все существо парадокса Максвелла, ибо оказывается, что тепловая [$dQ^{(e)} = 0$] и механическая ($V = \text{const}$) изоляции не запрещают эволюцию идеальной тепло-репульсивно-аттрактивной системы, а лишь изменяют ее направление по сравнению с направлением эволюции идеальной тепло-репульсивной системы.

Происходит это в силу следующих обстоятельств. Начальное состояние макросистемы, определяемое условиями Максвелла, как уже отмечалось, относится к максимуму давления на параболе, которое соответствует температуре $T_B/2$. В свою очередь, плотность при $\rho_{л, \text{макс}}$ равна $\rho_{0, л}/2$, если в точке Бойля ее считать равной нулю. Ранее было установлено, что самопроизвольный процесс вдоль правой ниспадающей ветви параболы, в принципе возможен, так как он отвечает требованиям второго начала термодинамики. Но он ведет к увеличению объема макросистемы и тем самым не отвечает условиям Максвелла. Однако он все же оказывается возможным и при наложении условия «твердого ящика», если одновременно с ним пойдет процесс и вдоль левой ниспадающей ветви параболы, ибо последний сопровождается уменьшением объема. Другими словами, эволюция системы возможна, если произойдет расслоение исходной гомогенной системы с начальными параметрами $\rho_{л, \text{макс}}$, $T_B/2$ и $\rho_{0, л}/2$ на две, одновременно находящиеся при одном и том же давлении $p_l < \rho_{л, \text{макс}}$, но имеющие разные температуры $T_{л, 1}$ и $T_{л, 2}$ и разные плотности $\rho_{л, 1}$ и $\rho_{л, 2}$. Если нижний индекс 1 отнести к левой ветви параболы, а индекс 2 — к правой, то $T_{л, 1} < T_{л, 2}$ и $\rho_{л, 1} > \rho_{л, 2}$. Иначе говоря, эволюция будет происходить в направлении превращения первоначальной гомогенной системы в последующую гетерогенную.

В феноменологической термомеханике такой переход не запрещен, поскольку, согласно ее представлениям, процесс эволюции диссипативной системы протекает в направлении уменьшения θ (2.3.3), а значит, и давления p . Но он будет отвечать условиям парадокса Максвелла лишь в том случае, если совокупный объем гетерогенной системы останется тем же, что и у начальной гомогенной системы, а тепло $dQ^{(i)}$ при эволюции не будет положительным. В самом деле, условие постоянства объема отвечает требованию отсутствия затраты работы в про-

цессе эволюции, а условие $dQ^{(0)} \leq 0$ должно свидетельствовать об ограниченности второго начала термодинамики. Покажем, что для идеальной тепло-репульсивно-аттрактивной системы оба эти условия удовлетворяются.

Прежде докажем выполнение условия постоянства объема макросистемы. Собственно, особого доказательства здесь не требуется, поскольку в p, T -диаграмме линия идеального газа представляет собой симметричную параболу. А для вещества в состояниях на ней при одном и том же давлении это означает, что средняя плотность, определяемая через плотности обеих гетерогенных подсистем, равна плотности начальной гомогенной системы, т. е. $\rho_{0,l}/2$. Допустим, например, что давление в подразделившейся системе составляет $3/4$ от $p_{l, \max}$. Тогда температура вещества на правой ветви параболы составит $3/4 T_B$, а на левой $1/4 T_B$. Подставив эти значения в (2.5.2), обнаруживаем, что

$$(\rho_{l,1} + \rho_{l,2})/2 = [\rho_{0,l}(1 - 3/n) + \rho_{0,l}(1 - 1/n)]/2 = \rho_{0,l}/2. \quad (7.6.1)$$

Еще раз отметим, что приведенные выкладки даны только для наглядности, ибо равенство (7.6.1) отображает лишь частный случай общего свойства квадратичной параболы [56].

Тем самым, условие $V = \text{const}$ несомненно выполняется, но оно не является препятствием для одновременного протекания в системе двух противоположных процессов. При этом области вещества с меньшей плотностью $\rho_{l,2}$ порождаются процессом, идущим от $T_B/2$ к T_B и соответствующим второму началу термодинамики. Напротив, области вещества с большей плотностью $\rho_{l,1}$ порождаются процессом, идущим от $T_B/2$ к $T = 0$ и противоречащим требованиям второго начала термодинамики. Но поскольку объем системы в результате протекания этих двух противоположно направленных процессов не меняется, самопроизвольное разделение вещества на две подсистемы совершается без затраты работы, что и отвечает одному из аспектов парадокса Максвелла.

Теперь покажем, что совокупность рассмотренных процессов отвечает и отсутствию выделения тепла в системе. Для этого сначала отметим, что средняя температура макросистемы при эволюции также остается неизменной. В самом деле, в любых состояниях при мгновенно одинаковых значениях p температуры вещества на ветвях квадратичной параболы меняются так, что их сумма остается равной начальной, т. е. $T_B/2$. В частности, в примере (7.6.1) температура макросистемы тоже равна

$$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{4} T_B + \frac{1}{4} T_B \right) = \frac{T_B}{2}. \quad (7.6.2)$$

При этом плотное вещество В имеет меньшую температуру, а разреженное А — большую, тем самым можно говорить о двух температурах вещества, что и составляет суть парадокса Максвелла. Но температура, осредненная по всей гетерогенной макросистеме, остается неизменной.

Энтропия, как функция состояния зависит от двух параметров и если они остаются постоянными, то $dS^{(0)} = 0$. Это же следует и из $dS_A^{(3)}$ (7.1.1). Запишем его как

$$dS_A^{(3)} = \left(\frac{3}{2} RmdT \right) + 6pdV + 3Vdp - 3Vdp - 3pdV - 2pdV. \quad (7.6.3)$$

Составляющие правой части (7.6.3), содержащие dT и dV , в условиях $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$ равны нулю, а содержащие dp , как видим, численно компенсируют друг друга. Этим еще раз подтверждено, что $dS_A^{(3)} = 0$.

Итак, самопроизвольный процесс дискретизации идеальной тепло-репульсивно-аттрактивной системы идет без увеличения энтропии. И это явно противоречит второму началу термодинамики. Иными словами, в рамках представлений феноменологической термомеханики демон Максвелла «существует» и он способен нарушить второе начало термодинамики. Более того, если бы вывод Бриллюэна об «изгнании» демона Максвелла был верным, то это означало бы, что аналогия в аналитическом описании тепловых, электрических и магнитных явлений отсутствует, поскольку электромагнитные уравнения Максвелла базируются именно на инвариантности энтропии. Но это одновременно означало бы принципиальную невозможность разработки излагаемого полевого метода описания тепловых явлений, так как он проистекает из гипотезы о наличии аналогии в аналитическом описании энергий различной физической природы. Вывод, полученный выше, о неизменности энтропии при эволюции идеальной тепло-репульсивно-аттрактивной макросистемы свидетельствует в пользу подтверждения выбранной гипотезы.

Одновременно видно, что в рамках феноменологической термодинамики парадокс Максвелла принципиально не может быть разрешен, так как она, не используя закона сохранения момента импульса, не выделяет из внутренней энергии ее репульсивную и аттрактивную составляющие. Парадокс не может быть объяснен и на основе статистики Больцмана, так как в ней притяжение частиц не учитывается.

Конечно, идеальная тепло-репульсивно-аттрактивная макросистема гипотетическая, а поэтому нельзя сказать, сколь полно она реализуется в действительности. Значит, и результаты, полученные при ее анализе, нельзя целиком и безоговорочно переносить на реальные макросистемы; в противном

случае можно впасть в ошибку, как, думается, это было при перенесении результатов, полученных с идеальным газом, на реальное вещество. Но в целом она более реалистична, чем бесстолкновительный идеальный газ, а поэтому и результаты ее анализа ближе к действительности.

Как отметил Седов [48], «общая тенденция к дискретизации на микроскопическом уровне, по-видимому, характерна для материальных процессов». Объяснить ее можно следующим. Поскольку в местах соударений атомов выделяется тепло диссипации, вблизи них плотность вещества уменьшается. Но, по определению, макросистема равновесна, в ней нет неуравновешенных сил, поэтому ее объем в целом измениться не может. Значит возможен единственный вариант: в областях, удаленных от мест столкновений атомов, плотность вещества увеличивается. Тем самым процесс возникновения температурной неоднородности в равновесной макросистеме одновременно сопровождается процессом локального переноса массы: микрообъемы с большей плотностью вещества оказываются при меньшей температуре, и наоборот. Собственно к этому и сводятся внешние признаки деятельности демона Максвелла, приводящие к некоторой самопроизвольной упорядоченности макросистемы.

Посмотрим, в частности, что произойдет с однородной изотропной равновесной финитной макросистемой при снижении ее параметров вдоль линии идеального газа. Проведем рассмотрение, исходя из двух балансов: массы m вещества макросистемы

$$m_1 + m_2 = m \quad (7.6.4)$$

и ее объема V

$$V_1 + V_2 = V, \quad (7.6.5)$$

которые при эволюции равновесной макросистемы остаются неизменными: $m = \text{const}$, $V = \text{const}$.

Запишем выражения

$$V_1 = m_1 / \rho_{1,l}, \quad V_2 = m_2 / \rho_{2,l}, \quad (7.6.6)$$

где $\rho_{1,l}$ и $\rho_{2,l}$ — плотности вещества соответственно на правой и левой ветвях параболы.

Согласно (2.5.2)

$$\rho_{1,l} = \rho_{0,l} (1 - T_1/T_B), \quad \rho_{2,l} = \rho_{0,l} (1 - T_2/T_B), \quad (7.6.7)$$

где $\rho_{0,l}$ — плотность вещества при $p=0$ и $T=0$; T_B — температура Бойля.

Из (7.6.4) — (7.6.7) следует, что

$$\frac{m_1}{\rho_{0,l}(1-T_1/T_B)} + \frac{m_2}{\rho_{0,l}(1-T_2/T_B)} = \frac{m_1 + m_2}{\rho_{0,l}/2}, \quad (7.6.8)$$

откуда

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\frac{1}{1-T_2/T_B} - 2}{\frac{1}{1-T_1/T_B} - 2} \quad (7.6.9)$$

При $p=0$ температуры T_1 и T_2 получают значения $T_1 = T_B$, $T_2 = 0$. Подставив их в (7.6.9), находим

$$\lim_{p \rightarrow 0} (m_1/m_2) = 1/\infty = 0 \text{ или } \lim_{p \rightarrow 0} m_1 = 0. \quad (7.6.10)$$

Итак, если бы давление в однородной изотропной финитной, а значит сферической макросистеме действительно могло снизиться вплоть до нулевого значения, то все вещество из центральной полости сферы перешло бы на ее периферию и полость макросистемы превратилась бы в ньютоново абсолютное пространство. Поскольку оно окружено неподвижными массами (их $T=0$), то всегда можно выбрать неподвижную систему координат, в которой и записаны все соотношения феноменологической термомеханики.

Определим объемы полости и оболочки периферии. При $T_2 = 0$

$$m = \rho_{0,l} V_2 = \rho_{0,l} (V - V_1) = \frac{4}{3} \pi \rho_{0,l} (R_2^3 - R_1^3), \quad (7.6.11)$$

где R_2 — наружный радиус макросистемы; R_1 — радиус ее внутренней полости.

Из (7.6.11) находим:

$$R_1^3 = R_2^3 - \frac{m}{4\pi\rho_{0,l}/3} \quad (7.6.12)$$

В состоянии гомогенной сплошной среды

$$m = \frac{\rho_{0,l}}{2} V_2 = \frac{\rho_{0,l}}{2} \frac{4}{3} \pi R_2^3. \quad (7.6.13)$$

Подставив (7.6.13) в (7.6.12), получаем

$$R_1^3 = R_2^3 - R_2^3/2 = R_2^3/2 \quad (7.6.14)$$

или

$$R_1 \approx 0,8R_2, \quad (7.6.15)$$

т. е. внутренний радиус полости при $T_2 = 0$ составляет около 0,8 от радиуса макросистемы.

На основании изложенного можно определить среднюю температуру вещества метагалактики и ее скрытой массы, если метагалактику считать равновесной. Считается, что вещество метагалактики весьма разрежено и состоит из 30% гелия и 70% атомного водорода. У гелия температура Бойля равна 18,2 К; для атомного водорода она неизвестна.

Оценим ее, исходя из следующего. У одноатомных веществ (гелий, неон, аргон, криптон и ксенон) температура Бойля в удовлетворительном приближении прямо пропорциональна атомной массе. Воспользовавшись этим приближением и соответствующими величинами для гелия, находим, что температура Бойля для атомного водорода $T_{Б.Н} = 18,2/4 = 4,55$ К. Поскольку космологический газ метагалактики весьма разрежен, то для определения его псевдотемпературы Бойля можно воспользоваться правилом аддитивности. Тогда имеем

$$T_{Б.Не-Н} = 18,2 \cdot 0,3 + 4,55 \cdot 0,7 = 8,65 \text{ К.}$$

Согласно астрофизическим измерениям, наблюдаемая масса вещества составляет примерно 0,1 от общей массы: при этом скрытая масса находится преимущественно в состоянии атомного водорода. Так как точный состав скрытой массы не известен, допустим, что она состоит лишь из чистого атомного водорода. Тогда средняя температура $T_{\text{ср}}$ наблюдаемой и скрытой масс равна:

$$T_{\text{ср}} = \frac{T_{Б.Не-Н} \cdot 0,1 + T_{Б.Н} \cdot 0,9}{2} = \frac{8,65 \cdot 0,1 + 4,55 \cdot 0,9}{2} = 2,5 \text{ К.}$$

Полученный результат превосходно согласуется с температурой 2,7 К (температурой реликтового излучения), найденной из совершенно иных физических предпосылок. Кроме того, он никак не может быть получен из термодинамики.

7.7. ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТРЕНИЕ И ЗАКОН ДАРВИНА

Как и все другие закономерности феноменологической термомеханики, парадокс Максвелла должен найти свое физическое объяснение в рамках представлений классической механики. С этой точки зрения возможность протекания самопроизвольного процесса вдоль левой ветви параболы (от $T_E/2$ к $T=0$) вполне объясняется наличием в механике так называемого «отрицательного трения» [57].

Положительное трение препятствует движению, так как его силы направлены против вектора скорости и для их преодоления требуется затрата энергии. Диссипативные силы всегда направлены против движения и, следовательно, они взаимосвязаны с положительным трением. Макроскопическим проявлением их действия является выделение тепла диссипации. Именно поэтому в самопроизвольном процессе деградации системы, протекающем в соответствии со вторым началом термодинамики, $dQ^{(i)} > 0$. Напротив, силы отрицательного трения совпадают по направлению со скоростью движения, поэтому отрицательное трение

является источником энергии в системе. Поскольку самопроизвольный процесс Дарвина в отмеченном отношении противоположен процессу Клаузиуса и протекает с уменьшением энтропии ($dQ^{(i)} < 0$), то напрашивается естественный вывод — увязать его с силами «отрицательного трения», действующими между атомами макросистемы.

В механике отрицательное трение рассматривается обычно в контексте с нелинейными автоколебаниями. Здесь же оно появляется в связи с выделением из внутренней энергии ее аттрактивной составляющей, имеющей знак, противоположный знаку репульсивной составляющей. На правой ветви параболы преобладают силы положительного трения и поэтому тепло в процессе вдоль нее выделяется. На левой ветви параболы преобладают силы отрицательного трения и поэтому тепло в процессе вдоль нее поглощается. При этом в соответствии с термомеханической интерпретацией парадокса Максвелла количество тепла, выделявшегося в процессе деградации изолированной макросистемы, в точности соответствует количеству тепла, поглощенному в процессе ее самоорганизации. Математически это можно представить в виде:

$$dS_{\lambda, \text{ан}}^{(3)} = -dS_{\lambda, \text{н}}^{(3)}, \quad (7.7.1)$$

если под дифференциалом неэнтропии $dS_{\lambda, \text{ан}}^{(3)}$ понимать величину

$$dS_{\lambda, \text{ан}}^{(3)} = -dQ^{(i)}/T. \quad (7.7.2)$$

Равенство (7.7.1) в дифференциальной форме воспроизводит соотношение (7.2.1) и тем самым подтверждает правоту высказываний Шредингера и Бриллюэна. Оно же показывает, что если на рассматриваемую систему наложить такую искусственную изоляцию, которая смогла бы воспрепятствовать протеканию самопроизвольного процесса ее деградации, то остановился бы и процесс ее упорядочения.

Полученный результат об одновременном протекании двух самопроизвольных противоположно направленных процессов — деградации и организации макросистемы, не противоречит и взглядам Пригожина. Так, в [58] он отмечает: «...организация, очевидно, не есть результат эволюции к молекулярному беспорядку!... Такая ситуация противоположна концепции эволюции, описываемой термодинамикой изолированных систем, которая приводит просто к состоянию с максимальным числом «комплектов» и, следовательно, к беспорядку. Какой вывод следует отсюда? Должны ли мы заключить..., что Клаузиус и Дарвин не могут быть оба правы, или нам необходимо... ввести

новый принцип природы, например, «неустойчивость однородного» или «дифференцирующая сила — творец организации».

В рамках излагаемого метода исходное состояние идеальной тепло-репульсивно-аттрактивной сплошной среды в точке $p_{\text{л, макс}}$ действительно является неустойчивым; более устойчивой оказывается дискретная среда. И этот вывод можно рассматривать как выявление одного из законов природы: устойчива дискретная (неоднородная, гетерогенная) среда; сплошная (однородная, гомогенная) среда неустойчива. А самопроизвольный процесс дискретизации системы как раз и есть та самая «деятельность», которую мифически выполняет демон Максвелла, а реально «осуществляют» четыре закона сохранения.

Реальность и противоположность явлений, подчиняющихся законам Клаузиуса и Дарвина, несомненна, но аналитическое отображение было найдено лишь для одного из них — закона Клаузиуса. Чтобы как то исправить отмеченное положение в отношении другого — закона Дарвина, принято считать, что закон Клаузиуса выполняется в закрытых макросистемах, а закон Дарвина — в открытых. Из изложенного видно, что этот вывод не совсем точен: закон Дарвина применим и для закрытых макросистем, если учесть, что имеется собственное вращение атомов. В этом случае за счет обмена массой между открытыми областями закрытой макросистемы образуются равновесные физические структуры, обладающие той или иной степенью организованности. Тем самым, в основе образования упорядоченных структур лежат не только массообмен, но и вращательное движение, что с неизбежностью и ведет к дискретизации среды.

Этим снимается то кажущееся противоречие, которое можно усмотреть в концепции феноменологической термомеханики: с одной стороны, в ней используется понятие сплошной среды, а с другой — система считается финитной, т. е. пространственно ограниченной. То, что сплошная среда оказывается менее устойчивой и самопроизвольно переходит в дискретную, свидетельствует о том, что непрерывную гомогенную среду следует рассматривать обязательно в сочетании с пространственной ограниченностью и собственным вращением ее составляющих. Введение пространственной ограниченности массы полностью оправдывает и использование в анализе как первичной именно идеально-газовой температуры (2.1.1), а не численно совпадающей с ней абсолютной термодинамической.

Как видим, наличие в макросистеме отрицательного трения приводит, как и при механических автоколебаниях, к неустойчивости. Равновесное состояние идеальной тепло-репульсивно-аттрактивной системы достигается лишь в условиях $p_d \rightarrow 0$.

При этом одна из гетерогенных подсистем нагревается до температуры, близкой к T_B , а вторая охлаждается до $T \rightarrow 0$. Применительно же ко всей массе макросистемы ее температура остается неизменной и равной $T_B/2$. Но так как излагаемый метод применим не только к равновесным, но и квазиравновесным состояниям, дискретизация макросистемы не мешает проведению анализа в приближении сплошной среды, что и делается далее. По сути дела рассматриваемая нами пространственно ограниченная (финитная) система как раз и есть одно из «пождений» самопроизвольного процесса дискретизации гомогенной сплошной среды.

7.8. ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТРОПИИ ИДЕАЛЬНОЙ ТЕПЛО-РЕПУЛЬСИВНО-АТТРАКТИВНОЙ МАКРОСИСТЕМЫ ОТ МАССЫ

Обратим внимание на одно соотношение между изменениями энтропии $S_{св}$ (2.1.12), связанной энергии $TS_{св}$, и энтропии Клаузиуса $S_{ид}$. Из (2.1.12) видно, что энтропия $S_{св}$ может изменяться лишь от массы m , т. е. она относится как бы к открытой макросистеме и характеризует процесс ее массообмена с внешней средой. Для закрытой же макросистемы она остается неизменной во всех ее состояниях. В то же время энтропия $S_{ид}$ является переменной величиной и, по мнению Клаузиуса, относится только к процессу теплообмена. Тем самым, энтропия $S_{св}$ и энтропия $S_{ид}$ относятся будто бы к двум разным процессам: первая — только к массообмену, вторая — только к теплообмену. Тем не менее между их изменениями обнаруживается определенная взаимосвязь.

Прежде всего покажем, что изменение $dS_{св}$ от массы находится в полном соответствии с изменением $dV_{ид} S_{ид}$ в изохорном процессе. В самом деле, согласно (2.1.12) имеем

$$dS_{св} = 3/2 R dm. \quad (7.8.1)$$

Для идеального газа

$$m = pV_{ид}/RT. \quad (7.8.2)$$

Напомним, что энтропия вводилась Клаузиусом на основе анализа изотермического процесса, т. е. выдерживалось условие $T = \text{const}$. Далее, если соблюсти его же предположение, что S является экстенсивным параметром только теплового взаимодействия, при котором изменения объема идеального газа не происходит, следует ввести равенство $V_{ид} = \text{const}$. Тогда

$$dm = (V_{ид}/RT) dp. \quad (7.8.3)$$

Подставив (7.8.3) в (7.8.1), приходим к уравнению

$$dV_{\text{ид}} S_{\text{св}}^* - \frac{3}{2}(V_{\text{ид}} T) dp, \quad (7.8.4)$$

которое полностью воспроизводит дифференциальное изменение $dV_{\text{ид}} S_{\text{св}}^*$ (4.3.5) в термодинамике атомного идеального газа. Тем самым, определение связанной энтропии по (7.8.1) не противоречит термодинамическому изменению энтропии Клаузиуса в изохорном процессе.

Несколько иные особенности энтропии $S_{\text{св}}^*$ (7.8.1) выявляются из анализа ее изменения в изобарном и изотермическом процессах.

Покажем, что изменение $d_p S_{\text{св}}^*$ определяется так, как если бы связанная энтропия была равна не $\frac{3}{2} Rm$, а $\frac{5}{2} Rm$. Действительно, если допустить, что

$$S_{\text{св}}^* = 5Rm/2, \quad (7.8.5)$$

то ее зависимость от массы

$$d_p S_{\text{св}}^* = \frac{5}{2} R dm. \quad (7.8.6)$$

При $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ для идеального газа

$$dm = (p/RT) dV_{\text{ид}} \quad (7.8.7)$$

и, следовательно,

$$d_p S_{\text{св}}^* = \frac{5}{2} (p/T) dV_{\text{ид}}. \quad (7.8.8)$$

Уравнение (7.8.8) полностью воспроизводит термодинамическое равенство (4.8.6) для изменения энтропии $S_{\text{ид}}$ в изобарном процессе.

Аналогичное наблюдается и для изотермического процесса. Докажем это следующим образом. Для идеального газа

$$d_T S_{\text{ид}} = (p/T) dV_{\text{ид}} \quad (7.8.9)$$

Чтобы для связанной энтропии получить правую часть, сходную с таковой в (7.8.9), надо допустить, что

$$S_{\text{св}}^{**} = Rm, \quad (7.8.10)$$

а не $\frac{3}{2} Rm$. Кроме того, надо принять, что в изотермическом процессе постоянным сохраняется еще и давление p . Тогда

$$d_T S_{\text{св}}^{**} = R dm, \quad (7.8.11)$$

а в соответствии с (7.8.2)

$$dm = (p/RT) dV_{\text{ид}}. \quad (7.8.12)$$

Только при выполнении обоих обговоренных условий получается аналог (7.8.9):

$$d_T S_{cb}^{**} = (p/T) dV_{нд} \quad (7.8.13)$$

Полученные результаты еще раз подтверждают, что энтропия Клаузиуса не является чисто тепловой характеристикой. Она определяется не только тепловыми эффектами, но и явлениями, связанными с деформационной работой, в частности, с локальным переносом массы внутри финитной системы. Но отсюда следует также, что энтропия S , входящая в дифференциальное равенство Клаузиуса, и энтропия S_{cb} не идентичны. Из них только S_{cb} относится к чисто тепловым процессам.

ГЛАВА 8

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ ВЗАИМНОГО ПРИТЯЖЕНИЯ АТОМОВ В ВЕЩЕСТВЕ ПРИ ЛЮБЫХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ

8.1. ЭНЕРГИЯ ПРИТЯЖЕНИЯ АТОМОВ

Переход от частного случая — вещества на линии идеального газа, к общему — материальному телу в любом его состоянии осуществим, оставаясь, как и прежде, в рамках структурной аналогии при аналитическом описании электрической и магнитной энергий, с одной стороны, и энергии притяжения, с другой.

В связи с этим напомним, что в формулах (1.6.15) для U_e и в (1.6.27) для U_m диэлектрическая ϵ и магнитная μ проницаемости выражаются суммами (1.6.14) и (1.6.26), в которые входят α и χ — соответственно диэлектрическая и магнитная восприимчивости вещества. Напомним также, что последние характеризуют собой отличие диэлектрических и магнитных свойств вещества от свойств вакуума, для которого они равны нулю. Следовательно, чтобы сохранить используемую структурную аналогию и далее, в формулу (6.4.3) следует ввести безразмерный множитель $(1 + \beta)$, в котором слагаемое β призвано учесть все отличия энергии притяжения атомов в любом состоянии вещества от его энергии притяжения $W_{пр,л}$ в состояниях на линии идеального газа. Имея в виду (6.3.11), приходим к выражению

$$W_{пр} = \gamma_0^2 (1 + \beta) V G^2 / 2. \quad (8.1.1)$$

Так как безразмерная величина β является аналогом α и \varkappa , то она условно может быть названа восприимчивостью притяжения, или аттрактивной восприимчивостью.

Сопоставив (8.1.1) с (6.3.11) и (6.4.3), обнаруживаем, что для континуума при $T=0$ и вещества на линии идеального газа β равна нулю:

$$\beta_{\text{кон}} = 0, \quad (8.1.2) \quad \beta_{\text{л}} = 0 \quad (8.1.3)$$

и в этом отношении она сходна с $\alpha_{\text{в}}$ (1.6.2) и $\varkappa_{\text{в}}$ (1.6.7). Обозначив

$$\gamma = 1 + \beta, \quad (8.1.4)$$

запишем (8.1.1) в виде

$$W_{\text{пр}} = \gamma_0^* \nu G^2 / 2. \quad (8.1.5)$$

Безразмерная величина γ аналогична ε и μ , в связи с чем опять же условно может быть названа проницаемостью притяжения, или аттрактивной проницаемостью. Для континуума при $T=0$ и вещества на линии идеального газа она равна единице:

$$\gamma_{\text{кон}} = 1, \quad (8.1.6)$$

$$\gamma_{\text{л}} = 1, \quad (8.1.7)$$

в чем сходна с $\varepsilon_{\text{в}}$ (1.6.16) и $\mu_{\text{в}}$ (1.6.28).

Как видим, структурное положение α , \varkappa и β , а также ε , μ и γ в формулах для электрической и магнитной энергий и энергии притяжения сходное. Это позволяет аналогичным образом провести и подразделение $W_{\text{пр}}$ (8.1.1) на обобщенные силу и координату. Сопряженной силой для $W_{\text{пр}}$ (8.1.1) может оставаться величина G (6.4.4), поскольку выражения для X_i в (1.3.2) не зависят от состояния вещества: лишь объем $v_{\mu_{\text{л}}}$ в (6.4.4) следует заменить на v_{μ} , после чего получаем

$$G = -G_0^* (4\pi/3)^{2/3} \mu / v_{\mu}^{2/3}. \quad (8.1.8)$$

Координата энергии тяготения (6.4.5) кроме аналогичной замены получает дополнительный сомножитель $(1 + \beta)$, так что теперь она должна быть записана как

$$\Gamma V = {}^6/5 (3/4\pi)^{1/3} (1 + \beta) V \mu / v_{\mu}^{2/3}. \quad (8.1.9)$$

Для того чтобы еще несколько пояснить физический смысл величин β и γ , запишем выражения (1.6.13) для U_s и (1.6.25) для U_m и (8.1.1) для $W_{\text{пр}}$ в форме двух слагаемых:

$$U_s = (\varepsilon_0 \alpha V E^2 / 2) + (\varepsilon_0 V E^2 / 2), \quad (8.1.10)$$

$$U_m = (\mu_0 \varkappa V H^2 / 2) + (\mu_0 V H^2 / 2), \quad (8.1.11)$$

$$W_{\text{пр}} = (\gamma_0^* \beta V G^2 / 2) + (\gamma_0^* V G^2 / 2). \quad (8.1.12)$$

Обращаясь к (1.6.1) и (1.6.6), обнаруживаем, что первые слагаемые в правых частях (8.1.10) и (8.1.11) представляют собой соответственно электрическую энергию диэлектрика $W_{э,д}$ и магнитную энергию магнетика $W_{м,м}$. Сравнение вторых слагаемых в (8.1.10) и (8.1.11) с (1.6.11) и (1.6.23) показывает, что они означают $U_{э,в}$ и $U_{м,в}$. Тем самым первые слагаемые в (8.1.10) и (8.1.11) характеризуют изменения электрической и магнитной энергий в пространстве объемом V при внесении в него вещества по сравнению с состоянием вакуума того же объема V при тех же значениях E и H .

Отсюда следует, что посредством величины β в (8.1.12) учитывается то изменение энергии тяготения $W_{пр}$ по сравнению с $W_{пр,л}$ (6.4.3), которое происходит за счет физического отличия материального тела от его состояния на линии идеального газа при одних и тех же значениях объема V и молярной массы μ . В частности, оно может быть связано с различным приближением реального вещества и идеального газа к понятию сплошной среды. С учетом (8.1.8), (8.1.9) и (6.4.8), запишем:

$$W_{пр} = I_0 \gamma V \mu^2 / v_{\mu}^{4/3} \quad (8.1.13)$$

или

$$W_{пр} = I_0 (1 + \beta) V \mu^2 / v_{\mu}^{4/3}. \quad (8.1.14)$$

Соотношения (8.1.13) и (8.1.14) представляют собой всего лишь несколько более развернутые формы записи общего выражения $W_{пр}$ (8.1.1), но в некоторых случаях они наиболее удобны для проведения дальнейшего анализа. Напомним, что энергия притяжения $W_{пр}$ в (8.1.12) и энергии электрическая $U_{э}$ (8.1.10) и магнитная $U_{м}$ (8.1.11) имеют различные нули отсчета, а поэтому и различные символы, их отображающие. В самом деле, если $U_{э}$ и $U_{м}$ отсчитываются от нулей своих обобщенных сил $-E$ и H соответственно, то $W_{пр}$ — от нулевого значения в бесконечно разреженном газе.

При наличии известных значений коэффициента сжимаемости z введение в феноменологический аппарат описания энергии притяжения таких материальных характеристик вещества, как аттрактивные проницаемость γ и восприимчивость β , является излишним, ибо всеми необходимыми для расчета параметрами располагает термическое уравнение состояния (5.1.1). Поэтому дальнейшая задача состоит в том, чтобы отыскать зависимости между γ и β , с одной стороны, и z — с другой.

Чтобы их выявить, обратимся к материалу пятой главы. В ней было показано, что для перехода от тепловой и репульсивной энергий в состояниях на линии идеального газа к ним

же при любых параметрах вещества, достаточно в выражениях для $U_{к,л}$ (2.6.7) и $U_{от,л}$ (3.2.10) объем V_l заменить на соответствующий объем вещества при рассматриваемых параметрах состояния. Такая замена в случае $U_{к,л}$ и $U_{от,л}$ равносильна операции умножения $U_{к,л}$ и $U_{от,л}$, с одной стороны, и V_l — с другой, на один и тот же множитель z (5.1.2), а по своему физическому смыслу она отображает то обстоятельство, что энергия аддитивна по отношению к количеству однородной массы.

А теперь напомним ту отличительную особенность зависимости $W_{пр,л}$ (6.4.5) от объема, которая была установлена в разд. 6.4. Она состоит в следующем: если удельные тепловая $U_{к,л}$ и репульсивная $U_{от,л}$ энергии для однородной массы прямо пропорциональны v , то удельная энергия притяжения $W_{пр,л}$ для нее обратно пропорциональна $U_l^{1/3}$. Указанное различие обусловлено несхожестью выражений для сил F_t (2.1.4), с которой в рассматриваемом методе увязывается репульсивная энергия и F_n (2.1.5), с которой увязывается аттрактивная энергия. Из последнего выражения, в частности, видно, что F_n обратно пропорциональна радиусу кривизны или $v^{1/3}$ в представлении через объем. Но при неизменных давлении p и температуре T относительное изменение $v^{1/3}$ пропорционально $z^{1/3}$. Поэтому, записав формулу (6.4.6) с учетом (6.4.8) в виде

$$W_{пр,л} = l_0 V_l \mu^2 / v_{\mu,л}^4 \quad (8.1.15)$$

и заменив в ней V_l и $v_{\mu,л}$ через V , v_μ и z по соотношению (5.1.2), находим

$$W_{пр} = (l_0 / z^{1/3}) V (\mu^2 / v_\mu^4)^3. \quad (8.1.16)$$

Как видим, переход от $W_{пр,л}$ (8.1.15) к $W_{пр}$ (8.1.16) получился аналитически несколько отличным от такового для тепловой и репульсивной энергий, поскольку кроме замены V_l на V в выражении для $W_{пр}$ (8.1.16) вошел еще сомножитель, зависящий от коэффициента сжимаемости z . В соотношениях для U_k и $U_{от}$ в явном виде z не фигурирует. Сопоставив правые части (8.1.13) и (8.1.16), обнаруживаем, что

$$\gamma = 1/z^{1/3}, \quad (8.1.17) \quad \beta = (1/z^{1/3}) - 1. \quad (8.1.18)$$

Тем самым, искомые зависимости между аттрактивными восприимчивостью β и проницаемостью γ , с одной стороны, и коэффициентом сжимаемости z — с другой, найдены.

Может показаться, что введение коэффициента сжимаемости в (8.1.16) приводит к нарушению закона всемирного тяготения Ньютона. Однако это не так. Известно, что он применим лишь

для случая взаимодействия масс в приближении материальных точек. Но такой механической системе соответствует $z = 1$ и поэтому формула для закона всемирного тяготения остается без изменения. Величина $z^{1/3}$ как раз и призвана учесть те отклонения в силах взаимного притяжения атомов, которые возникают за счет отличия реального вещества от механической системы материальных точек. А необходимость привлечения закона всемирного тяготения здесь состоит прежде всего в том, что его аналитическая форма позволяет функционально правильно учесть эти отклонения. Кстати заметим, что, согласно Гинзбургу [59], «Ньютон в отличие от некоторых его последователей, вовсе не считал..., что сформулированный им закон всемирного тяготения исчерпывает проблему... Напротив, он признавал, что докапываться до причин нужно, но при наличии достаточно прочной базы». Думается, что доводы, приведенные в пользу введения z в (8.1.16), удовлетворяют этому требованию.

8.2. АТТРАКТИВНАЯ ЭНЕРГИЯ ВЕЩЕСТВА

Располагая зависимостью (8.1.16) и вновь опираясь на выражение (6.1.4), рассмотрим аттрактивную энергию атомов в веществе. В этой связи напомним, что формула (6.1.4) получена при условии $p = 0$ на внешней границе тела, поэтому она относится не к однородной массе, а к гравитирующей, т. е. равновесной в условиях только тяготения. Применительно же к однородной массе ($p = \text{const}$) интегрирование (6.1.4) приводит к

$$U_{\text{пр,кон}} = -3pV_{\text{кон}} \quad (8.2.1)$$

Переходя от континуума при $T = 0$ к реальному веществу и обратив внимание на специфику зависимости $W_{\text{пр}}$ (8.1.16) от объема, приходим к выводу, что

$$U_{\text{пр}} = -3pV/z^{1/3} \quad (8.2.2)$$

Ниже будет показано, что следствия, к которым ведет использование (8.2.2), находятся в соответствии с результатами как молекулярно-кинетической теории, так и феноменологической термодинамики.

Итак, если допустить, что аттрактивная составляющая внутренней энергии вещества в квазиравновесном состоянии однородной системы действительно определяется соотношением (8.2.2), то при учете тепловой $U_{\text{к}}$ (5.1.5) и репульсивной $U_{\text{от}}$ (5.4.2) энергий его атомов должно выполняться равенство

$$U^{(3)} = (3/2pV)_{\text{к}} + (3pV)_{\text{от}} - (3pV/z^{1/3})_{\text{пр}} \quad (8.2.3)$$

или в представлении только через кинетическую (тепловую) и потенциальную (аттрактивно-репульсивную) энергии

$$U^{(3)} = (3/2)pV_k + 3pV(1 - z^{-1/3})_n. \quad (8.2.4)$$

Можно подумать, что включение в $U^{(3)}$ аттрактивной составляющей $U_{пр}$ (8.2.2), а не $W_{пр}$ (8.1.16), приводит к внутренней энергии, количественно не соответствующей таковой в (1.2.1), которой оперируют в термодинамике. Докажем, что это не так: при учете только трех рассматриваемых составляющих внутренняя энергия U соответствует именно $U^{(3)}$. В связи с этим обратим внимание на следующее: для определения репульсивной и аттрактивной составляющих в $U^{(3)}$ можно использовать различные шкалы отсчета, ибо нуль отсчета любой потенциальной энергии можно варьировать, но обязательно, чтобы при каждом конкретном определении энергии $U^{(3)}$ выбранная шкала отсчета была бы одной и той же для обеих потенциальных составляющих. В частности, за нуль отсчета репульсивной и аттрактивной составляющих $U^{(3)}$ можно принять их значения на линии идеального газа, что, собственно, и нашло отражение в его уравнении состояния.

Покажем, что в названной выше шкале отсчета внутренняя энергия $U^{(3)'$ равна $U^{(3)}$. В самом деле, в обговоренных условиях в формулу (8.2.3) войдет энергия притяжения

$$\Delta U_{пр} = U_{пр} - U_{пр,л}, \quad (8.2.5)$$

где в соответствии с (8.2.2) иужно принять, что абсолютное значение $U_{пр,л}$ отвечает величине $-3RmT$, так как $z_n = 1$:

$$U_{пр,л} = -3RmT. \quad (8.2.6)$$

Подставив в (8.2.5) $U_{пр}$ по (8.2.2), находим, что

$$\Delta U_{пр} = -3 [(pV/z^{1/3}) - RmT]. \quad (8.2.7)$$

Но, воспользовавшись таким отсчетом энергии притяжения, следует соответственно изменить и отсчет энергии отталкивания, приравняв нулю ее значения в состояниях на линии идеального газа. Иначе говоря, в формулу (8.2.3) должна войти энергия $\Delta U_{от}$, равная

$$\Delta U_{от} = U_{от} - U_{от,л}, \quad (8.2.8)$$

где в соответствии с (3.2.7)

$$U_{от,л} = 3RmT. \quad (8.2.9)$$

Используя $U_{от,л}$ (8.2.9), находим из (8.2.8), что

$$\Delta U_{от} = 3(pV - RmT). \quad (8.2.10)$$

Изменения нуля отсчета кинетической энергии проводить не требуется, так как при использовании $U_{\text{пр}}$ (8.2.2) и $W_{\text{пр}}$ (8.1.16) она отсчитывается совершенно одинаково. Поэтому, согласно (8.2.3), (8.2.7) и (8.2.10), имеем

$$U^{(3)'} = (3\rho V/2)_k + 3(\rho V - RmT)_{\text{от}} - 3[(\rho V/z^{1/3}) - RmT]_{\text{пр}} \quad (8.2.11)$$

или

$$U^{(3)'} = (3\rho V/2)_k + 3\rho V [1 - (1/z^{1/3})]. \quad (8.2.12)$$

Сопоставив правые части (8.2.4) и (8.2.12), обнаруживаем, что они идентичны. Тем самым

$$U^{(3)'} \equiv U^{(3)} \quad (8.2.13)$$

и, следовательно, при одном и том же выборе нуля отсчета энергий притяжения и отталкивания внутренняя энергия вещества в рамках только трех учитываемых ее составляющих остается одной и той же. Но поскольку здесь рассматривается влияние энергии притяжения на тепловые явления, а не на какие-либо другие, то, как уже отмечалось в разд. 6.1, ее следует отсчитывать от того же нуля, что и тепловую. Поэтому физически более корректно в проводимом анализе пользоваться именно аттрактивной энергией (8.2.2), а не энергией притяжения (8.1.16).

В соответствии с (8.2.4) потенциальная репульсивно-аттрактивная энергия равна:

$$U_{\text{п}}^{(3)} = 3\rho V [1 - (1/z^{1/3})], \quad (8.2.14)$$

откуда следует, что во всех состояниях при $z \neq 1$ потенциальные репульсивная и аттрактивная энергии не уравниваются друг друга. Если $z < 1$, то знак $U_{\text{п}}^{(3)}$ совпадает с таковым для аттрактивной энергии и в этом случае потенциальная энергия $U_{\text{п}}^{(3)}$ имеет характер энергии притяжения атомов. Если же $z > 1$, то знак $U_{\text{п}}^{(3)}$ совпадает с таковым для репульсивной энергии, тогда потенциальная энергия $U_{\text{п}}^{(3)}$ имеет характер взаимного отталкивания атомов. При $z = 1$ репульсивно-аттрактивная энергия отсутствует, что соответствует состояниям вещества на линии идеального газа.

8.3. КОЭФФИЦИЕНТ СЖИМАЕМОСТИ ОДНОРОДНОЙ СПЛОШНОЙ СРЕДЫ В КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ

Полученные в совокупности весьма разносторонние результаты иллюстрируют, в частности, одно из достоинств описываемого полевого модельно-феноменологического метода, которое состоит в следующем. С одной стороны, метод является феноме-

нологически строгим, так как все соотношения подчиняются началам термодинамики. И в этой части он эквивалентен термодинамическому методу. С другой стороны, поскольку он оперирует абсолютными значениями отдельных составляющих внутренней энергии, а не только ее изменениями в процессах, то он приобретает еще и функциональные способности уравнения состояния вещества, чем термодинамический метод совершенно не обладает.

Подтвердим сказанное некоторыми примерами сопоставления полученных модельно-феноменологических соотношений для сплошной среды с опытными значениями тех тепловых свойств атомных веществ, которые оказываются зависимыми, как будет ясно из дальнейшего, только от учитываемых видов энергии.

Согласно Уленбеку [60], потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия в критической точке вещества по абсолютному значению равна и противоположна по знаку кинетической энергии его микрочастиц. Если воспользоваться этим положением, то следует принять, что величина $U^{(3)}$ (8.2.3) в критической точке атомного вещества должна быть равна нулю:

$$U_{кр}^{(3)} = 0, \quad (8.3.1)$$

и тем самым

$$z_{кр}^{1/3} = 2/3 \quad (8.3.2)$$

или

$$z_{кр} = 8/27 = 0,296... \quad (8.3.3)$$

Проведем прямое количественное сравнение теоретического значения $z_{кр}$ (8.3.3) с опытными данными для атомных веществ. Так, по обобщенным результатам [61] коэффициент сжимаемости $z_{кр}$ для них составляет: для неона 0,300. Отклонение

$$\delta = \{z_{кр} (8.3.3) - z_{кр}[61]\} / z_{кр}[61]$$

равно 1,4%; для аргона - 0,291 ($\delta = 1,7\%$); для криптона - 0,290 ($\delta = 2,0\%$); для ксенона - 0,289 ($\delta = 2,7\%$). Как видим, расхождения $z_{кр}$ по (8.3.3) с обобщенными опытными данными не превосходят 2,7%, что почти не превышает их указываемую погрешность. В самом деле, например, для ксенона только в определении его критической плотности погрешность измерений авторами [61] оценивается в 2%.

Заметим, что по ряду физических параметров сопоставляемые атомные вещества разнятся между собой весьма существенно. Так, например, масса атомов ксенона более чем в 6,5 раз превышает массу атомов неона; примерно во столько же раз разнятся и значения их критических температур. Тем не менее, расчетный результат всюду весьма удовлетворителен.

В то же время в приведенном выше сравнении просматривается некоторая тенденция к завышению $z_{кр}$ (8.3.3) по отношению к опытным значениям $z_{кр}$ по мере возрастания массы атомов вещества. Так, для самого легкого сопоставляемого вещества — неона $z_{кр}$ (8.3.3) несколько ниже опытного, а для самого тяжелого — ксенона, наоборот, максимально выше экспериментального. Истинную причину отмеченного указать пока затруднительно, хотя скорее всего она связана с аппроксимацией атомов до уровня сплошных шаров и с разной степенью приближения веществ с различными размерами атомов к понятию сплошной среды. В целом же можно констатировать, что количественно значение $z_{кр}$ (8.3.3) находится в превосходном согласии с опытными результатами и тем самым соотношение (8.2.3) правильно отражает $U^{(3)}$ в критической точке одноатомных веществ.

Установленный факт соответствия $z_{кр}$ (8.3.3) критическому состоянию атомных веществ примечателен с двух точек зрения. Во-первых, известно, что ни один феноменологический подход не обладает возможностью численного определения $z_{кр}$. Во-вторых, изложенный метод не только приводит к количественно верному результату, но и частично раскрывает энергетическую сущность критического состояния.

Полученное значение $z_{кр}$ заметно отличается от такового в уравнении Ван-дер-Ваальса, где он равен

$$z_{кр} = 3/8 = 0,375. \quad (8.3.4)$$

Например, для ксенона отклонение (8.3.4) от усредненных результатов опытов [61] составляет около 26%, что на порядок больше, чем для (8.3.3).

8.4. ПОПРАВКА НА СОБСТВЕННЫЙ ОБЪЕМ АТОМОВ ВЕЩЕСТВА

В связи с успешным отысканием количественно верного значения $z_{кр}$ попытаемся определить некоторые другие термические величины и сопоставим их расчетные значения с экспериментальными результатами. Начнем с определения численного значения приведенного давления

$$\pi = p/p_{кр} \quad (8.4.1)$$

в состоянии $z = 1$ и $\tau = 1$, где

$$\tau = T/T_{кр} \quad (8.4.2)$$

есть приведенная температура.

Так как рассматриваемое состояние относится к линии идеального газа ($z=1$), то при учете лишь трех анализируемых составляющих энергия вещества в нем равна $3/2 p V_d$. Но энергия однородного изотропного вещества аддитивна по отношению к его общему объему, поэтому при оперировании объемной плотностью можно пользоваться в принципе любым значением V . Для выполняемого анализа, в котором отыскивается изменение энергии только от давления p , удобно использовать критический объем $V_{кр}$, т. е. оперировать численным значением $3/2 p^* V_{кр}$, где p^* — давление, соответствующее точке $z=1$, $\tau=1$.

Поскольку в критической точке, согласно (8.2.14), репульсивно-аттрактивная энергия равна $-3/2 p_{кр} V_{кр}$, а на линии идеального газа она отсутствует, при переходе от критического состояния в точку с $z=1$ и $\tau=1$ ее изменение должно составить величину $3/2 p_{кр} V_{кр}$. В то же время, поскольку переход осуществляется в точку с той же температурой $T=T_{кр}$, а энергия по договоренности отнесена к объему $V_{кр}$, то в конечном счете изменению подвергается лишь одна из величин, входящих в z , а именно, давление p — от $p_{кр}$ до p^* . Тем самым в аттрактивной составляющей внутренней энергии изменение z можно заменить на изменение p .

Суммируя сказанное, приходим к выводу, что согласно (8.2.14) должно выполняться следующее равенство:

$$3/2 p_{кр} V_{кр} = 3 p_{кр} V_{кр} - 3 p_{кр} V_{кр} (\pi^*)^{-1/3}, \quad (8.4.3)$$

где $\pi^* = p^*/p_{кр}$. Из (8.4.3) находим, что $(\pi^*)^{1/3} = 2$ или $\pi^* = 8$, а поэтому давление в точке $z=1$, $\tau=1$ должно быть в восемь раз больше критического.

Для подтверждения принципиальной справедливости сделанного вывода обратимся к z , π -диаграмме, приведенной, например, в [62]. Из нее видно, что в пределах погрешности графических построений критическая изотерма ($\tau=1$) пересекает линию идеального газа ($z=1$) действительно в ближайшей окрестности $\pi=8$.

Вясним физический смысл анализируемого состояния, для чего по его известным параметрам — p^* и $T_{кр}$, определим удельный объем v^* вещества в нем. Поскольку оно расположено на линии идеального газа, то в соответствии с термическим уравнением (2.3.2)

$$v^* = RT_{кр}/8 p_{кр} \quad (8.4.3a)$$

Обратившись к уравнению состояния Ван-дер-Ваальса

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT \quad (8.4.4)$$

обнаруживаем, что функциональная зависимость v^* от $p_{кр}$ и $T_{кр}$ полностью соответствует таковой для поправки b в уравнении (8.4.4):

$$b = RT_{кр}/8\rho_{кр}.$$

Отсюда следует, что объем v^* имеет тот же физический смысл, что и поправка b на собственный объем атомов в таких уравнениях, как, например, Ван-дер-Ваальса (8.4.4), Дитеричи:

$$(p + a/v^5/3)(v - b) = RT, \quad (8.4.5)$$

Бертло:

$$(p + a/v^2T)(v - b) = RT \quad (8.4.6)$$

и других.

Однако заметим, что имея одну и ту же функциональную зависимость от $p_{кр}$ и $T_{кр}$, абсолютные значения v^* и b не совпадают. Это отчетливо видно, если их увязать с $v_{кр}$. Известно, что по теории Ван-дер-Ваальса

$$b = v_{кр}/3 \approx 0,333v_{кр}, \quad (8.4.7)$$

в то время в соответствии с $z_{кр}$ (8.3.3)

$$v = \frac{RT_{кр}}{8\rho_{кр}v_{кр}} v_{кр} = \frac{1}{8} \frac{27}{8} v_{кр} = \frac{27}{64} v_{кр} \quad (8.4.8)$$

или

$$v^* \approx v_{кр}/2,37 \approx 0,422v_{кр} \quad (8.4.9)$$

Расхождения между b и v^* достигают 26% и обусловлены они лишь единственной причиной — количественным различием коэффициентов сжимаемости $z_{кр}$ в теории Ван-дер-Ваальса и в описываемом подходе.

Мнение о том, что знаменатель в (8.4.7), равный трем, существенно завышен, отмечено, в частности, в [31]. Там же указано, что если принять во внимание опытно найденные размеры молекул, то $v_{кр}$ скорее равно $2b$, чем $3b$. Результат (8.4.9) находится в полном соответствии с этим мнением.

Как видим, величина v^* может рассматриваться как физический аналог поправки b ; только получена она не из молекулярно-кинетических представлений, а на основе модельно-феноменологических соотношений. Последнее обстоятельство представляется существенным в том смысле, что феноменологическим равенствам обычно свойственна большая точность, а значит, и поправка v^* должна быть количественно более корректной, нежели b . Дальнейший анализ направлен на то, чтобы в этом убедиться.

8.5. ТЕМПЕРАТУРА БОЙЛЯ

Располагая численными значениями $z_{кр}$ (8.3.3) и v^* (8.4.8), можно оценить поправку a на молекулярное давление, если форму уравнения состояния сохранить такой же, как в (8.4.4), (8.4.6), т. е. в виде произведения двух сомножителей. В теории Ван-дер-Ваальса

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_{кр}^2}{p_{кр}} \approx 0,422 \frac{R^2 T_{кр}^2}{p_{кр}}. \quad (8.5.1)$$

Оставаясь в рамках его молекулярно-кинетических представлений, примем, что функциональная зависимость a от $p_{кр}$ и $T_{кр}$ остается такой же и сведем задачу к отысканию только численного множителя в аналоге (8.5.1), т. е. запишем a в виде

$$a = x R^2 T_{кр}^2 / p_{кр}, \quad (8.5.2)$$

где x — искомое число.

Представив соотношение между критическими величинами в форме уравнения

$$(p_{кр} + x R^2 T_{кр}^2 / p_{кр} v_{кр}^2) (v_{кр} - v^*) = R T_{кр}, \quad (8.5.3)$$

находим:

$$x = \frac{64}{37} \frac{p_{кр} v_{кр}}{R T_{кр}} - \frac{p_{кр}^2 v_{кр}^2}{R^2 T_{кр}^2} = \frac{64}{37} z_{кр} - z_{кр}^2 = -\frac{64}{37} \frac{8}{27} - \left(\frac{8}{27} \right)^2 = -0,513 - 0,09 = -0,423. \quad (8.5.4)$$

Как видим, значение x в (8.5.2) численно совпадает с отношением $27/64 \approx 0,422$. Такое совпадение можно объяснить двумя причинами. Во-первых, свое уравнение Ван-дер-Ваальс построил на основе теоремы вириала, т. е. так же, как это сделано здесь. Во-вторых, в теории Ван-дер-Ваальса поправка a выводится вне связи с поправкой b , поэтому значение последней не оказывает влияния на значение a . Значение $z_{кр}$ сказывается только на значении поправки b .

Записав (8.5.3) в форме

$$\left(p_{кр} + \frac{27}{64} \frac{R^2 T_{кр}^2}{p_{кр} v_{кр}^2} \right) \left(v_{кр} - \frac{27}{64} v_{кр} \right) = R T_{кр} \quad (8.5.5)$$

и представив в первом сомножителе правой части комплекс критических параметров через коэффициент сжимаемости $z_{кр}$ по уравнению (8.3.3), запишем (8.5.5) в более простой форме:

$$(p_{кр} + 4,83 p_{кр}) (v_{кр} - 0,422 v_{кр}) = R T_{кр}. \quad (8.5.6)$$

Из (8.5.6) следует, что в критической точке термическое давление в 5,83 раза больше давления $p_{кр}$. По уравнению Ван-дер-Ваальса это соотношение равно четырем. В свою очередь внутреннее (молекулярное) давление, согласно (8.5.6), превышает критическое в 4,83 раза, в то время как по уравнению Ван-дер-Ваальса оно равно $3p_{кр}$. Как видим, различия в сходных отношениях весьма существенны.

Покажем, что сочетание численных значений a (8.5.2) и v^* (8.4.8) ближе к экспериментальным результатам, чем a и b в теории Ван-дер-Ваальса. Для этого обратимся к отношению температуры Бойля T_B к критической температуре $T_{кр}$. Как известно, в теории Ван-дер-Ваальса

$$T_B = a/Rb \quad (8.5.7)$$

и

$$T_{кр} = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \quad (8.5.8)$$

откуда следует, что

$$T_B/T_{кр} = 27/8 = 3,375. \quad (8.5.9)$$

В излагаемом методе, воспользовавшись отношением

$$T_B/T_{кр} = a/RbT_{кр} \quad (8.5.10)$$

и имея в виду значение x (8.5.4), находим

$$T_B/T_{кр} = (27/8)/(3 \cdot 27/64) = 8/3 \approx 2,667. \quad (8.5.11)$$

По обобщенным опытным данным [61] отношение $T_B/T_{кр}$ составляет: для неона 2,75; для аргона 2,70; для криптона 2,71; для ксеиона 2,73. Как видим, расхождение значения (8.5.11) с опытом не превышает 2,9%, в то время как таковые для (8.5.9) достигают 25%. При этом заметим, что температуры Бойля для неона и ксенона разнятся весьма заметно, а именно, в 6,5 раза.

Обратимся далее к температуре инверсии $T_{ин}$. Как известно, в теории Ван-дер-Ваальса

$$T_{ин} = 2a/Rb, \quad (8.5.12)$$

и поэтому

$$T_{ин}/T_{кр} = 2T_B/T_{кр} = 6,75. \quad (8.5.13)$$

Используя найденное значение v^* (8.4.8) вместо b в (8.5.13), получаем, что, например, для неона

$$T_{ин}(\text{Ne}) \approx 233\text{K}. \quad (8.5.14)$$

По графику [63] $T_{ин}(Ne) \approx 240$ К, что вполне совпадает с (8.5.14).

В целом можно констатировать, что проведенные количественные расчеты по излагаемому методу находятся в весьма удовлетворительном согласии с опытными результатами. Это свидетельствует, в частности, о том, что приближение сплошной среды применительно к атомным веществам является весьма реалистичным, а аттрактивное взаимодействие можно считать в такой же мере фундаментальным, как и гравитационное. Точнее говоря, фундаментальным является взаимодействие между поступательно перемещающимися материальными точками по закону обратных квадратов расстояния, а репульсивное, аттрактивное или репульсивно-аттрактивное взаимодействия можно считать фундаментальными лишь в том смысле, что они отображают собой частные случаи существенно более общего фундаментального взаимодействия по закону обратных квадратов расстояния.

В связи с уравнением (8.5.11) обратим внимание еще на одно обстоятельство: интервал температуры между 0 К и T_B температурой $T_{кр}$ подразделяется на два интервала, практически в пропорции «золотого сечения». В самом деле, если весь интервал температуры 0 К — T_B подразделить на восемь равных участков, то интервал от 0 К до $T_{кр}$ содержит три участка, а интервал от $T_{кр}$ до T_B — пять. Тем самым, равенство $3:5 = 5:8$ ($24 \approx 25$) соблюдается с погрешностью, не превышающей 5%. Кроме того, числа 3, 5, 8 названного равенства являются числами ряда Фибоначчи, начинающегося с нуля: 0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21...

Хорошо известно, что «золотое сечение» и этот ряд чисел Фибоначчи широко распространены в живой природе, в самых различных видах ее проявления — от формообразования до временных физиологических циклов. Причина такой специфики живой природы остается загадкой для науки до сих пор. На основе полученных результатов феноменологической термомеханики, в том числе выявления негэнтропии, напрашивается вывод, что отмеченные природные особенности являются неизбежным следствием совокупного действия всех четырех механических законов сохранения. Отсюда также следует, что живая материя представляет собой вещество, параметры которого в локальных космологических условиях предельно близки к критической точке.

8.6. ЭНТРОПИЯ ТЕПЛО-РЕПУЛЬСИВНО-АТТРАКТИВНОЙ МАКРОСИСТЕМЫ

Для того чтобы аттрактивную энергию (8.2.2) феноменологически строго ввести в термомеханическое тождество, его следует теперь записать не как (6.2.6), а в виде

$$dU^{(3)} = d(\theta K_{\kappa} V/2) + \theta d(K_{\sigma T} V) - d(3pV/z^{1/3}) - 3pdV. \quad (8.6.1)$$

Из сопоставления форм соотношения (8.6.1) и термодинамического тождества (4.1.1) следует, что

$$TdS^{(3)} = d(\theta K_{\kappa} V/2) + \theta d(K_{\sigma T} V) - d(3pV/z^{1/3}) - 2pdV \quad (8.6.2)$$

или

$$dS^{(3)} = (1/T) [d(\theta K_{\kappa} V/2) + \theta d(K_{\sigma T} V) - d(3pV/z^{1/3}) - 2pdV]. \quad (8.6.3)$$

Правая часть $dS^{(3)}$ (8.6.3) отличается от $dS_{\lambda}^{(3)}$ (7.1.2) только наличием знаменателя $z^{1/3}$ в аттрактивном члене; во всем же остальном они сходны.

Доказательство $S^{(3)}$ как функции состояния проведем тем же самым способом, который в разд. 7.1 был применен для аналогичной цели в отношении $S_{\lambda}^{(3)}$. Другими словами, покажем, что дифференциал $dS^{(3)}$ (8.6.3) по форме аналитического представления остается неизменным и при выражении его через энтакпиюю

$$I^{(3)} = U^{(3)} + pV. \quad (8.6.4)$$

Действительно,

$$dI^{(3)} = dU^{(3)} + pdV + Vdp. \quad (8.6.5)$$

Подставив в (8.6.5) дифференциал $dU^{(3)}$ (8.6.1), находим:

$$dI^{(3)} = d(\theta K_{\kappa} V/2) + \theta d(K_{\sigma T} V) - d(3pV/z^{1/3}) - 2pdV + Vdp. \quad (8.6.6)$$

В то же время

$$dI^{(3)} = TdS^{(3)} + Vdp. \quad (8.6.7)$$

Из сравнения правых частей выражений (8.6.6) и (8.6.7) обнаруживаем, что $dS^{(3)}$ в (8.6.7) имеет тот же аналитический вид, что и в (8.6.3). Тем самым, энтропия $S^{(3)}$ является функцией состояния тепло-репульсивно-аттрактивной макросистемы.

Как и $dS_{\lambda}^{(3)}$ (7.4.1), дифференциал $dS^{(3)}$ можно представить двумя слагаемыми:

$$dS^{(3)} = dS_{\Pi}^{(3)} + dS_{\text{атт}}^{(3)}, \quad (8.6.8)$$

если принять, что

$$dS_{\Pi}^{(3)} = (1/T) [d(\theta K_{\kappa} V/2) + \theta d(K_{\text{от}} V)], \quad (8.6.9)$$

а

$$dS_{\text{ан}}^{(3)} = -(1/T) [d(3pV/z^{1/3}) + 2pdV]. \quad (8.6.10)$$

В выражении (8.6.9) для дифференциала позэнтропии по сравнению с $dS_{\text{ан}}^{(3)}$ (7.4.2) произошло лишь одно изменение: вместо объема $V_{\text{л}}$ теперь в него вошел объем V . В соотношении для дифференциала негэнтропии $dS_{\text{ан}}^{(3)}$ (8.6.10) дополнительно к $dS_{\text{л,ан}}^{(3)}$ (7.4.3) появился еще коэффициент сжимаемости z в степени $1/3$.

Рассмотрим по отдельности изменения позэнтропии и негэнтропии. Так как в (8.6.9) z в явном виде не присутствует, то выражения для $dS_{\Pi}^{(3)}$ остаются теми же, что и для $dS_{\text{л,ан}}^{(3)}$ (7.4.5) – (7.4.8):

$$d_V S_{\text{л}}^{(3)} = \frac{9}{2} \frac{V}{T} dp, \quad (8.6.11) \quad d_p S_{\Pi}^{(3)} = \frac{15}{2} \frac{p}{T} dV, \quad (8.6.12)$$

$$d_T S_{\Pi}^{(3)} = 3 \frac{p}{T} dV. \quad (8.6.13)$$

Но равенство (7.4.9) для адиабатного процесса уже не воспроизводится, так как для реального вещества зависимость (4.3.14) в общем случае не выполняется.

Для определения изменений аттрактивной негэнтропии запишем (8.6.10) в форме, удобной для последующего дифференцирования:

$$dS_{\text{ан}}^{(3)} = -(1/T) \{ [z^{1/3} d(3pV) - 3pV dz^{1/2} / z^{2/3} + 2pdV]. \quad (8.6.14)$$

Имея в виду, что

$$z = pV/RmT, \quad (8.6.15)$$

из (8.6.14) получаем:

$$d_V S_{\text{ан}}^{(3)} = -(1/T) [(2Vdp/z^{1/3}) + z^{2/3} RmdT], \quad (8.6.16)$$

$$d_p S_{\text{ан}}^{(3)} = -(1/T) [(2pdV/z^{1/3}) + z^{2/3} RmdT + 2pdV], \quad (8.6.17)$$

$$d_T S_{\text{ан}}^{(3)} = -(1/T) [(2Vdp/z^{1/3}) + (2pdV/z^{1/3}) + 2pdV]. \quad (8.6.18)$$

Соотношения (8.6.16)–(8.6.18) имеют более сложные формы аналитического представления, нежели соответствующие им уравнения (7.4.10)–(7.4.12) и, естественно, переходят в последние в частном случае $z = 1$.

Попарное суммирование изменений позэнтропии и аттрактивной негэнтропии в сходных изопроцессах дает изменение энтропии $S^{(3)}$:

$$d_V S^{(3)} = \frac{9}{2} \frac{V}{T} dp - \frac{1}{T} \left(\frac{2Vdp}{z^{1/3}} + z^{2/3} RmdT \right), \quad (8.6.19)$$

$$d_p S^{(3)} = \frac{15}{2} \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \left(\frac{2pdV}{z^{1/3}} + z^{2/3} RmdT + 2pdV \right), \quad (8.6.20)$$

$$d_T S^{(3)} = 3 \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \left[\frac{2}{z^{1/3}} d(pV) + 2pdV \right] = \frac{1}{T} \left[pdV - \frac{2}{z^{1/3}} d(pV) \right]. \quad (8.6.21)$$

В адиабатном процессе согласно (8.6.1)

$$d \left(\frac{3}{2} pV \right) + \frac{p^{1/2}}{R^{1/2}} d(6R^{1/2} p^{1/2} V) = d \left(\frac{3pV}{z^{1/3}} - 3pdV \right). \quad (8.6.22)$$

Но теперь в отличие от (7.4.9) и (7.4.14) ни левая, ни правая части (8.6.22) в общем случае не равны нулю, поскольку $z \neq 1$ и равенство (4.3.14) недействительно.

8.7. АТТРАКТИВНАЯ ЭНЕРГИЯ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Убедившись в количественной корректности полученных результатов, возвратимся к термодинамическому рассмотрению репульсивно-аттрактивной энергии и, в частности, посмотрим, насколько она удовлетворяет требованиям третьего начала термодинамики, согласно которому c_p и c_v при $T \rightarrow 0$ стремятся к нулю.

С этой целью по аналогии с определением теплоемкости c_p (5.7.10) введем величину

$$c_v^{(3)} = [d\mu^{(3)}/dT]_v \quad (8.7.1)$$

Для отыскания $c_v^{(3)}$ удобно воспользоваться соотношением (8.2.3). Дифференцируя его по температуре при $v = \text{const}$ после несложных алгебраических преобразований находим:

$$c_v^{(3)} = \left(\frac{9}{2} v - \frac{2v^{2/3} R^{1/3} T^{1/3}}{-p^{1/3}} \right) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{p^{2/3} v^{2/3} R^{1/3}}{T^{2/3}} \quad (8.7.2)$$

или в более компактной форме

$$c_v^{(3)} = \left(\frac{9}{2} v - 2 \frac{v}{z^{1/3}} \right) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - z^{2/3} R. \quad (8.7.3)$$

Применительно к нижнему температурному пределу выражение (8.7.3) можно записать в виде:

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_p^{(3)} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{9}{2} v - \frac{2v}{z^{1/3}} \right) \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - R \lim_{T \rightarrow 0} z^{2/3}. \quad (8.7.4)$$

При $T \rightarrow 0$ удельный объем вещества v остается конечным, а коэффициент сжимаемости z стремится к таковому же для континуума, у которого он, согласно (8.2.1), равен единице. Следовательно, первый множитель в слагаемом правой части (8.7.4) стремится к конечному значению. В то же время по теореме Нернста

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial p / \partial T)_v = 0, \quad (8.7.5)$$

поэтому само слагаемое в целом при $T \rightarrow 0$ принимает нулевое значение.

В противоположность ему вычитаемое в (8.7.4) при $T \rightarrow 0$ остается конечным и численно равным $-R$. Тем самым c_p при $T \rightarrow 0$ стремится не к нулю, как того требует третье начало термодинамики по отношению к изохорной теплоемкости c_{v0} , а к конечной величине $-R$, что свидетельствует о несоответствии предельного значения $c_p^{(3)}$ положениям третьего начала термодинамики.

Перейдем к подобному же анализу величины $c_p^{(3)}$, определив ее по аналогии с термодинамическим соотношением

$$c_p = (\partial i / \partial T)_p \quad (8.7.6)$$

как

$$c_p^{(3)} = [\partial i^{(3)} / \partial T]_p. \quad (8.7.7)$$

Для ее нахождения воспользуемся тем, что энтальпия

$$i^{(3)} = 5pv/2 + 3pv(1 - 1/z^{1/3}), \quad (8.7.8)$$

а ее дифференциал определен соотношением (8.6.6). Взяв частную производную $[\partial i^{(3)} / \partial T]_p$, приходим к уравнению:

$$c_p^{(3)} = \left(\frac{11}{2} p - \frac{2p^{2/3} R^{1/3} T^{1/3}}{v^{1/3}} \right) \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{p^{2/3} v^{2/3} R^{1/3}}{T^{2/3}}, \quad (8.7.9)$$

которое преобразуется в более удобное:

$$c_p^{(3)} = \left(\frac{11}{2} p - \frac{2p}{z^{1/3}} \right) \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - z^{2/3} R. \quad (8.7.10)$$

В соответствии с ним

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_p^{(3)} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{11}{2} p - \frac{2p}{z^{1/3}} \right) \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - R \lim_{T \rightarrow 0} z^{2/3}. \quad (8.7.11)$$

По соображениям, сходным с теми, которые были высказаны в процессе обсуждения формулы (8.7.4), обнаруживаем, что и величина $c_p^{(3)}$ (8.7.10) при $T \rightarrow 0$ стремится не к нулю, как того требует третье начало термодинамики по отношению к теплоемкости c_p , а к значению $-R$, т. е. к тому же самому пределу, что и величина $c_v^{(3)}$.

Выявленные несоответствия с третьим началом термодинамики не являются свидетельством несостоятельности развиваемых полевых положений в целом. Тот факт, что оба аналога теплоемкостей $-c_v^{(3)}$ и $c_p^{(3)}$ стремятся к одному и тому же предельному значению $-R$, дает основание предполагать, что шкала их отсчета как бы сдвинута относительно абсолютного нуля температуры. А это, в свою очередь, могло произойти из-за того, что пока еще не учтены иные составляющие внутренней энергии u .

ГЛАВА 9

ЭНЕРГИЯ СОБСТВЕННОГО ВРАЩЕНИЯ АТОМОВ В ВЕЩЕСТВЕ

9.1. О МЕРАХ ВРАЩАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ АТОМОВ

Выше уже отмечалось, что идеально-газовая температура, принимаемая в настоящем исследовании в качестве первичной, взаимосвязана лишь с поступательным движением атомов, поскольку они фигурируют в (2.1.1) как материальные точки. Тем самым, механическая спиновая энергия атомов в предположении, что последние представляют собой твердые шары конечных геометрических размеров, в (2.1.1) никак не учтена. В соответствии с обговоренной аппроксимацией под механическим спином атома здесь и далее понимается момент импульса сплошной твердой сферы, обусловленный ее вращением вокруг собственной оси.

Но идеально-газовая температура численно совпадает с абсолютной термодинамической температурой. Отсюда следует, что все термодинамические соотношения для атомного вещества связаны лишь с поступательным движением атомов; или, с позиций вращательного движения, — лишь с их орбитальным, но не спиновым вращением. Другими словами, макроскопические явления, обусловленные механическим спином атомов, если таковой

у них имеется, остаются за рамками феноменологической термодинамики равновесных атомных макросистем.

Ниже будет показано, что атомы в самом деле обладают механическим спином. Неучет этого обстоятельства и является первопричиной отсутствия в термодинамике детерминистского описания макросвойств, отображаемое наличием в ней понятия энтропии. Точнее говоря, детерминистское описание в термодинамике относится лишь к состоянию, отвечающему точке Бойля, и то в предположении, что объем макросистемы в ней стремится к бесконечности. В таких условиях атомы действительно с высокой степенью приближения можно аппроксимировать материальными точками. Однако, поскольку в проводимом анализе макросистема всюду считается пространственно ограниченной (финитной), то даже в точке Бойля ее атомы реально имеют некую спиновую составляющую энергии, пренебречь которой можно лишь условно, т. е. в рамках обговоренной абстракции о стремлении объема макросистемы в точке Бойля к бесконечности. Именно в таком приближении и проведен дальнейший анализ.

Напомним, что при поступательном движении все материальные точки тела за один и тот же промежуток времени получают равные по величине и направлению пространственные перемещения, вследствие чего их скорости и ускорения в каждый момент времени оказываются одинаковыми. В силу отмеченного при поступательном перемещении тела достаточно определить движение лишь одной из его точек (например, центра массы), чтобы полностью охарактеризовать движение всего тела, а при известной массе m — и его кинетическую энергию $mv^2/2$. При вращательном движении тела все его точки перемещаются по окружностям, центры которых лежат на одной и той же прямой, называемой осью вращения. Для описания вращательного движения тела нужно знать положение в пространстве его оси вращения и угловую скорость в каждый момент времени.

Вращение атомов в рассматриваемом методе является их неотъемлемым атрибутом. В самом деле, согласно исходным представлениям метода, атомы в веществе никогда не перемещаются по строго прямым линиям; они движутся в пространстве криволинейно, по дугам, что всегда связано с наличием у них вращательной составляющей движения. Отмеченное ведет к необходимости учесть в дальнейшем анализе по крайней мере три особенности.

Во-первых, модель атома как материальной точки, геометрическими размерами которой можно пренебречь, становится принципиально непригодной, так как она совершенно игнорирует вращательное движение атома вокруг собственной оси. В связи

с этим заметим, что Ньютон никогда не употреблял термин «материальная точка», а говорил о частице или корпускуле, вращательное движение которой вокруг собственной оси априори не отвергается.

Во-вторых, поскольку при использовании идеально-газовой температуры T спиновая энергия атомов в макросистеме не учитывается, следовательно, температура не может быть для этой энергии обобщенным интенсивным параметром, каковым она является для энергии поступательного движения атомов в макросистеме. Последнее обстоятельство вносит принципиальное отличие в проведение дальнейшего анализа, поскольку он должен осуществляться теперь на основе совершенно иного подхода к описанию макроскопических явлений, в частности, изначально не базирующемся на использовании температуры как основополагающего энергетического параметра.

И, наконец, энергия вращения связана не просто с массой тела, а с его моментом инерции, т. е. непосредственно с геометрическими размерами тела, которые, тем самым, необходимо учесть. Последнее одновременно означает, что для спинового вращения импульс тела $m\vec{v}$ векторной мерой движения служить уже не может. Как указывалось в разд. 1.1, в качестве таковой для вращательного движения должен выступать момент импульса \vec{L} тела.

Энергия вращения, как известно, определяется двумя составляющими: спиновой $E_{\text{сп}}$, обусловленной вращением тела как единого целого вокруг собственной оси; и орбитальной $E_{\text{орб}}$, обусловленной его круговым движением по орбите вокруг произвольной оси. При этом

$$E_{\text{сп}} = I_{\text{сп}} \omega_{\text{сп}}^2 / 2, \quad (9.1.1)$$

где $I_{\text{сп}}$ — момент инерции относительно оси, проходящей через центр инерции тела; $\omega_{\text{сп}}$ — угловая скорость его спинового вращения.

В свою очередь

$$E_{\text{орб}} = I_{\text{орб}} \omega_{\text{орб}}^2 / 2, \quad (9.1.2)$$

где $I_{\text{орб}}$ — момент инерции относительно произвольной оси, но параллельной проходящей через центр инерции тела; $\omega_{\text{орб}}$ — угловая скорость кругового движения тела.

Суммарная энергия $E_{\text{вр}}$ вращения тела равна

$$E_{\text{вр}} = E_{\text{сп}} + E_{\text{орб}} \quad (9.1.3)$$

или, согласно (9.1.1) и (9.1.2),

$$E_{\text{вр}} = (I_{\text{сп}} \omega_{\text{сп}}^2 / 2) + (I_{\text{орб}} \omega_{\text{орб}}^2 / 2). \quad (9.1.4)$$

Для спинового вращения соблюдается равенство

$$dL_{\text{сп}}/dt = dE_{\text{сп}}/d\varphi_{\text{сп}}, \quad (9.1.5)$$

(где $L_{\text{сп}}$ и $\varphi_{\text{сп}}$ — соответственно момент импульса и угол поворота при спиновом вращении) при этом

$$d\varphi_{\text{сп}} = \omega_{\text{сп}} dt. \quad (9.1.6)$$

В принятом представлении атома как однородного сплошного шара радиуса r_0

$$\vec{L}_{\text{сп}} = 2/5 mr_0^2 \vec{\omega}_{\text{сп}}. \quad (9.1.7)$$

Так как

$$d\vec{L}_{\text{сп}}/dt = \vec{M}_{\text{сп}}, \quad (9.1.8)$$

(где $\vec{M}_{\text{сп}}$ — момент силы при спиновом вращении), из (9.1.7) и (9.1.8) находим

$$\vec{M}_{\text{сп}} = 2/5 mr_0^2 \vec{\varepsilon}_{\text{сп}} = I_{\text{сп}} \vec{\varepsilon}_{\text{сп}}, \quad (9.1.9)$$

где $\vec{\varepsilon}_{\text{сп}}$ — угловое ускорение спинового вращения;

$$\vec{\varepsilon}_{\text{сп}} = d\vec{\omega}_{\text{сп}}/dt. \quad (9.1.10)$$

Левая часть (9.1.8), входящая в (9.1.5), определяет момент силы $\vec{M}_{\text{сп}}$ применительно к финитной массе как векторную величину. Из правой части (9.1.5) находим:

$$M_{\text{сп}} = I_{\text{сп}} \varepsilon_{\text{сп}}, \quad (9.1.11)$$

т. е. из нее момент силы в спиновом вращении находится лишь по модулю.

Полученные результаты по смыслу сходны с теми, которые отображены равенствами (1.1.1)–(1.1.4), но уравнение (9.1.5) в отличие от (1.1.4) увязывает иные меры движения — спиновый момент импульса и спиновую энергию вращения. Из (9.1.5) видно, что как меры вращательного движения они равноценны, если только спиновый момент импульса отнести к единице времени, а спиновую энергию вращения — к единице угла поворота. Кроме того, равенство (9.1.5) указывает на то, что неизменность спинового момента импульса одновременно означает и неизменность спиновой энергии вращения, и наоборот.

Орбитальная энергия кругового вращения атомов нами уже учтена, поскольку введение в анализ аттрактивной энергии привело к искривлению траекторий движения их центров масс. Поэтому остается учесть лишь энергию их собственного вращения.

9.2. ЭНЕРГИЯ СОБСТВЕННОГО ВРАЩЕНИЯ АТОМОВ НА ЛИНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

При переходе от механической системы к атомной макросистеме прежде всего необходимо выяснить, как связано вращательное движение атомов в веществе с его макроскопическими параметрами, полагая при этом, что вещество представляет собой сплошную среду. Для того чтобы несколько прояснить суть поставленного вопроса, обратимся к следующей несогласованности между кинетической теорией атомного вещества и экспериментом. Согласно опытным данным теплоемкость c_v атомного разреженного газа равна $\frac{3}{2}R$. В то же время принятое в кинетической теории допущение, что атомы представляют собой твердые шары конечных геометрических размеров, требует, чтобы теплоемкость была равной $3R$ в результате прибавления еще $\frac{3}{2}R$ от энергии их спинового вращения, согласно правилу равномерного распределения энергии по степеням свободы поступательного и вращательного движений. Так как достоверность экспериментальных значений теплоемкости c_v сомнений не вызывает, то «выход» из затруднения нашли в следующем: без каких-то бы ни было весомых доказательств принимают, что энергия спинового вращения атомов равна нулю, а значит, отсутствует и спиновая составляющая теплоемкости c_v . Например, в [23] прямо отмечается, что «энергию вращения ... для шарообразных атомов можно игнорировать». В рамках представленной классической механики такой вывод не находит разумного оправдания.

В излагаемом методе, при феноменологически строгом подразделении энергии атомного вещества на отдельные ее составляющие, отмеченная несогласованность между кинетической теорией и экспериментом устраняется: доказываемся, что спиновая энергия вращения атомов не только существует, но и соизмерима с другими видами энергии и в то же время на теплоемкость вещества влияния она не оказывает.

Связано это со следующим. В проводимом анализе, как и в термодинамике, феноменологическая строгость получаемых результатов достигается лишь в рамках приближения сплошной среды. Переход от реальной дискретной структуры атомного вещества к сплошной среде осуществлен в разд. 2.1 на основе равенства (2.1.1). Но, как уже отмечалось, такой переход сопровождается неизбежной «потерей» спинового вращения. В то же время в рассматриваемом методе, как и в электродинамике Максвелла, необходимы как представление о сплошной среде, так и учет спинового вращения атомов. Чтобы выполнить оба эти требования, будем исходить из модели сплошной среды,

аналогичной используемой в электродинамике. Последняя, как известно, допускает не только поступательное перемещение электрических зарядов, но и их спиновое вращение. Необходимость введения такой модели сплошной среды в рассматриваемом методе обусловлена тем, чтобы привести в соответствие все возможные аналогии электрических, магнитных и тепловых явлений, ибо только в таком случае можно перейти к единому полевому описанию перечисленных явлений. Конкретным уравнением, позволяющим совершить переход от дискретной атомной системы с вращающимися атомами к сплошной среде с собственным вращением ее элементарных объемов на линии идеального газа может служить равенство (2.5.2). Оно и свидетельствует о наличии в сплошной среде макроскопических явлений, протекающих с энергетическими затратами, но не имеющих теплового характера, а поэтому и не оказывающих влияния на теплоемкость.

Однако, прежде чем доказывать справедливость сказанного, сначала убедимся, что энергия вращения атомов действительно существует, в том числе и на линии идеального газа. С этой целью вновь напомним, что кривая идеального газа в p, T -диаграмме оканчивается в точке Бойля, т. е. при температуре T_B и $p \rightarrow 0$. Плотность вещества в отвечающем ей состоянии может быть столь малой, что движение атомов допустимо рассматривать как квазипрямолинейное. Исходя из этих представлений, можно ограничиться допущением, что в точке Бойля в объеме макросистемы есть энергия лишь поступательного хаотического перемещения атомов. Но последняя известна и согласно (2.1.8) равна

$$U_{к,Б} = \frac{3}{2} RmT_B. \quad (9.2.1)$$

Если считать, что в точке Бойля в объеме изолированной макросистемы никаких других видов энергии нет, то количественно энергию $U_{к,Б}$ (9.2.1) можно рассматривать как константу для всех квазиравновесных состояний макросистемы, в том числе предыдущих, из которых она в результате самопроизвольного процесса перешла в точку Бойля. Иначе говоря, какие бы превращения одних видов энергии в другие в объеме изолированной квазиравновесной системы не происходили, ее суммарная энергия всех видов в силу закона сохранения энергии остается постоянной и равной

$$U = \frac{3}{2} RmT_B. \quad (9.2.2)$$

Сказанное относится, в частности, и к состояниям на линии идеального газа.

Но поскольку в описываемом методе движение атомов в силу финитности системы при любой плотности ее вещества совершается не по прямым линиям, а криволинейно, по дугам, то энергию (9.2.2) можно рассматривать еще и как орбитальную. Собственно, этим и раскрывается существо принципа равномерного распределения энергии по степеням свободы поступательного и вращательного движений, ибо одна и та же энергия может рассматриваться и как поступательная, и как вращательная. Это же допущение в излагаемом методе определяет и дальнейшие взаимосвязи между энергиями поступательного и вращательного движений.

Для их отыскания будем исходить из принятого выше приближения, что в точке Бойля спиновая энергия (9.1.1) равна нулю. Такое упрощение финитного движения атомов может быть оправдано тем, что в точке Бойля плотность вещества мала и поэтому атомы в нем максимально приближаются к материальным точкам, а последние спиновой энергией не обладают. При принятом допущении энергия (9.2.2) представляет собой лишь орбитальную энергию движения атомов. Но с понижением температуры кинетическая энергия поступательного движения атомов на линии идеального газа уменьшается пропорционально T в соответствии с формулой (2.2.1). Согласно выдвинутым здесь представлениям, это же означает, что и орбитальная энергия атомов $U_{\text{орб,л}}$ на линии идеального газа также уменьшается пропорционально T :

$$U_{\text{орб,л}} = \frac{3}{2} RmT. \quad (9.2.3)$$

В силу законов сохранения момента количества движения и вращательной энергии орбитальная энергия атомов может переходить лишь в спиновую $U_{\text{сп,л}}$, поэтому

$$U_{\text{сп,л}} = \frac{3}{2} RmT_{\text{Б}} - \frac{3}{2} RmT \quad (9.2.4)$$

или

$$U_{\text{сп,л}} = \frac{3}{2} RmT_{\text{Б}} (1 - T/T_{\text{Б}}). \quad (9.2.5)$$

При $T = 0$ энергия поступательного движения атомов, т. е. их орбитальная энергия, становится нулевой и вся макросистема на противоположном от точки Бойля конце линии идеального газа представляет совокупность вращающихся вокруг своих осей атомов, пространственно неподвижных относительно друг друга. Их спиновая энергия при этом равна все той же величине (9.2.2):

$$U_{\text{сп,л}} (T = 0) = \frac{3}{2} RmT_{\text{Б}} \quad (9.2.6)$$

Но поскольку абсолютная температура T (2.3.10) не учитывает собственного вращения атомов, то она, естественно, не

может быть и интенсивным параметром их спиновой энергии. Сказанное в полной мере относится и к кинетическому давлению p на линии идеального газа, поскольку оно тоже определяется только поступательным движением атомов. А так как состояние вещества на линии идеального газа в отсутствие воздействия на него электрического и магнитного полей определяется всего лишь тремя параметрами — T , p и ρ_d , то в выявлении интенсивного параметра спиновой энергии остается единственно возможный вариант — им может быть только плотность ρ_d (объем v_d) вещества, т. е.

$$U_{сп,л} = U_{сп,л}(\rho_d). \quad (9.2.7)$$

Таким образом, приходим к выводу, что на линии идеального газа энергия собственного вращения атомов должна однозначно определяться плотностью атомного вещества.

9.3. ПЛОТНОСТЬ АТОМНОГО ВЕЩЕСТВА НА ЛИНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Убедимся в справедливости сделанного вывода и, в частности, равенства (9.2.6), для чего обратимся к термическому уравнению состояния идеального газа в форме

$$p = \rho_d RT. \quad (9.3.1)$$

Из него видно, что давление p , имеющее смысл кинетического давления, определяется двумя независимыми параметрами — температурой T и плотностью ρ_d . В то же время, если справедливо предположение (9.2.6), то при наличии (9.2.5) зависимость p (9.3.1) можно свести к однопараметрической от T , поскольку ρ_d от температуры должна изменяться так же, как и $U_{сп,л}$ (9.2.5). Другими словами, должна иметь место зависимость (2.5.2).

Из приведенного выше следует, что здесь формула (2.5.2) получается строго феноменологическим путем, но в литературе она известна как чисто эмпирическая, не имеющая никакой физической трактовки. В частности, в [61] отмечено: «Найденная по экспериментальным данным линейная зависимость ρ_d от T не может быть строго обоснована с чисто теоретических позиций». Как видим, в противоположность отмеченному, излагаемый подход теоретическое обоснование дает. Количественной проверке формула (2.5.2) в литературе подвергалась многократно. Установлено, что для атомных газов ее сходимость с опытными данными не выходит за пределы погрешности экспериментов.

Совместив (9.2.5) и (2.5.2), обнаруживаем, что $E_{\text{сп,л}}$ в самом деле является функцией только плотности вещества:

$$U_{\text{сп,л}} = 3/2 RmT_{\text{Б,л}}/\rho_{0,\text{л}}, \quad (9.3.2)$$

при этом увеличиваясь с ростом $\rho_{\text{л}}$. Подставив (9.3.2) в (9.3.1), приходим к (2.5.3) и (2.5.4), т. е. зависимость давления p на линии идеального газа действительно оказывается однопараметрической от T и получает форму квадратичной параболы с максимумом по давлению. Эта парабола неоднократно и тщательно сопоставлялась с экспериментальными данными, которые свидетельствуют о ее высокой точности [61].

Не будем здесь воспроизводить литературные результаты количественных проверок, а приведем еще одно независимое доказательство достоверности (2.5.4), а заодно предшествующих результатов излагаемого метода. Из условия $dp/dT = 0$ получаем, что температура, соответствующая максимуму давления p , равна $T_{\text{Б}}/2$. В свою очередь, подставив $T_{\text{Б}}/2$ в (2.5.2) находим, что плотность (при максимуме давления равна $\rho_{0,\text{л}}/2$). И, наконец, согласно (2.5.4),

$$p_{\text{макс,л}} = \rho_{0,\text{л}} RT_{\text{Б}}/4, \quad (9.3.3)$$

откуда следует, что

$$\rho_{0,\text{л}} = 4p_{\text{макс,л}}/RT_{\text{Б}}. \quad (9.3.4)$$

Формула (9.3.4) полезна, в частности, тем, что на ее основе выявляется ранее неизвестная связь $\rho_{0,\text{л}}$ с плотностью в критической точке для атомных веществ.

Для ее нахождения еще раз обратимся к z, π -диаграмме [62]. Из нее видно, что значение $\pi^* = 8$ (5.8.1), соответствующее точке $z = 1$ и $\tau = 1$ (5.8.2), является максимальным на линии идеального атомного газа. Но это означает, что давление в этой точке есть $p_{\text{макс,л}}$ (9.3.3). С учетом отмеченного и (5.9.8)

$$\rho_{0,\text{л}} = 4 \cdot 8 \rho_{\text{кр}} \cdot 3/8 RT_{\text{кр}}. \quad (9.3.5)$$

И наконец, введя в (9.3.5) значение $z_{\text{кр}}$ (5.7.3), находим окончательно

$$\rho_{0,\text{л}}/\rho_{\text{кр}} = 4 \cdot 8 \cdot 8 \cdot 3/27 = 32/9 \approx 3,56 \quad (9.3.6)$$

или

$$v_{0,\text{л}}/v_{\text{кр}} = 9/32 \approx 0,281. \quad (9.3.7)$$

Сопоставим (9.3.6) с опытными значениями. По обобщенным экспериментальным результатам [61] отношение $\rho_{0,\text{л}}/\rho_{\text{кр}}$ со-

ставляет: для неона 3,46, отклонение

$$\delta = \frac{\rho_{0,l}/\rho_{кр} (9.36) - \rho_{0,l}/\rho_{кр} [61]}{\rho_{0,l}/\rho_{кр} [61]} \cdot 100 = 2,9\%; \quad (9.3.8)$$

для аргона 3,49 ($\delta = 2,0\%$); для криптона 3,53 ($\delta = -0,9\%$); для ксенона 3,53 ($\delta = -0,9\%$). Сходимость значения (9.3.6) с экспериментом, как видим, более чем удовлетворительная.

Особая ценность проведенных сравнений состоит в том, что подтверждена количественная справедливость не одной, а по сути дела всего комплекса выявленных новых взаимосвязей, полученных на основе анализа как поступательного, так и вращательного движений атомов. Заметим к тому же, что зависимость (9.3.2), как и все последующие, найдена из общих соображений, поэтому применительно к сплошной среде является феноменологически строгой.

Выявленное свидетельствует о том, что в рамках принятых модельных представлений спиновая энергия атомов на линии идеального газа существует во всех ее точках, кроме точки Бойля. Но из-за неучета этой энергии в (2.3.10) она не входит составляющей в теплоемкость c_p атомного вещества.

Из (9.3.2) следует, что нуль отсчета спиновой энергии не совпадает с таковым для ранее рассмотренных энергий, взаимосвязанных с поступательным движением, т. е. с $T=0$. Для нее он совпадает с точкой Бойля ($T=T_B$), что уже само по себе свидетельствует о необходимости совершенно иного подхода к ее аналитическому описанию. По мере приближения к $T=0$ абсолютное значение спиновой энергии не уменьшается, а увеличивается. При этом она всюду имеет положительный знак, т. е. тот же, что у тепловой и репульсивной энергий.

Воспользовавшись определением (2.2.1), введем в (9.3.2) вместо массы m объем V_l . Тогда

$$U_{сп,l} = \frac{3}{2} R V_l T_B (\rho_l^2 / \rho_{0,l}), \quad (9.3.9)$$

а объемная плотность спиновой энергии получает выражение

$$u_{V,сп,l} = U_{сп,l} / V_l = 3RT_B / 2 \rho_{0,l} v_l^2. \quad (9.3.10)$$

Из него следует, что на линии идеального газа силы, обусловленные спиновым вращением атомов, являются более короткодействующими, чем аттрактивные. При этом, естественно, нет никакого противоречия с предыдущим утверждением о взаимодействии атомов по закону обратных квадратов расстояния, поскольку теорема о вириале, откуда последовал этот закон, относится лишь к поступательному движению, но не к спиновому.

Выразив в (9.3.10) удельный объем v_d через его радиус по формуле

$$v_d = 4\pi r_d^3/3 \quad (9.3.11)$$

обнаруживаем, что плотность спиновой энергии

$$u_{\text{сп.л}} = \frac{27}{32} \frac{RT_B}{\pi^2 \rho_{0,л}} \frac{1}{r_d^6}, \quad (9.3.12)$$

т. е. обратно пропорциональна шестой степени радиуса. В электродинамике такая же зависимость от радиуса имеет место для дисперсионной энергии, взаимосвязанной, кстати, также со спиновым движением заряда. Этим еще раз подтверждается наличие аналогии в аналитическом описании электромагнитных и механических явлений.

С учетом спиновой энергии внутренняя энергия атомного вещества на линии идеального газа постоянна:

$$U_d^{(4)} = 3RmT_B/2. \quad (9.3.13)$$

9.4. СПИНОВАЯ ЭНЕРГИЯ ПРИ ЛЮБЫХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ АТОМНОГО ВЕЩЕСТВА

Спиновое движение атомов в веществе вне линии идеального газа отличается от такового на ней только одним: атомы находятся под действием потенциальной аттрактивно-репульсивной энергии, которая несомненно оказывает влияние на их собственное вращение. Это влияние и следует учесть. В силу изложенных выше причин воспользоваться для его определения феноменологическими соотношениями типа термодинамических уже нет возможности, ибо для спиновой энергии, имеющей другой нуль отсчета, их применимость не очевидна. Следовательно, остается единственная возможность — при введении соответствующей поправки руководствоваться соображениями, относящимися только к уравнению состояния атомного вещества. Естественно, что при этом поправка будет носить чисто эвристический характер, а потому феноменологическая корректность ее введения должна быть проверена путем сопоставления получающегося с ней уравнения состояния с численными значениями величин в тех особых состояниях, где эти величины достоверно известны, исходя из термодинамических требований. Как и во всех предыдущих случаях, поправку по правилу аддитивности будем вводить в форме слагаемого.

Исходными положениями для отыскания аналитического вида поправки могут быть следующие. Так как она определяется репульсивно-аттрактивной энергией, то в поправку должен вхо-

дить сомножитель $(1 - 1/z^{1/3})$, фигурирующий, например, в (5.2.13). Далее, поскольку аттрактивно-репульсивная энергия потенциальная, а поправка должна вводиться не на три, а только на две степени свободы, (ибо третья связана лишь со спиновым движением), то величина $(1 - 1/z^{1/3})$ должна быть увеличена не втрое, а лишь вдвое, т. е. в поправку должен входить сомножитель $2(1 - 1/z^{1/3})$. Поскольку спиновая энергия на основании закона сохранения момента импульса однозначно связана лишь с орбитальной энергией, то поправка должна иметь смысл учета движения материальной точки. Последнее должно отразиться в привлечении не произведения pv , а RT , отвечающего как раз приближению материальной точки. И, наконец, так как при одной и той же линейной скорости момент импульса пропорционален радиусу орбиты, то все произведение должно быть помножено на $z^{1/3}$. Тем самым, конструкция поправочного члена оказывается достаточно просматриваемой.

На основании изложенных соображений в веществе при любых его параметрах состояния для энергии собственного вращения атомов должно иметь место следующее соотношение:

$$U_{\text{сп}} = {}^{3/2}RmT_{\text{Б}}(\rho_{\text{л}}/\rho_{0,\text{л}}) - 2RmTz^{1/3}(1 - 1/z^{1/3}), \quad (9.4.1)$$

в котором первое слагаемое правой части (7.4.1) воспроизводит выражение (9.3.3). Перейдя от $\rho_{\text{л}}$ и ρ в заданном состоянии вещества и несколько упростив в (9.4.1) вычитаемое, получаем:

$$U_{\text{сп}} = {}^{3/2}zRmT_{\text{Б}}(\rho/\rho_{0,\text{л}}) + 2RmT(1 - z^{1/3}). \quad (9.4.2)$$

Как уже отмечалось выше, осуществить прямую проверку феноменологической строгости формулы (9.4.2) пока не представляется возможным. По этой причине она будет выполнена косвенно и позже в совокупности со всеми видами энергии по уравнению состояния атомного вещества. Учитывать отдельно орбитальную энергию атомов в веществе при любых параметрах его состояния не надо, так как она представляет собой кинетическую энергию их поступательного движения, в силу чего последняя и определяется произведением ${}^{3/2}pv$, а не ${}^{3/2}RT$.

9.5. СПИНОВАЯ НЕГЭНТРОПИЯ

В соответствии с изложенным выше с уменьшением температуры вдоль линии идеального газа энтропия атомной макросистемы должна уменьшаться за счет возрастания негэнтропии, обусловленной возрастанием энергии собственного вращения атомов. Для определения спиновой негэнтропии обратимся к следующим

представлениям. Согласно [39] обобщенное уравнение первого и второго начал термодинамики для вращающегося тела постоянного объема в координатной системе, сопутствующей поступательному движению, имеет вид:

$$d_V U_c = T d_V S - L d_V \omega, \quad (9.5.1)$$

в которой полная энергия вращающейся системы U_c определяется суммой ее внутренней энергии $U(S, V)$ и энергий вращения $U_{вр}$:

$$U_{вр} = L^2/2I, \quad (9.5.2)$$

где I — момент инерции тела относительно оси вращения.

С учетом (9.5.2) тождество (9.5.1) преобразуется в следующее:

$$d_V (U + L^2/2I) = T d_V S - L d_V \omega. \quad (9.5.3)$$

Ценность уравнения (9.5.3) для проводимого здесь анализа состоит, прежде всего, в следующем: оно наглядно показывает, что энергия вращения макросистемы входит составляющей в ее полную энергию не кратно и не дольно, а единично.

Воспользуемся формой соотношения (9.5.3) и запишем внутреннюю энергию атомного вещества на линии идеального газа с учетом как спинового вращения его атомов, так и его объемной деформации. А чтобы избавиться от неизвестной угловой скорости ω , воспользуемся, как это делается и в феноменологической термодинамике равновесных процессов, собственной системой отсчета. В данном случае она должна не только пространственно перемещаться вместе с центром массы, но и вращаться вокруг него с угловой скоростью ω .

Тогда вместо (7.1.16) следует записать в приближении однородной изотропной макросистемы:

$$dU_A^{(4)} = T dS_A^{(4)} - p dV_A, \quad (9.5.4)$$

где

$$U_A^{(4)} = U_A^{(3)} + U_{сп}. \quad (9.5.5)$$

Возникает вопрос, допустимо ли введенную в уравнение (9.5.4) величину $S_A^{(4)}$, включающую в себя спиновую составляющую, называть энтропией? Можно привести несколько доводов в пользу как положительного, так и отрицательного мнения на этот счет. Во-первых, если оставить за ней термин «энтропия», то это несомненно уже не аналог энтропии Клаузиуса в ее дифференциальном представлении. В самом деле, в равенстве Клаузиуса (1.3.1) энтропия связана с абсолютной термодинамической температурой, которая совпадает с идеально-газовой, не учитывающей спинового движения атомов. С этой точки зре-

ния термин «энтропия» казалось бы неприемлем. С другой, как только что было показано, спиновая энергия атомов $U_{сп,л}$ в условиях термодинамического равновесия макросистемы однозначно связана с идеально-газовой температурой, а значит, и с абсолютной термодинамической. Кроме того, в (9.5.4) $S_A^{(4)}$ не теряет смысла функции состояния, сопряженной с T : она меняет лишь свое численное значение, подобно тому, как это происходит с $S_A^{(2)}$ и $S_A^{(3)}$. С этой точки зрения нет особых возражений, чтобы не сохранять за $S_A^{(4)}$ название «энтропия».

Но далее будет показано, что $S_A^{(4)}$ для закрытой макросистемы приобретает постоянное значение и, следовательно, в отличие от энтропии Клаузиуса она теряет смысл меры неопределенности описания макросистемы и становится ее инвариантом. Поэтому ее как бы вновь нельзя называть энтропией. В то же время полевое описание тепловых свойств макросистемы требует, чтобы оно, подобно электромагнитному, было детерминированным, т. е. именно энтропия макросистемы в нем должна быть постоянной величиной. Тогда за $S_A^{(4)}$ несомненно должно быть сохранено название «энтропия», чтобы указать на те конкретные причины, которые переводят энтропию Клаузиуса — меру неопределенности, в энтропию $S_A^{(4)}$ — инвариант макросистемы.

Можно привести еще и иные доводы в пользу того или иного понимания величины $S_A^{(4)}$. Однако при выборе ее названия будем руководствоваться следующим. В качестве одной из важнейших целей разработки метода феноменологической термомеханики было показать, что учет законов сохранения импульса и момента импульсов, в дополнение к законам сохранения массы и энергии, детерминирует тепловое описание макросистемы или, другими словами, переводит энтропию в категорию постоянных величин. Придя к этой цели для макросистемы на линии идеального газа, нельзя давать величине $S_A^{(4)}$ иное название кроме как энтропия. Тем более, что в точке Бойля она соответствует термодинамической энтропии, входящей в связанную энергию. По этим соображениям оно за ней и сохранено.

Имея в виду сказанное, обратимся к выражению (9.6.4) и представим его в развернутом виде по сходству с (6.2.7) и с учетом $U_{сп,л}$ (9.2.4):

$$d\left\{\frac{3}{2}RmT + \left(\frac{3}{2}RmT_B - \frac{3}{2}RmT\right)\right\} - d\left(\theta K_x V_A/2\right) + \theta d\left(K_{от} V_A\right) - d\left(3RmT\right) + d\left(\frac{3}{2}RmT_B - \frac{3}{2}RmT\right) - 3pdV_A. \quad (9.5.6)$$

Из сопоставления (9.5.6) с (9.5.4) находим:

$$dS_A^{(4)} = (1/T) \left[d\left(\theta K_x V_A/2\right) + \theta d\left(K_{от} V_A\right) - d\left(3RmT\right) + d\left(\frac{3}{2}RmT_B - \frac{3}{2}RmT\right) - 3pdV_A \right]. \quad (9.5.7)$$

Поскольку сумма дифференциалов

$$d(\theta K_x V_A/2) + d({}^3/2 RmT_E - {}^3/2 RmT) - d({}^3/2 RmT_E) = 0, \quad (9.5.8)$$

то ее можно изъять из правой части выражения (9.5.7), после чего оно упрощается до формы

$$dS_A^{(4)} = (1/T) [\theta d(K_{от} V_A) - d(3RmT) - 2pdV_A]. \quad (9.5.9)$$

В представлении через p и V_A имеем

$$dS_A^{(4)} = (1/T) [(p^{1/2}/R_\mu^{1/2}) d(6R_\mu^{1/2} p^{1/2} V_A) - d(3pV_A) - 2pdV_A] \quad (9.5.10)$$

или

$$dS_A^{(4)} = (p/T) dV_A. \quad (9.5.11)$$

Отсюда следует, что вариации величины $S_A^{(4)}$ в изохорном, изобарном и изотермическом процессах составляют:

$$\delta_V S_A^{(4)} = 0, \quad (9.5.12)$$

$$\delta_p S_A^{(4)} = (p/T) \delta V_A, \quad (9.5.13) \quad \delta_T S_A^{(4)} = (p/T) \delta V_A. \quad (9.5.14)$$

Из (9.5.12) видно, что изохорный процесс одновременно является адиабатным, т. е. он совершается в отсутствие не только теплообмена, но и работы. Это как раз тот процесс дискретизации сплошной среды, который подробно был рассмотрен в разд. 7.6 при анализе парадокса Максвелла.

Вариации (9.5.12) – (9.5.14) энтропии $S_A^{(4)}$ находятся в полном количественном соответствии с дифференциалами $d_V S$, $d_p S$ и $d_T S$ энтропии Клаузиуса для изолированной макросистемы. В самом деле, в соответствии с термодинамическим тождеством (4.1.1) при $dU = 0$ имеем

$$d_V S = 0, \quad (9.5.15) \quad d_p S = (p/T) dV, \quad (9.5.16)$$

$$d_T S = (p/T) dV. \quad (9.5.17)$$

Адиабатный процесс вновь совпадает с изохорным (9.5.13).

Попарное совпадение правых частей полученных равенств еще раз подтверждает, что на линии идеального газа энергия в объеме равновесной атомной макросистемы состоит лишь из двух некомпенсированных энергий: тепловой (кинетической) и спиновой (потенциальной).

В то же время соотношения (9.5.12) – (9.5.14) существенно отличны от таковых (4.3.5) – (4.3.7) для идеального газа. Из изложенного ясно, что одна из причин этого различия – наличие силового взаимодействия между атомами вещества на линии идеального газа и его отсутствие между материальными точками идеального газа.

Подтвердим сказанное следующим образом. Поскольку на линии идеального газа атомного вещества есть две некомпенсированные энергии — тепловая и спиновая, оказывающие влияние на упорядоченность макросистемы, а в идеальном газе — лишь одна тепловая, то при аддитивности энтропии должны выполняться равенства:

$$\delta_{V_A} S_A^{(4)} = d_{V_{ид}} S_{ид} + \delta_{V_A} S_{сп,л} \quad (9.5.18)$$

$$\delta_{\rho} S_A^{(4)} = d_{\rho} S_{ид} + \delta_{\rho} S_{сп,л}, \quad (9.5.19)$$

$$\delta_T S_A^{(4)} = d_T S_{ид} + \delta_T S_{сп,л}. \quad (9.5.20)$$

Из них следует, что

$$\delta_{V_A} S_{сп,л} = \delta_{V_A} S_A^{(4)} - d_{V_{ид}} S_{ид}, \quad (9.5.21)$$

$$\delta_{\rho} S_{сп,л} = \delta_{\rho} S_A^{(4)} - d_{\rho} S_{ид}, \quad (9.5.22)$$

$$\delta_T S_{сп,л} = \delta_T S_A^{(4)} - d_T S_{ид}. \quad (9.5.23)$$

Воспользовавшись (9.5.12) — (9.5.14) и (4.3.5) — (4.3.7), а также имея в виду численное совпадение объемов $V_{ид}$ и V_A , находим:

$$\delta_{V_A} S_{сп,л} = -3/2 (V_A/T) \delta_{\rho}, \quad (9.5.24)$$

$$\delta_{\rho} S_{сп,л} = -3/2 (\rho_A/T) \delta V_A, \quad (9.5.25)$$

$$\delta_T S_{сп,л} = 0. \quad (9.5.26)$$

Соотношения (9.5.24) — (9.5.26) следуют и непосредственно из разности

$$dS_{сп,л} = dS_A^{(4)} - dS_{ид}^{(3)}. \quad (9.5.27)$$

Действительно, воспользовавшись (9.5.7) и (7.1.1), находим

$$dS_{сп,л} = (1/T) d(3/2 RmT_B - 3/2 RmT) = -3/2 Rm (dT/T), \quad (9.5.28)$$

откуда и получаются (9.5.24) — (9.5.26). Знак минус в правой части (9.5.28) подтверждает высказанное ранее положение о том, что собственное вращение атомов ведет к упорядочению их макросистемы. Тем самым, $S_{сп,л}$ имеет характер неэнтропии, которую по аналогии с аттрактивной неэнтропией можно назвать спиновой неэнтропией.

В соответствии с излагаемыми представлениями спиновая энергия на линии идеального газа есть не что иное, как свободная энергия:

$$U_{сп,л} \equiv F_A. \quad (9.5.29)$$

Для доказательства сказанного воспользуемся (9.5.29) и запишем (5.8.2) в виде

$$F_A = {}^3/2 RmT_B - {}^3/2 RmT. \quad (9.5.30)$$

Вычитаемое в правой части (9.5.30) определяет связанную энергию, а поэтому величина $S_A^{(4)}$ может быть найдена из аналога термодинамического равенства

$$S_{ид}^{(4)} = -(\partial F_{ид} / \partial T)_{V_{ид}}, \quad (9.5.31)$$

если его записать для состояний на линии идеального газа как

$$S_A^{(4)} = -(\partial F_A / \partial T)_{V_A}. \quad (9.5.32)$$

Из (9.5.30) и (9.5.32) следует, что

$$S_A^{(4)} = 3Rm/2. \quad (9.5.33)$$

Как видим, при учете спиновой энергии энтропия $S_A^{(4)}$ становится постоянной величиной и поэтому ее правильнее называть не энтропией, а энтропийным инвариантом:

$$S_A^{(4)} = \text{inv.} \quad (9.5.34)$$

Его численное значение оказывается равным, с одной стороны, энтропии связанной энергии (2.1.12), а с другой атомной изохорной теплоемкости идеального газа (4.5.21) или реального вещества на линии идеального газа.

Превращение энтропии $S_A^{(3)}$ в инвариант $S_A^{(4)}$ произошло только потому, что с учетом спиновой энергии $U_{сп,л}$ энергетическое описание макросистемы на линии идеального газа оказалось детерминированным, т. е. отвечающим закону сохранения энергии в его наиболее общей формулировке. Но отсюда следует, что величина $S_A^{(3)}$, приводящая к дифференциалу $dS_A^{(3)}$, совпадающему с dS для энтропии Клаузиуса, и величина $S_A^{(4)}$, совпадающая с энтропией связанной энергии, — это разные величины. И их различие не только в численном значении, но и в физическом содержании: энтропия связанной энергии — чисто тепловая характеристика (позэнтропия), энтропия, определяемая через дифференциальное равенство Клаузиуса содержит в себе неэнтропийные составляющие. Именно поэтому произведение SdT в термодинамике не определяет собой изменение теплоты, в то время как произведение $S_A^{(4)}dT$ ему отвечает.

9.6. СВЯЗЬ СПИНОВОЙ НЕГЭНТРОПИИ С ИНФОРМАЦИОННОЙ ЭНТРОПИЕЙ

Покажем, что для атомной макросистемы спиновая негэнтропия, представленная выражением (9.5.28), есть то же самое, что и информационная энтропия в статистической физике. Для того чтобы прийти к этому выводу, напомним основные положения, определяющие информационную энтропию.

Как уже отмечалось в разд. 7.3, понятие информационной энтропии введено Шенноном; там же объяснено происхождение этого термина. Прежде всего заметим, что макроскопическое выражение для информационной энтропии отсутствует. При этом сложилась ситуация, противоположная той, которая имела место для энтропии Клаузиуса. В самом деле, в случае энтропии Клаузиуса сначала было дано ее определение через макроскопические величины (равенство Клаузиуса) и только потом были предприняты попытки ее статистического обоснования Больцманом и Гиббсом. Для информационной энтропии пока известно лишь ее статистическое выражение, а ее определение через изменение макроскопических параметров до сих пор отсутствует. Излагаемый метод позволяет в эту ситуацию внести некоторую ясность.

Напомним основные представления теории вероятности, которые приводят к понятию информационной энтропии множества. Математическая вероятность ω какого-либо события принимается за меру его неожиданности. При этом исходят из следующих очевидных соображений. Если вероятность мала, то событие осуществляется редко и, следовательно, относится к категории неожиданных. Наоборот, если вероятность близка к единице, то событие случается часто и с этой точки зрения относится к заурядным. В теории информации за меру неожиданности события условилось принимать натуральный логарифм его вероятности ω , взятый с обратным знаком, т. е. $-\ln \omega$.

Выбранная таким образом мера неожиданности хорошо передает многие из интуитивных представлений о свойствах, которыми она должна обладать. Действительно, вероятность — величина меньше единицы и, следовательно, ее логарифм, взятый со знаком минус, больше нуля, т. е. неожиданность — величина всегда положительная. Если событие достоверно, то вероятность равна единице, а ее логарифм равен нулю, так что неожиданность осуществления достоверного события равна нулю. Наконец, если сложное событие состоит из двух независимых простых, то его вероятность равна произведению вероятностей; неожиданность сложного события при этом оказывается равной

сумме неожиданностей простых событий, из которых оно состоит, что воспринимается также логичным.

Если в результате измерения обнаружено, что событие осуществилось, то это означает, что событие стало достоверным и его неожиданность равна нулю. Уменьшение неожиданности, являющееся следствием измерения, рассматривают как меру информации, которая при этом была получена. Так как конечная неожиданность — иоль, то уменьшение неожиданности равно ее первоначальному значению. А поэтому выражение $-\ln \omega(A)$ является также мерой количества информации, полученной в опыте, который показывает, что событие A осуществилось.

Если в макросистеме совершается группа несовместимых событий, каждое из которых обладает своей неожиданностью, возникает вопрос о суммарной характеристике этих событий, общей для всей макросистемы. Такая характеристика, называемая информационной энтропией $S_{\text{инф}}$, вводится как среднее по всей системе значение неожиданностей. При этом неожиданность каждого i -го события, умножается на вероятность ω_i этого события и все полученные результаты складываются. Тем самым

$$S_{\text{инф}} = -\sum_i \omega_i \ln \omega_i. \quad (9.6.1)$$

Выражение (9.6.1) по форме аналитического представления полностью воспроизводит выражение Больцмана для h -функции. Кто-то считает это совпадение не более, чем случайным; кто-то видит в нем глубокий физический смысл. Луи де Бройль [64] высказал мнение, что выявленная аналогия между информацией и энтропией является «наиболее важной и наиболее красивой из идей, подсказанных кибернетикой...», ибо эта идея проливает свет на многие проблемы, оставшиеся до сих пор не очень ясными, как, например, проблема демона Максвелла».

Бриллюэн [45] отмечает, что «иногда полезно провести различие между информацией, относящейся к самым общим проблемам, и информацией, относящейся к физической системе». Последнюю он назвал «связанной информацией». В рамках такого подразделения для излагаемого метода интерес представляет связанная информация атомной макросистемы. Она также называется информационной энтропией и имеет то же самое выражение, что и (9.6.1).

Если подходить с позиций существования связанной энтропии, то ничего удивительного в совпадении аналитических форм выражения (9.6.1) и формулы Больцмана нет. В самом деле, Клаузиус в своем равенстве исходил из наличия аналогии в макроскопическом отображении работы и тепла и подтвердил ее.

Излагаемый метод показывает, что в рамках представлений классической механики и молекулярно-кинетической теории эта же аналогия имеет место и на микроскопическом уровне.

В то же время термин «неожиданность», вполне приемлемый с позиций получающего информацию субъекта, становится совершенно непонятным, когда речь идет об объективном взаимодействии неодушевленных, а потому ничего не «ожидających» физических тел. Но если полагать, что привлечение четырех законов сохранения детерминирует описание макросистемы, то должна существовать однозначная взаимосвязь между вероятностью ω и каким-то безразмерным комплексом макроскопических параметров вещества.

Для ее обнаружения обратимся к формуле Больцмана, которую можно записать в виде

$$S = Rm \ln (T^{3/2}/\rho) + \text{const} \quad (9.6.2)$$

или

$$S = Rm \ln [(T^{1/2}/R) (p^{1/2}v)^2] + \text{const}. \quad (9.6.3)$$

Как видим, энтропия по Больцману определяется через логарифм произведения двух комплексов макроскопических величин, близких по смыслу к полевым тепловым параметрам θ и K . Если же учесть, что при выводе формулы (9.6.2) объем макросистемы Больцман принимал неизменным, то их совпадение с θ и K оказывается полным. В используемом нами приближении сплошной среды неизменное значение удельного объема атомного вещества в такой макросистеме может быть лишь одним, а именно тем, которое отвечает максимуму линии идеального газа в p, T -диаграмме. Другими словами, оно должно быть равным $v_{0,л}/2$.

Чтобы от $T^{1/2}/R$ и $(p^{1/2}v)^2$ в (9.6.3) перейти, например, к θ и избавиться от размерных величин под знаком логарифма, запишем (9.6.3) в относительных величинах. Кроме того, в соответствии с постулатом Планка примем, что при $T=0$ энтропия $S=0$, т. е. освободимся от константы в (9.6.3). Если записать формулу (9.6.3) в виде суммы

$$S = Rm [\ln (T^{1/2}/R) + \ln (p^{1/2}v)^2] + \text{const} \quad (9.6.4)$$

и полагать, что энтропия зависит лишь от относительных количеств тепловой и спиновой энергий, то с учетом всего сказанного представляется, что на линии идеального газа должна соблюдаться следующая зависимость:

$$S/S_{\text{макс}} = [(\rho/\rho_{\text{макс}})^{1/2} + (p/p_{\text{макс}})]/2, \quad (9.6.5)$$

где $S_{\text{макс}}$ — максимальное значение энтропии, рассчитанное по формуле (9.6.1), если последняя соответствует формуле Больцмана.

Таблица 9.1. Расхождение между S и $S_{\text{инф}}$

ω_i	$S_{\text{инф}}$ (9.6.1)	$\frac{S_{\text{инф}}}{S_{\text{инф, макс}}}$	$\frac{T}{T_{\text{Б}}}$	$S/S_{\text{макс}}$ (9.6.4)	$\frac{S/S_{\text{макс}} - S_{\text{инф}}/S_{\text{инф, макс}}}{S/S_{\text{макс}}} 100\%$
0,0	0,000	0,000	0,0	0,000	0,0
0,1	-0,325	0,469	0,1	0,480	2,4
0,2	-0,500	0,722	0,2	0,720	-0,3
0,3	-0,611	0,881	0,3	0,878	-0,3
0,4	-0,673	0,971	0,4	0,970	-0,1
0,5	-0,993	1,000	0,5	1,000	0,0
0,6	-0,673	0,971	0,6	0,970	-0,1
0,7	-0,611	0,881	0,7	0,878	-0,3
0,8	-0,500	0,722	0,8	0,720	-0,3
0,9	-0,325	0,469	0,9	0,480	2,4
1,0	0,000	0,000	1,0	0,000	0,0

Чтобы убедиться в количественном соответствии формул (9.6.1) и (9.6.4), сравним значения $S_{\text{инф}}/S_{\text{инф, макс}}$ и $S/S_{\text{макс}}$, найденные по формулам (9.6.1) и (9.6.4). Они приведены в табл. 9.1. Расчет $p/p_{\text{макс}}$ проводили с привлечением выражения (9.3.5), которое в относительных величинах применительно к состоянию с $v_{0, \text{д}}/2$ получает вид

$$p/p_{\text{макс}} = (4T/T_{\text{Б}})(1 - T/T_{\text{Б}}) \quad (9.6.6)$$

и тем самым

$$\frac{S}{S_{\text{макс}}} = \frac{[(4T/T_{\text{Б}})(1 - T/T_{\text{Б}})]^{1/2} + [(4T/T_{\text{Б}})(1 - T/T_{\text{Б}})]}{2} \quad (9.6.7)$$

Если изложенное верно, то согласно (9.6.6) безразмерным макроскопическим параметром, сходным с вероятностью ω , теперь выступает отношение $T/T_{\text{Б}}$, т. е. отношение кинетической энергии вещества на линии идеального газа к его суммарной энергии.

Из табл. 9.1 видно, что совпадение результатов вполне удовлетворительное. Но этим еще раз подтверждается трудность восприятия энтропии в термодинамике, ибо она определяется не одним слагаемым, а двумя.

С позиций теории информации термодинамическая энтропия есть мера недостатка сведений о макросистеме. Теперь ясно, что этот недостаток на линии идеального газа обусловлен неучетом спиновой энергии. Она однозначно связана с тепловой энергией и, следовательно, если ее учесть феноменологически строго, то на ее основе можно воспроизвести все соотношения термодинамики равновесных процессов. Думается, что именно

этим объясняется успех информационного подхода Джейиса к построению феноменологической термодинамики, развитый затем Трайбусом [38].

9.7. СПИНОВАЯ МАКРОСИСТЕМА ПРИ ЛЮБЫХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ

С учетом спиновой энергии (9.4.2) внутренняя энергия атомной макросистемы получает выражение

$$U^{(4)} = [^3/2pV + 3pV(1 - 1/z^{1/3}) + ^3/2zRmT_B(\rho/\rho_{0,\lambda}) + 2RmT(1 - z^{1/3})], \quad (9.7.1)$$

а термомеханическое тождество приобретает форму:

$$\begin{aligned} dU^{(4)} = & d(^3/2pV) + \theta d(K_{от}V) - d(3pV/z^{1/3}) + \\ & + d[^3/2zRmT_B(\rho/\rho_{0,\lambda}) + 2RmT(1 - z^{1/3})] - 3pdV. \end{aligned} \quad (9.7.2)$$

Из сопоставления с термодинамическим тождеством (4.1.1), находим:

$$\begin{aligned} dS^{(4)} = & (1/T) \{d(^3/2pV) + \theta d(K_{от}V) - d(3pV/z^{1/3}) + \\ & + d[^3/2zRmT_B(\rho/\rho_{0,\lambda}) + 2RmT(1 - z^{1/3})] - 2pdV\} \end{aligned} \quad (9.7.3)$$

или

$$dS^{(4)} = dS^{(3)} + (1/T)d \{[^3/2zRmT_B(\rho/\rho_{0,\lambda}) + 2RmT(1 - z^{1/3})\}. \quad (9.7.4)$$

Второе слагаемое в (9.7.4) представляет собой изменение спиновой неэнтропии при любых параметрах состояния:

$$dS_{сн} = (1/T)d \{[^3/2zRmT_B(\rho/\rho_{0,\lambda}) + 2RmT(1 - z^{1/3})\}. \quad (9.7.5)$$

Как видим, оно достаточно сложно и неоднозначно, а поэтому величину $S_{сн}$ априори нельзя назвать неэнтропией.

ГЛАВА 10

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ УПРУГИХ ВОЛН

10.1 КОЛЕБАНИЯ АТОМОВ И ТЕПЛОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Поскольку спиновая энергия атомов не вносит вклад в теплоемкость вещества, ее учет не приводит к снятию того несоответствия при $T \rightarrow 0$ величин $\lim c_p^{(3)}$ и $\lim c_p^{(3)}$ с третьим началом термодинамики, которое было отмечено в разд. 8.7. Напомним, что при $T \rightarrow 0$ $\lim c_p^{(3)}$ и $\lim c_p^{(3)}$ оказались стремящимися к значению $-R$, в то время как в термодинамике

$\lim c_p$ и $\lim c_v$ стремятся к нулю. Указанное несоответствие снимается, если в дополнение к рассмотренным принять во внимание еще и колебательную энергию упругой среды.

Необходимость учета колебательной энергии обусловлена следующим. Так как анализируемая макросистема пространственно ограничена, а потенциальная репульсивно-аттрактивная энергия в ней в общем случае не равна нулю, то в соответствии с представлениями классической механики в системе должны происходить собственные механические колебания, энергию которых и следует учесть. На взаимосвязь между поступательным и колебательным движениями частиц в теле указывал еще Томсон. Он считал, что кинетическая энергия поступательного движения корпускул при столкновениях уменьшается и часть ее переходит в энергию колебаний. Она, в свою очередь, может вновь перейти в энергию поступательного движения, что и должно обеспечить прежний уровень тяготения.

Правильность учета вклада колебательной энергии атомов в тепловые величины проверяется чаще всего через корректность аналитического описания температурного изменения изохорной теплоемкости твердых тел, поскольку считается, что для нее колебательная составляющая внутренней энергии является определяющей.

Классическая теория теплоемкости атомных твердых тел исходит при этом из положения, что теореме Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы движения молекул в газе можно применить также и к кристаллическим твердым телам, состоящим из одинаковых атомов. Результат классической теории хорошо известен; она приводит к постоянному значению $c_p = 3R$, что находится в полном соответствии с эмпирическим законом Дюлонга и Пти для высоких температур и в явном противоречии с опытными данными при низких температурах, где изохорная теплоемкость непрерывно уменьшается вплоть до нуля при $T = 0$.

Несовершенство классической теории теплоемкости твердых тел объясняют двумя причинами: принятием равномерности распределения энергии по степеням свободы и допущением независимости колебаний атомов друг от друга. Иными словами, ее недостатки видят в том, что в ней не учитывается строение тела, в силу чего теорию с одинаковым правом можно применять как к кристаллическим телам с упорядоченным и почти неподвижным размещением центров колебаний атомов, так и к жидкостям, в которых эти центры размещены беспорядочно и постоянно перемещаются.

Совершенствование классической теории теплоемкости твердых тел пошло по пути введения в нее квантовых представле-

ний. Цель привлечения последних — описать характер уменьшения изохорной теплоемкости по мере снижения температуры.

Руководствуясь этой целью Эйнштейн отошел от принципа равномерного распределения энергии по степеням свободы движения и высказал предположение, что при низких температурах распределение колебательной энергии по осцилляторам может быть неравномерным. С позиций квантовых представлений это может быть объяснено тем, что при понижении температуры колебательная энергия настолько уменьшается, что ее становится недостаточно для того, чтобы на каждый осциллятор приходилось хотя бы по 1 кванту. Для аналитического отображения этого обстоятельства, Эйнштейн заменил равномерное распределение энергии распределением Планка. В результате оказалось: квантовая поправка существенна лишь ниже определенной характеристической температуры, что качественно совпадает с экспериментом.

Связь между колебательной энергией и тепловыми свойствами в модели Эйнштейна усматривают в следующем. Колебания каждого атома происходят внутри занимаемой им ячейки и они не зависят от положений атомов в соседних ячейках, поскольку корреляции между ними не учитываются. Отсутствие когерентности в перемещениях атомов приводит к кинетической энергии их хаотического движения, что является характерным признаком тепловой энергии. А температурное изменение последней и позволяет определить теплоемкость твердого тела.

Теория Эйнштейна не считается физически совершенной хотя бы потому, что она никак не объясняет такое кооперативное явление, как звук. Действительно, звуковая волна представляет собой коррелированные колебания большого числа атомов вблизи своих равновесных положений, в то время как в модели Эйнштейна каждый атом принимается колеблющимся автономно. В ней не указывается также, какой конкретно атом решетки обладает квантом колебательного движения, т. е. пребывает в возбужденном состоянии, а какой находится в основном. Наоборот, считается, что кванты колебаний не удерживаются каждый в своем атоме; они как бы распределены по всем атомам твердого тела в виде коллективной формы энергии, так как переходят из одной ячейки в другую со скоростью, близкой к скорости звука, т. е. с той скоростью, с которой обычно происходит движение атомов в твердом теле. Отсюда следует, что в теории Эйнштейна колебания каждого осциллятора, расположенного в ячейке, надо описывать не как стоячую, а как бегущую волну, распространяющуюся со скоростью звука.

Физически более совершенной и количественно более точной считается модель Дебая. В ней квантуется уже не движение

каждого отдельного атома, а упругая волна, распространяющаяся по всему телу и представляющая собой коррелированное колебательное движение большой группы его атомов. В такой схеме каждый атом движется благодаря совместному воздействию всех упругих волн. Тем самым, вместо сложной картины локального движения отдельных атомов рассматривается более простая схема — совокупность волн. Для определения теплоемкости тела достаточно знать спектр упругих колебаний в нем. В модели Дебая он считается непрерывным и ограниченным со стороны высоких частот.

Одним из преимуществ модели Дебая является то, что она предсказывает: при малой колебательной энергии наибольшим статистическим весом обладают волны с низшими частотами или, что то же самое, с большой длиной волны. Низкочастотные волны способны распределять энергию по значительному объему, в то время как в модели Эйнштейна энергия сконцентрирована в малом объеме — элементарной ячейке кристалла. Отмеченную особенность модели Дебая рассматривают как следствие общих принципов квантовой механики. Согласно последней, при низких температурах беспорядок в твердом теле связывают с группой волн различных частот, содержащейся в пустом термостате тех же размеров, что и само тело. Другими словами, беспорядок отождествляется с волнами движения материи, которое исчезает при приближении к абсолютному нулю температуры, поскольку с классической точки зрения при нем всякое движение отсутствует. Поэтому в модели Дебая одиночная упругая волна отвечает случаю когерентной динамики, а группа волн, распространяющихся в различных направлениях с произвольными фазами и длинами волн, соответствует распространению беспорядка по всему твердому телу. Волны в модели Дебая по своим частотам отвечают спектру собственных колебаний сплошной среды и поэтому являются стоячими волнами. Напомним, что стоячую волну можно представить в виде двух движущихся навстречу другу другу бегущих волн с одинаковыми частотами.

10.2. ЭНЕРГИЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УПРУГИХ ВОЛН

Имея в виду сказанное, перейдем к рассмотрению той составляющей внутренней энергии вещества, которая связана с репульсивно-аттрактивными продольными колебаниями его атомов в потенциальном поле, обусловленном их силовым взаимодействием. Известно [65], что объемная плотность $U_{||,n}/V$ потенциальной энергии в продольной гармонической волне

$$U_{||,n}/V = \rho v_{||}^2/2, \quad (10.2.1)$$

в каждый момент времени равна объемной плотности кинетической энергии $U_{\parallel,к}/V$ в ней:

$$U_{\parallel,к}/V = \rho v_{\parallel}^2/2, \quad (10.2.2)$$

где v_{\parallel} — скорость распространения упругой продольной волны. Тем самым, полная энергия продольной гармонической волны в единице объема равна [66]:

$$U_{\parallel}/V = U_{\parallel,п}/V + U_{\parallel,к}/V = \rho v^2. \quad (10.2.3)$$

Теперь требуется правильно выбрать нуль отсчета той доли U_{\parallel}/V (10.1.3), которая входит составляющей во внутреннюю энергию вещества. Будем исходить при его выборе из следующих соображений. Так как внутренняя энергия идеального газа определяется только кинетической энергией поступательного движения его материальных точек, то, следовательно, колебательная энергия в состояниях на линии идеального газа равна нулю. Значит, и во внутреннюю энергию во всех других состояниях должна входить такая доля колебательной энергии (10.2.3), которая в состояниях на линии идеального газа переходит в нулевое значение.

Но на линии идеального газа потенциальная репульсивно-аттрактивная энергия вещества равна нулю, что видно, например, из (4.2.3) для $U_{\lambda}^{(3)}$. Поэтому упругие свойства в нем, обусловленные отличием репульсивно-аттрактивной энергии от нуля, проявляются только в результате отклонения плотности в упругой волне от плотности ρ_{λ} в невозмущенном идеальном газе. Значит, по отношению к первоначально невозмущенному веществу на линии идеального газа

$$\omega_{\parallel} = v_{\parallel}^2 - \rho v_{\lambda}^2, \quad (10.2.4)$$

или, что то же самое,

$$\omega_{\parallel} = v_{\parallel}^2 - RT. \quad (10.2.5)$$

Если колебания плотности сплошной среды в продольных волнах происходят очень медленно (с малыми частотами), то температуры ее соседних участков, попеременно растянутых и сжатых, выравниваются и деформации растяжения и сжатия в волне происходят практически при постоянной температуре. Если же колебания плотности происходят очень быстро (с высокими частотами), то среда становится неизотермической, так как температуры ее соседних сжатых и разреженных участков за период волны не успевают выравниваться. Поскольку нами рассматривается только однородная, в частности изотермическая среда, то проводимый анализ, строго говоря, применим лишь для волн малой частоты.

Для однородной изотермической сплошной среды

$$v_{\parallel}^2 = (\partial p / \partial \rho)_T \quad (10.2.6)$$

и поэтому для удельной колебательной энергии u_{\parallel} имеем:

$$u_{\parallel} = -v^2 (\partial p / \partial v)_T \quad (10.2.7)$$

Воспользовавшись далее соотношением (10.2.5), находим:

$$\omega_{\parallel, T} = [-v^2 (\partial p / \partial v)_T - RT]. \quad (10.2.8)$$

Заметим, что продольные колебания атомов обязательно приводят к возникновению неоднородностей в среде, если ее рассматривать как сплошную. А поскольку проводимый анализ относится к однородной сплошной среде, во всех точках которой согласно (2.2.1) температура должна быть одна и та же, то механическая колебательная составляющая (10.2.8) в выражение для внутренней энергии должна входить со знаком минус. С учетом сказанного выражение (5.2.3) при введении в него (10.2.3) становится следующим:

$$u^{(5)*} = 3/2 p v + 3 p v (1 - 1/z^{1/3}) + 3/2 z R T_B (\rho / \rho_{0, \lambda}) + 2 R T (1 - z^{1/3}) - [-v^2 (\partial p / \partial v)_T - RT]. \quad (10.2.9)$$

Для энтальпии $i^{(5)*}$ из (5.5.4) соответственно получаем:

$$i^{(5)*} = 5/2 p v + 3 p v (1 - 1/z^{1/3}) + 3/2 z R T_B (\rho / \rho_{0, \lambda}) + 2 R T (1 - z^{1/3}) - [-v^2 (\partial p / \partial v)_T - RT]. \quad (10.2.10)$$

Пока учтена энергия лишь продольных упругих волн. Согласно классической механике, их наличие в сплошной среде ограниченных размеров неизбежно ведет к появлению в ней и поперечных упругих волн. Известно также, что скорости распространения упругих продольных \vec{v}_{\parallel} и поперечных \vec{v}_{\perp} волн неодинаковы, а в случае малых возмущений они распространяются как бы не зависимо друг от друга. Это означает, что их энергию также можно подразделить на две части, одна из которых будет соотнесена с продольными волнами, а другая — с поперечными. Если сплошная среда при этом принимается как остающаяся однородной и изотропной, то энергия $w_{\perp, T}$ поперечных упругих волн должна быть в два раза больше энергии $w_{\parallel, T}$ (10.2.8) продольных упругих волн:

$$w_{\perp, T} = 2 w_{\parallel, T} \quad (10.2.11)$$

или

$$w_{\perp, T} = 2 [-v^2 (\partial p / \partial v)_T - RT]. \quad (10.2.12)$$

Суммируя энергии продольных и поперечных упругих волн:

$$w_T = w_{\parallel T} + w_{\perp T}, \quad (10.2.13)$$

приходим к соотношению

$$w_T = 3 [-v^2 (\partial p / \partial v)_T - RT]. \quad (10.2.14)$$

Дополнив $u^{(5)*}$ и $i^{(5)*}$ колебательной энергией поперечных волн, получаем:

$$u^{(5)} = 3/2 pv + 3pv (1 - 1/z^{1/3}) + 3/2 z RT_B (\rho / \rho_{0,\lambda}) + 2RT (1 - z^{1/3}) - 3 [-v^2 (\partial p / \partial v)_T - RT], \quad (10.2.15)$$

$$i^{(5)} = 5/2 pv + 3pv (1 - 1/z^{1/3}) + 3/2 z RT_B (\rho / \rho_{0,\lambda}) + 2RT (1 - z^{1/3}) - 3 [-v^2 (\partial p / \partial v)_T - RT]. \quad (10.2.16)$$

10.3. УРАВНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ АТОМНОГО ВЕЩЕСТВА

Колебательная энергия поперечных упругих волн завершает собой перечень отдельных видов энергии (в объеме макросистемы), которые должны учитываться при анализе энергетического состояния атомного вещества. Суммируя их и помня, что совокупность всех видов энергии в любом состоянии изолированной макросистемы равна ее кинетической энергии в аттракторе, т. е. в точке Бойля, приходим к равенству

$$3/2 pv + 3pv (1 - 1/z^{1/3}) + 3/2 z RT_B (\rho / \rho_{0,\lambda}) + 2RT (1 - z^{1/3}) - 3 [-v^2 (\partial p / \partial v)_T - RT] = 3/2 RT_B, \quad (10.3.1)$$

которое по своей сути представляет закон сохранения и взаимного превращения различных видов механической энергии в однородной атомной сплошной среде. Термодинамическая строгость уравнения (10.3.1) подтверждается еще и тем, что согласно ему в критической точке частные производные $(\partial p / \partial v)_T$ и $(\partial^2 p / \partial v^2)_T$ равны нулю.

Для доказательства последнего запишем (10.3.1) в виде

$$3v^2 (\partial p / \partial v)_T - 3/2 RT_B - 3/2 pv - 3pv (1 - 1/z^{1/3}) - 3RT - 3/2 z RT_B (\rho / \rho_{0,\lambda}) - 2RT (1 - z^{1/3}) = 0. \quad (10.3.2)$$

Выразим все составляющие правой части (10.3.2) через критическую температуру. С учетом (8.5.11)

$$\frac{3}{2} RT_B = \frac{3}{2} \frac{8}{3} RT_{кр} = 4RT_{кр}. \quad (10.3.3)$$

Согласно (8.3.3) имеем

$$-\frac{3}{2} \rho_{кр} v_{кр} - \frac{3}{2} \frac{8}{27} RT_{кр} - \frac{4}{9} RT_{кр}, \quad (10.3.4)$$

$$-3\rho_{кр} v_{кр} \left(1 - \frac{1}{z_{кр}^{1/3}}\right) - 3 \frac{8}{27} \frac{1}{2} RT_{кр} - \frac{4}{9} RT_{кр}. \quad (10.3.5)$$

Равенство нулю суммы правых частей отвечает принятому ранее условию (8.3.1)

С учетом (8.3.3), (8.5.11) и (9.3.6), находим

$$-\frac{3}{2} z_{кр} RT_{Б} \frac{\rho_{кр}}{\rho_{0,л}} - \frac{3}{8} \frac{8}{27} \frac{8}{3} \frac{9}{4 \cdot 8} RT_{кр} - \frac{1}{3} RT_{кр}. \quad (10.3.6)$$

$$-2RT_{кр} (1 - z_{кр}^{1/3}) - 2 \frac{1}{3} RT_{кр} - \frac{2}{3} RT_{кр}. \quad (10.3.7)$$

Подставив в (10.3.2) выражения (10.3.3) – (10.3.7), а также имея в виду наличие в (10.3.2) члена $-3RT$, получаем:

$$3v_{кр}^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_{кр}} - \left(4 - \frac{4}{9} + \frac{4}{9} - 3 - \frac{1}{3} - \frac{2}{3} \right) RT_{кр} = 0. \quad (10.3.8)$$

Поскольку $v_{кр} \neq 0$ обнаруживаем, что $(\partial p / \partial v)_{T_{кр}} = 0$, что и требовалось доказать.

Определим из (10.3.1) вторую частную производную $(\partial^2 p / \partial v^2)_T$, которая в критической точке также имеет нулевое значение. Согласно (10.3.2) имеем

$$6v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T + 3v^2 \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T - \left\{ \frac{\partial}{\partial v} \left[-\frac{3}{2} pv - 3pv + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3pv}{z^{1/3}} - \frac{3}{2} zRT_{Б} \frac{\rho}{\rho_{0,л}} - 2RT(1 - z^{1/3}) \right] \right\}_T. \quad (10.3.9)$$

Два члена уравнения (10.3.2), а именно $3/2 RT_{Б}$ и $3RT$ в (10.3.9) не включены, так как они не зависят от объема и поэтому не вносят вклад в правую часть (10.3.9).

Дифференцирование (10.3.9), как и ранее, проведем почленно:

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(-\frac{3}{2} pv \right) \right]_T - \frac{3}{2} p - \frac{3}{2} v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T. \quad (10.3.10)$$

Поскольку уже доказано, что частная производная в (10.3.10) в критической точке равна нулю, то

$$[(\partial / \partial v) (-3pv/2)]_{T_{кр}} = -3\rho_{кр}/2. \quad (10.3.11)$$

Аналогично

$$[(\partial/\partial v)(-3pv)]_T = -3p - 3v(\partial p/\partial v)_T \quad (10.3.12)$$

а в критическом состоянии

$$[(\partial/\partial v)(-3pv)]_{T_{кр}} = -3p_{кр} \quad (10.3.13)$$

Далее

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{3pv}{z^{1/3}} \right) \right]_T = 3R^{1/3}T^{1/3} \left[\frac{\partial}{\partial v} (\rho^{2/3}v^{2/3}) \right]_T = \\ & = 3R^{1/3}T^{1/3} \left[\frac{2}{3} \frac{v^{2/3}}{\rho^{1/3}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial v} \right)_T + \frac{2}{3} \frac{\rho^{2/3}}{v^{1/3}} \right] \end{aligned} \quad (10.3.14)$$

и

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{3pv}{z^{1/3}} \right) \right]_{T_{кр}} = \frac{3R^{1/3}T_{кр}^{1/3} \cdot 2\rho_{кр}^{2/3}}{3v_{кр}^{1/3}} = \frac{3 \cdot 2 \cdot 3}{3 \cdot 2} p_{кр} = 3p_{кр} \quad (10.3.15)$$

Перейдем к спиновой энергии:

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(-\frac{3}{2} zRT_B \frac{\rho}{\rho_{0,л}} \right) \right]_T = -\frac{3}{2} \frac{T_B}{T\rho_{0,л}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial v} \right)_T, \quad (10.3.16)$$

а поэтому

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(-\frac{3}{2} zRT_B \frac{\rho}{\rho_{0,л}} \right) \right]_{T_{кр}} = 0. \quad (10.3.17)$$

И наконец,

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\partial}{\partial v} \left[-2RT(1 - z^{1/3}) \right] \right\}_T = \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{2RT}{z^{1/3}} \right) \right]_T = \\ & = 2R^{2/3}T^{2/3} \left[\frac{\rho^{1/3}}{3v^{2/3}} + \frac{v^{1/3}}{3\rho^{2/3}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial v} \right)_T \right]. \end{aligned} \quad (10.3.18)$$

В критической точке

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\partial}{\partial v} \left[-2RT \left(1 - \frac{1}{z^{1/3}} \right) \right] \right\}_{T_{кр}} = \frac{2R^{2/3}T_{кр}^{2/3}\rho_{кр}^{1/3}}{3v_{кр}^{2/3}} = \\ & = \frac{2}{3} \frac{9}{4} p_{кр} = \frac{3}{2} p_{кр}. \end{aligned} \quad (10.3.19)$$

Подставив (10.3.11) – (10.3.19) в (10.3.9), находим

$$3v^2 \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_{кр}} = \left(-\frac{3}{2} - 3 + 3 + \frac{3}{2} \right) p_{кр} = 0. \quad (10.3.20)$$

Как видно, и в отношении второй частной производной в критической точке уравнение (10.3.1) является корректным.

Анализ структуры уравнения (10.3.1) приводит к ряду выводов. Во-первых, атомная система может находиться в равновесном состоянии лишь в том случае, если ее механическая энергия равна $3/2 RmT_B$; при любом отклонении ее суммарной энергии от указанного значения она не может иметь равновесного состояния. Для того чтобы прийти в равновесное состояние, такая система сначала должна либо избавиться от излишней энергии, либо, наоборот, приобрести ее в случае недостаточности. Во-вторых, траекторию эволюции макросистемы к состоянию устойчивого равновесия, т. е. к точке Бойля, можно указать только в том случае, если она имеет энергию $3/2 RmT_B$, ибо только при этом она будет проходить последовательность равновесных состояний, в которых наряду с соблюдением закона сохранения энергии будут выполняться и законы сохранения импульса и момента импульса.

10.4. СООТВЕТСТВИЕ ЗАКОНУ ДЮЛОНГА И ПТИ

Проведем дополнительную количественную проверку правильности введения колебательной энергии упругих волн в равенство (10.3.1) путем сопоставления его с законом Дюлонга и Пти. Согласно последнему, для идеального кристалла (ик) при высоких температурах теплоемкость c_p равна $3R$. Напомним, что идеальным называется такой кристалл, в котором заняты все узлы решетки, а все междоузлия свободны и единственным видом теплового движения являются колебания или вращения частиц в узлах решетки. В отсутствие вращения частиц за энергию $U_{ик}$ идеального кристалла принимают сумму потенциальной энергии взаимодействия частиц, расположенных в узлах решетки, и энергию их колебаний:

$$U_{ик} = U_n + W_T. \quad (10.4.1)$$

При этом считается, что $U_n \gg W_T$. Изложенные представления соответствуют модели Эйнштейна, в которой продольные и поперечные колебания в идеальном кристалле вносят одинаковый вклад в тепловые явления.

Покажем, что уравнение энергетического состояния атомного вещества отвечает требованию закона Дюлонга и Пти. Для этого прежде всего учтем, что собственное вращение атомов не имеет теплового характера, а поэтому изыдем из (10.2.15) спиновую энергию. Оставшуюся часть запишем в виде

$$u_{ик} = u^{(5)} - u_{сп} = 3/2 pv + 3pv (1 - 1/z^{1/3}) - 3 [-v^2 (\delta p / \delta v)_T - RT]. \quad (10.4.2)$$

Переход от $u_{ик}$ к теплоемкости $c_{v,ик}$ идеального кристалла можно совершить, если для него будет найдено значение коэффициента сжимаемости z . Для этого воспользуемся определением идеального кристалла: тепловая энергия движения атомов в нем должна быть равна потенциальной энергии их взаимодействия на расстоянии. Следовательно, применительно к $u_{ик}$ должно выполняться равенство:

$$3pv/2 - 3pv/z^{1/3} = 0. \quad (10.4.3)$$

Из него находим, что

$$z_{ик} = 8. \quad (10.4.4)$$

Поскольку спиновая энергия в (10.4.3) не фигурирует, термическое уравнение состояния идеального кристалла можно записать в той же форме, что и для идеального газа. Тогда оно получает вид

$$pv_{ик} = 8RT. \quad (10.4.5)$$

Подставив (10.4.5) в (10.4.2), обнаруживаем, что

$$u_{ик} = 24RT - 21RT - 3RT \quad (10.4.6)$$

и

$$c_{v,ик} = 3R. \quad (10.4.7)$$

Полученный результат (10.4.7) находится в полном соответствии с законом Дюлонга и Пти.

10.5. СООТВЕТСТВИЕ ТРЕТЬЕМУ НАЧАЛУ ТЕРМОДИНАМИКИ

Ранее было показано, что за счет спинового вращения атомов на линии идеального газа по мере снижения температуры макросистема самоорганизуется. Вращение атомов тесно связано с их колебаниями, поэтому колебания также приводят к упорядочению макросистемы. В частности, упорядочение сводится к тому, что при уменьшении температуры поперечные упругие волны вносят все меньший вклад в тепловые процессы и при $T \rightarrow 0$ их влияние полностью вырождается. Вблизи абсолютного нуля температуры изохорная теплоемкость атомного вещества определяется следующим выражением для его внутренней энергии:

$$u^{(5)'} = 3/2pv + 3pv(1 - 1/z^{1/3}) - [-v^2(\partial p/\partial v)_T - RT]. \quad (10.5.1)$$

Для энтальпии $i^{(5)'}$ из (5.5.4) соответственно получаем:

$$i^{(5)'} = 5/2pv + 3pv(1 - 1/z^{1/3}) - [-v^2(\partial p/\partial v)_T - RT]. \quad (10.5.2)$$

Воспользовавшись (10.5.1) и (10.5.2), перейдем к удельным теплоемкостям $c_v^{(5)}$ и $c_p^{(5)}$, определив их по аналогии с c_v (3.3.12) и c_p (5.10.7) как

$$c_v^{(5)} = \left[\partial u^{(5)} / \partial T \right]_v \quad (10.5.3) \quad c_p^{(5)} = \left[\partial i^{(5)} / \partial T \right]_p \quad (10.5.4)$$

Тогда

$$c_v^{(5)} = [9v/2 - 2v/z^{1/3}] (\partial p / \partial T)_v - z^{2/3} R - \left\{ (\partial / \partial T) [-v^2 (\partial p / \partial v)_T] \right\}_v + R \quad (10.5.5)$$

и

$$c_p^{(5)} = (11p/2 - 2p/z^{1/3}) (\partial v / \partial T)_p - z^{2/3} R - \left\{ (\partial / \partial T) [-v^2 (\partial p / \partial v)_T] \right\}_p + R. \quad (10.5.6)$$

Согласно (10.5.1) и (10.5.2), на линии идеального газа $c_{v,л}^{(5)}$ и $c_{p,л}^{(5)}$, подобно $c_{v,л}^{(4)}$ и $c_{p,л}^{(4)}$, равны соответственно $3/2 R$ и $5/2 R$, т. е. их численные значения совпадают с таковыми в молекулярно-кинетической теории для $c_{v,ид}$ и $c_{p,ид}$.

А теперь убедимся, что, в отличие от $c_{v,л}^{(4)}$ и $c_{p,л}^{(4)}$, величины $c_v^{(5)}$ и $c_p^{(5)}$ удовлетворяют и третьему началу термодинамики. Для этого представим (10.5.5) и (10.5.6) в виде

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_v^{(5)} = \lim_{T \rightarrow 0} (9v/2 - 2v/z^{1/3}) \lim_{T \rightarrow 0} (\partial p / \partial T)_v - R \lim_{T \rightarrow 0} z^{2/3} - \lim_{T \rightarrow 0} \left\{ (\partial / \partial T) [-v^2 (\partial p / \partial v)_T] \right\}_v + R, \quad (10.5.7)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_p^{(5)} = \lim_{T \rightarrow 0} (11p/2 - 2p/z^{1/3}) \lim_{T \rightarrow 0} (\partial v / \partial T)_p - R \lim_{T \rightarrow 0} z^{2/3} - \lim_{T \rightarrow 0} \left\{ (\partial / \partial T) [-v^2 (\partial p / \partial v)_T] \right\}_p + R. \quad (10.5.8)$$

По теореме Нернста при $T \rightarrow 0$ частные производные $(\partial p / \partial T)_v$ и $(\partial v / \partial T)_p$ стремятся к нулевым значениям, а величина z , как уже неоднократно отмечалось ранее, для равновесного состояния становится равной единице. С учетом этих обстоятельств предельные значения $c_v^{(5)}$ и $c_p^{(5)}$ принимают нулевые значения, что и соответствует третьему началу термодинамики.

Как видим, учет продольной колебательной составляющей внутренней энергии вещества придал соотношениям для теплоемкостей $c_v^{(5)}$ и $c_p^{(5)}$ полное количественное соответствие с постулатом Планка и в то же время не привел к нарушению других известных положений молекулярной физики и термодинамики. Это подтверждает, что низкочастотная колебательная составляющая внутренней энергии атомного вещества введена феноменологически верно, т. е. является ее неотъемлемой частью.

Итак, выполнение требований третьего начала термодинамики в отношении нулевых значений $\lim c_p^{(s)}$ и $\lim c_p^{(s)}$ при $T \rightarrow 0$ зависит от того, учтена или не учтена энергия продольных упругих волн. Следовательно, она оказывает влияние и на количественное значение энтропии S при абсолютном нуле температуры. Рассмотрим этот вопрос, несколько подробнее.

Согласно тепловой теореме Нернста, при приближении к абсолютному нулю температуры энтропия S стремится к определенному конечному пределу S_0 [66]. Такое утверждение дает основание считать, что и при $T=0$ энтропия S_0 остается не равной нулю ($S_0 \neq 0$). При этом Нернст имел в виду именно ту энтропию, дифференциал которой определяется равенством Клаузиуса (1.3.1) и из которого следует, что

$$s - s_0 = \int_0^T dQ/T. \quad (10.6.1)$$

Трудность прямого интегрирования правой части (10.6.1), т. е. прямого определения S_0 по нему, состоит в том, что температура входит в знаменатель подынтегрального выражения и поэтому не очевидно — сходится или не сходится этот интеграл при $T \rightarrow 0$. Сходимость в свою очередь зависит от характера изменения dQ вблизи абсолютного нуля температуры. Первая часть теоремы Нернста как раз и констатирует, что интеграл (10.6.1) сходится.

Вторая ее часть утверждает, что все процессы при абсолютном нуле температуры, переводящие макросистему из одного равновесного состояния в другое, происходят без изменения энтропии. Из этого утверждения следует, что предел, к которому стремится интеграл (10.6.1) при $T \rightarrow 0$ не зависит от того, в каком агрегатном состоянии оказывается вещество.

Теорема Нернста не следует логически из других законов термодинамики и именно поэтому ее часто называют третьим началом термодинамики. Однако феноменологически строгое численное значение константы S_0 и ее физический смысл до сих пор не определены.

Чтобы эту неопределенность в какой-то мере снять и внести соответствующие упрощения в термодинамические расчеты, Планк сформулировал постулат, в котором предложил считать величину S_0 равной нулю. Предложенное им значение S_0 также не следует из каких-либо физических предпосылок и может рассматриваться лишь как добровольное соглашение. Более того, количественно постулат Планка противоречит и формуле Больцмана, в соот-

ветствии с которой энтропия S_0 имеет не нулевое, а конечное численное значение.

В самом деле, выражение (4.8.3), как о том уже говорилось выше, записано не Больцманом, а Планком в сочетании с его постулатом об $S_0 = 0$. Сам же Больцман, записав уравнение для энтропии в виде (9.6.2), константу в нем сохранил. Тем самым, формула Больцмана находится в соответствии именно с теоремой Нернста, а вовсе не с постулатом Планка.

Излагаемый модельно-феноменологический подход вносит определенную ясность относительно S_0 и в принципе снимает противоречие между теоремой Нернста и постулатом Планка. Это происходит по двум причинам: во-первых, потому что используемый метод подразделяет энтропию на составляющие, и, во-вторых, оказывается, что конечный вывод о численном значении S_0 зависит от того, о каких конкретных совокупностях составляющих энтропии S идет речь в теореме Нернста и в постулате Планка. Покажем, что эти совокупности различны.

Напомним, что по Клаузиусу энтропия имеет узкий «теплоемкостный» смысл. Именно в этом узком смысле она определяется и в формуле Больцмана (9.6.2). Но тогда в соответствии с (10.5.7) и (10.5.8), т.е. при учете тех же видов движения атомов, которые приняты во внимание и при выводе (9.6.2), для одного моля атомного вещества она равна $-R_\mu$:

$$S_{0,\mu}^{(3)} = -R_\mu. \quad (10.6.2)$$

Как видим, она действительно универсальная константа. Неожиданным может показаться ее отрицательное значение. Однако это именно так, что было установлено еще Зоммерфельдом [67].

Согласно (10.6.2), Планк, вводя свой постулат о нулевом значении $S_{0,\mu}$, по сути дела сдвинул начало отсчета энтропии S на величину R_μ . Остается только понять, имеет ли такой сдвиг какой-нибудь физический смысл или он является сугубо произвольным. Из приведенного выше анализа обнаруживается, что за этим сдвигом кроется вполне конкретный физический смысл и он взаимосвязан с необходимостью учета в значении S ее колебательной составляющей, обусловленной продольными упругими волнами. Другими словами, если иметь в виду, что при выводе формулы (9.6.2) Больцман учитывал только регулярное движение атомов, но не колебательное, то прав Нернст, утверждая, что энтропия $S_0 \neq 0$. Если же принять во внимание, что в макросистеме существуют еще и продольные упругие волны, энергия которых также должна быть учтена, то тогда прав Планк, постулируя $S_0 = 0$. Освобождаясь от константы в формуле Нернста, Планк как бы невольно включил в число состав-

ляющих внутренней энергии вещества еще и энергию продольных упругих волн, наличие которой в формулах Нернста и Больцмана отображается лишь через присутствие в них аддитивной постоянной S_0 , отнесенной к состоянию при абсолютном нуле температуры. Как видим, в изложенной интерпретации противоречие в оценке S_0 по Нернсту и Планку снимается. А поскольку метод феноменологической термомеханики учитывает колебательную энергию, в том числе и продольных упругих волн, то в нем отсчет энтропии должен производиться только по Планку.

Однако процедура смещения начала отсчета S влечет за собой и другие аспекты, которые также требуют разъяснения. Например, допустимо ли сумму $S + R$ называть энтропией; ведь это какая-то другая величина, имеющая, возможно, иной физический смысл. В самом деле, поскольку в термодинамические соотношения энтропия входит как в форме дифференциальной (dS), так и интегральной (S) величины, то начало ее отсчета не может выбираться произвольно. Для нее, как и для любой другой физической величины, он однозначен и не подлежит никакому смещению. Но поскольку в термодинамических расчетах ограничиваются отысканием лишь изменений величин, а не их абсолютных значений смещение нуля отсчета S никак не отражается на конечных результатах. Это и оправдывает выполненную Планком процедуру, имея в виду, что она несколько упрощает аналитический вид термодинамических соотношений.

В то же время такой способ избавления от константы в формуле (9.6.2) представляется не совсем корректным хотя бы потому, что он оставляет в ней под знаком логарифма размерную величину без указания начала ее отсчета. Тем самым, конкретизация нуля отсчета энтропии S ведет к потере начала отсчета величины $T^{3/2}v$ в (9.6.2), и наоборот. Собственно, в этом и проявляется одна из сторон энтропии как меры неопределенности описания макросистемы.

10.7. ЭНТРОПИЯ В МАКРОСИСТЕМЕ С УПРУГИМИ КОЛЕБАНИЯМИ

Так как энтропия Клаузиуса изначально включает неэнтропию, т. е. составляющие, связанные с работой, то нет никаких видимых причин, по которым в термодинамическое тождество нельзя было бы включить энергию упругих волн. В таком случае оно получает вид

$$dU^{(S)} = T dS^{(S)} - 3p dV. \quad (10.7.1)$$

Из (10.7.1) с учетом (10.2.14) имеем:

$$dU^{(5)} = d \left(\frac{3}{2} p v \right) + \theta d (K_{отв}) - d (3 p v z^{-1/3}) + d \left[\frac{3}{2} z R T_B (\rho / \rho_{0,л}) + 2 R T (1 - z^{1/3}) \right] - 3 d \left[-v^2 (\partial p / \partial v)_T - R T \right] - 3 p d v. \quad (10.7.2)$$

Сопоставив правые части (10.7.1) и (10.7.2), находим:

$$dS^{(5)} = (1/T) \{ d \left(\frac{3}{2} p v \right) + \theta d (K_{отв}) - d (3 p v z^{1/3}) + d \left[\frac{3}{2} z R T_B (\rho / \rho_{0,л}) + 2 R T (1 - z^{1/3}) \right] - 3 d \left[-v^2 (\partial p / \partial v)_T - R T \right] - 2 p d v \}. \quad (10.7.3)$$

Мы уже убедились, что теперь в объеме описываемой макросистемы учтены все возможные виды механической энергии. Значит, энергетическое описание макросистемы детерминировано, а потому величина $S^{(5)}$ для нее, казалось бы, должна быть неизменной. Однако это не так, в чем можно убедиться, если провести расчет $dS^{(5)}$ по (10.7.3) для состояний, например, на линии идеального газа. Тогда имеем:

$$\delta_{V,л} S_A^{(5)} = 0, \quad (10.7.4) \quad \delta_p S_A^{(5)} = (p/T) \delta V_A, \quad (10.7.5)$$

$$\delta_T S_A^{(5)} = (p/T) \delta V_A. \quad (10.7.6)$$

Как видим, в изобарном и изотермическом виртуальных процессах вариации энтропии не нулевые. Если же выражения (10.7.4)–(10.7.6) сопоставить с вариациями $\delta S_A^{(5)}$ (9.5.12)–(9.5.14), то в сходных виртуальных процессах они оказываются совпадающими. Тем самым, учет энергии упругих волн никак не сказывается на степени упорядоченности макросистемы на линии идеального газа. Объяснить это можно следующим. Известно, что волны любой физической природы переносят только энергию, но не вещество. В соответствии с принятым в разд. 10.2. выбором начала отсчета энергия упругих волн на линии идеального газа равна нулю и, следовательно, не может переноситься. Масса же не переносится в силу отмеченной специфики волн. В результате энтропия $S_A^{(5)}$ и оказывается той же самой, что и $S_A^{(4)}$.

Запишем (10.7.3) в виде суммы:

$$dS^{(5)} = dS^{(4)} + dS_{кол}, \quad (10.7.7)$$

где слагаемое

$$dS_{кол} = -(3/T) d \left[-v^2 (\partial p / \partial v)_T - R T \right] \quad (10.7.8)$$

представляет собой изменение колебательной энтропии.

В изотермическом процессе дифференциал

$$d_T S_{кол} = -(3/T) d \left[-v^2 (\partial p / \partial v)_T \right] \quad (10.7.9)$$

всегда отрицателен, поскольку $(\partial p / \partial v)_T < 0$. Следовательно, колебательная энтропия $S_{\text{кол}}$ может быть только положительной величиной. В этом отношении она сходна с динамической энтропией Колмогорова, называемой также К-энтропией.

ГЛАВА II

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ

11.1. БАЛАНСОВОЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ

В ходе изложения материала неоднократно подчеркивалось, что предметом проводимого анализа является финитная макросистема, т. е. ограниченная в пространстве. Но это означает, что в дополнение к объемной энергии она располагает еще и поверхностной, которую также необходимо учесть.

Наличие поверхностной энергии в молекулярной физике объясняется тем, что энергетическое состояние атомов на поверхности макросистемы и внутри ее различно. В частности, различны удельные значения таких экстенсивных величин, как объем, энтропия, энергия, теплоемкость и т. д. Неоднородность указанных свойств проявляется в очень узком слое, на толщине порядка межатомного расстояния, почему и говорят о разрыве или скачке в свойствах вещества внутри и на поверхности макросистемы.

Существуют два способа определения поверхностной энергии. Один из них, основанный на идеях Ван-дер-Ваальса, исходит из того, что поверхностный слой макросистемы имеет хотя и небольшую, но все же конечную толщину. По этой причине финитная система рассматривается как гетерогенная, состоящая из двух фаз — объемной и поверхностной. Другой способ, разработанный Гиббсом, допускает более глубокую абстракцию, в соответствии с которой слой конечной толщины сводится к геометрической поверхности. Такой подход позволяет считать финитную систему однородной, а тем самым применять к ней все соотношения термодинамики гомогенных систем. В частности, метод Гиббса не требует введения поправки к объему V финитной макросистемы из-за существования у нее поверхностного слоя. Так как в проводимом анализе феноменологическая строгость получаемых соотношений доказывается путем их сравнения с уравнениями термодинамики для гомогенных систем, воспользуемся для определения поверхностной энергии методом Гиббса,

и будем считать в дальнейшем макроскопические параметры системы теми же самыми, что и в предыдущих равенствах.

Наличие количественно некомпенсированной энергии $^{3/2}RmT_E$ в объеме финитной макросистемы свидетельствует о присутствии в ней неуравновешенных внутренних сил, что неизбежно приведет макросистему к объемной деформации. При избранных знаках энергий наличие некомпенсированной положительной энергии вызовет расширение макросистемы. Но излагаемый метод равновесных процессов исходит из положения, что каждое состояние финитной макросистемы является квазиравновесным, т. е. в ней нет некомпенсированных сил, которые могут привести к изменению ее геометрии. При отсутствии в объеме макросистемы энергий иной физической природы, кроме уже учтенных, ее квазиравновесие может быть достигнуто только за счет поверхностной энергии $U_{\text{пов}}$.

Исходя из сказанного и имея в виду правую часть равенства (10.3.1), приходим к выводу, что требование квазиравновесия финитной макросистемы приводит к следующему значению ее поверхностной энергии:

$$U_{\text{пов}} = -^{3/2}RmT_E \quad (11.1.1)$$

Из (11.1.1) обнаруживаем, что $U_{\text{пов}}$ представляет собой постоянную величину, не зависящую от состояния, в котором находится равновесная макросистема. Полученный результат становится вполне понятным, если обратиться хотя бы к характеру эволюции макросистемы на линии идеального газа. Как уже отмечалось в разд. 7.6, осредненные значения ее объема и температуры в ходе эволюции остаются постоянными. А для однородной системы постоянства двух термических параметров достаточно для того, чтобы любая ее калорическая величина также оставалась постоянной. Конечно, все это имеет силу лишь в рамках используемого здесь приближения сплошной среды.

Кроме того, известно, что при взаимодействии между частицами по закону обратных квадратов расстояния однородный сферический поверхностный слой не оказывает силового воздействия на частицы, расположенные внутри сферы. Следовательно, общая энергия финитной макросистемы может быть определена как сумма ее объемной и поверхностной энергий.

Введя (11.1.1) в (10.2.15), находим:

$$u^{(6)} = ^{3/2}pv + 3pv(1 - 1/z^{1/3}) + ^{3/2}zRT_E(\rho/\rho_{0,l}) + \\ + 2RT(1 - z^{1/3}) - 3[-v^2(\partial\rho/\partial v)_T - RT] - ^{3/2}RT_E \quad (11.1.2)$$

И поскольку согласно (10.3.1) и (11.1.1),

$$u^{(6)} = 0, \quad (11.1.3)$$

то с учетом поверхностной энергии балансовое энергетическое уравнение квазиравновесной атомной макросистемы принимает вид:

$$\begin{aligned} & \frac{3}{2}pv + 3pv(1 - 1/z^{1/3}) + \frac{3}{2}zRT_B(\rho/\rho_{0,n}) + \\ & + 2RT(1 - z^{1/3}) - 3[-v^2(\partial p/\partial v)_T - RT] - \frac{3}{2}RT_B = 0. \end{aligned} \quad (11.1.4)$$

Феноменологическая строгость равенства (11.1.4) может быть доказана тем же самым анализом, который осуществлен применительно к уравнению (10.3.1), а потому отдельного подтверждения не требует.

11.2. ЭНЕРГИЯ ФОНОННОГО ГАЗА

Наличие колебательной энергии в объеме изолированной финитной макросистемы при отсутствии ее «твердой» поверхности приводит к тому, что занимаемый макросистемой объем циклически меняется с частотой, равной частоте волн. Макросистема как бы «дышит», то уменьшая, то увеличивая свой объем по отношению к его средней величине. При требовании сохранения термического и механического равновесия макросистемы во всех состояниях этого процесса, он должен протекать при постоянных температуре и давлении. Но в проводимом анализе объем макросистемы пока считался неизменным, поскольку она принималась равновесной и изолированной, а потому не способной к спонтанной пространственной деформации. Теперь это положение должно быть уточнено: равновесная система не способна к односторонней самопроизвольной деформации объема, но она наделена неотъемлемым свойством самопроизвольно менять свой объем циклически.

С позиций классической механики наличие колебательного движения в сплошной среде объясняют, в частности, следующим. Атомы, перемещаясь по орбитам, создают временные локальные возмущения в среде за счет нарушения ее пространственной однородности, в том числе по плотности. Эти нарушения распространяются в среде, что на макроуровне проявляется в появлении бегущих упругих волн.

В квантовой механике каждую бегущую упругую волну отождествляют с квазичастицей, называемой фононом. На микроскопическом уровне фонон представляет собой волну отклонений группы атомов от положения равновесия. В твердой фазе атомы могут смещаться как вдоль, так и поперек направления распространения волны и поэтому говорят соответственно о двух видах фононов. Поскольку газ фононов — некогерентная и неупорядоченная система, то любой процесс, меняющий его плот-

ность, является тепловым. Полагают, что тепловая энергия газа фононов распространяется в окружающую среду в форме газа фотонов. В ИК-диапазоне волн имеет место и обратный процесс.

Понятие о фононах наиболее употребительно при низких температурах, когда для описания беспорядка требуется лишь их небольшое число. Наиболее нагретое место в твердом теле — это одновременно и область, где давление фононного газа максимально. Поток тепла при низкой температуре считается обусловленным лишь столкновениями фононов с поверхностью самого тела, подобно тому как поток разреженного газа через трубу ограничен лишь столкновениями молекул газа с ее стенками. Термодинамическое равновесие соответствует однородному распределению фононов.

Отличие газа фононов от газа фотонов видят в следующем. Газ фотонов всегда идеален, поскольку реально достижимая плотность электромагнитного излучения столь низка, что фотоны обычно не взаимодействуют друг с другом. Это значит, что для электромагнитных волн справедлив принцип суперпозиции, вытекающий из линейности уравнений Максвелла. Для газа фононов принцип суперпозиции соблюдается лишь тогда, когда упругие деформации смещения обладают малой энергией. Примером может служить звук, для которого характерна большая длина волны. При высоких температурах линейная зависимость смещения от силы исчезает и возникающие ангармонические члены приводят к нарушению принципа суперпозиции.

Для тепла подобная картина отсутствует, поскольку соответствующие упругие смещения обладают гораздо большей энергией. Тепло может распространяться в виде волны только в пределах нескольких элементарных ячеек кристаллической решетки, а звуковая волна распространяется по всему твердому телу. Невозможность возникновения когерентных тепловых явлений макроскопических масштабов в твердом теле полностью согласуется с феноменологическими представлениями о тепле. Исходя из сказанного, определим энергию фононов и изменение энтропии макросистемы, обусловленное наличием в ней фононного газа.

С этой целью напомним некоторые известные физические особенности фотонного газа — электромагнитного прототипа фононного газа [26]. В соответствии с законами классической электродинамики давление равновесного черного излучения $p_{\text{фот}}$, оказываемое на стенки полости, в которой оно заключено, связано с объемной плотностью его энергии

$$u_{\text{в,фот}} = U_{\text{фот}}/V. \quad (11.2.1)$$

следующим соотношением:

$$p_{\text{фт}} = u_{\nu, \text{фт}}/3, \quad (11.2.2)$$

где $U_{\text{фт}}$ — полная энергия излучения в полости V .

Согласно закону Стефана–Больцмана

$$U_{\text{фт}} = a_{\text{фт}} VT^4, \quad (11.2.3)$$

где $a_{\text{фт}}$ — постоянная величина.

Термическое уравнение состояния фотонного газа

$$p_{\text{фт}} = a_{\text{фт}} T^4/3 \quad (11.2.4)$$

указывает на то, что давление $p_{\text{фт}}$ является функцией лишь температуры и, в частности, не зависит от объема V .

Равенства (11.2.1) и (11.2.4) дают формальные основания усматривать некую внешнюю аналогию между равновесным черным излучением и газом, так как по подобию с последним излучение обладает давлением, а его энергия зависит от температуры. Исходя из этой аналогии, равновесное черное излучение в полости и принято называть «фотонным газом», который согласно квантовым предположениям состоит из совокупности квази-частиц — фотонов. Из (11.2.3) следует, что энергия фотонного газа отсчитывается от абсолютного нуля температуры, так как для любой полости с конечным значением ее объема V при $T=0$ энергия $U_{\text{фт}}=0$. Сходные признаки должны наблюдаться и у фононного газа.

Известно, что к фононному газу, как и к фотонному, применим аналитический аппарат термодинамики. Хотя столкновения в фононном газе не сохраняют ни числа фононов, ни их суммарного квазиимпульса, закон сохранения энергии при этом остается в силе. Воспользуемся одним из термодинамических соотношений, а именно, равенством

$$(du/\delta v)_T = T (\delta p/\delta T)_v - p \quad (11.2.5)$$

для вывода фононного аналога уравнения (11.2.2).

Прежде, чем это делать, отметим одно видимое отличие фононного газа от фотонного. В электродинамике показано, что фотонный газ представляет собой электромагнитную волну, которая, в свою очередь, состоит из двух полуволн — электрической и магнитной. Объемная плотность электромагнитной энергии $u_{\nu, \text{фт}}$ (11.2.1) складывается из объемных плотностей $u_{\nu, \text{э}}$ электрической и $u_{\nu, \text{м}}$ магнитной полуволн, поскольку они имеют один и тот же знак — положительный. Как уже отмечалось, фононный газ также можно представить в виде волны, но только термомеханической, состоящей, в свою очередь, из ре-

пульсивной и аттрактивной полуволн. На линии идеального газа объемные плотности энергий этих полуволн численно одинаковы и противоположны по знаку. Следовательно, суммарная плотность энергии аттрактивно-репульсивной волны в равновесной макросистеме равна нулю. На первый взгляд, это положение лишает возможности провести анализ, аналогичный таковому в электродинамике для фононного газа. Однако это не так. Ранее уже отмечалось, что энергии U_a и U_m имеют характер свободных энергий. Значит, чтобы строго выдержать аналогию с электродинамикой, здесь анализ надо проводить применительно не к аттрактивно-репульсивной волне в целом, а только к ее аттрактивной полуволне. Другими словами, при наличии аналогии в аналитическом описании фононного и фотонного газов все особенности, свойственные уравнениям для последнего, должны при этом проявиться в сходных соотношениях для аттрактивной полуволны.

Итак, будем исходить из того, что обговоренная аналогия между фотонным и фононным газами имеется, и посмотрим, подтвердится ли она анализом. Учтя сказанное выше, запишем (11.2.5) применительно лишь к аттрактивной полуволне следующим образом:

$$(\partial u_{пр,л} / \partial v_{л})_T - T (\partial p_{пр} / \partial T)_{v_{л}} - p_{пр} = 0 \quad (11.2.6)$$

где $p_{пр}$ — механическое напряжение, обусловленное аттрактивными силами и имеющее знак, противоположный давлению. Так как термическое уравнение состояния фононного газа, подобное (11.2.4), неизвестно, сразу определить частную производную в правой части (11.2.6) не представляется возможным.

Обойдем это затруднение следующим образом. Запишем сначала уравнение (11.2.6) применительно к континууму на линии идеального газа при $T=0$. В соответствии с теорией Нернста

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial p / \partial T)_{v_{кон}} = 0. \quad (11.2.7)$$

Кроме того, из (11.2.4) видно, что давление фотонного газа не зависит от объема, им занимаемого, и является функцией только температуры. Значит, от частной производной (11.2.7) можно перейти к полной

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial p_{фн} / \partial T) = 0. \quad (11.2.8)$$

При справедливости предполагаемой аналогии для аттрактивной составляющей фононного газа должно соблюдаться следующее предельное равенство:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial p_{пр} / \partial T) = 0, \quad (11.2.9)$$

или в записи, сходной с (11.2.7):

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial p_{\text{пр}} / \partial T)_{v_{\text{кон}}} = 0. \quad (11.2.10)$$

С учетом (11.2.10) из (11.2.6) находим:

$$(\partial u_{\text{пр}} / \partial v_{\text{кон}})_{T=0} = -p_{\text{пр}}. \quad (11.2.11)$$

Но энергия $u_{\text{пр}}$ при $T=0$ уже известна: с одной стороны, согласно (6.4.7) и (6.4.9), это

$$w_{\text{пр}}(T=0) = l_0 v_{\text{кон}} \mu^2 / v_{\mu, \text{кон}}^{4/3}, \quad (11.2.12)$$

а с другой — если ее по (6.1.3) представить через механическое напряжение $p_{\text{пр}}$, имеем

$$u_{\text{пр}}(T=0) = 3p_{\text{пр}} v_{\text{кон}}. \quad (11.2.13)$$

Приравняв правые части (11.2.12) и (11.2.13), получаем

$$p_{\text{пр}} = \frac{1}{3} l_0 \frac{\mu^2}{v_{\mu, \text{кон}}^{4/3}}. \quad (11.2.14)$$

В то же время из (11.2.12) видно, что

$$u_{V, \text{пр}} = l_0 \mu^2 / v_{\mu, \text{кон}}^{4/3} \quad (11.2.15)$$

и поэтому

$$p_{\text{пр}} = u_{V, \text{пр}} / 3. \quad (11.2.16)$$

Сопоставив (11.2.16) и (11.2.2), обнаруживаем, что по форме аналитического представления они идентичны. Тем самым, фоновый аналог уравнения (11.2.2) получен.

Полная энергия аттрактивной полуволены в объеме V равна

$$U_{\text{пр}} = l_0 V \mu^2 / v_{\mu, \text{кон}}^{4/3} \quad (11.2.17)$$

Естественно, что в условиях равновесия макросистемы она, как и $U_{\text{пр}}$, входящая в (11.2.1), аддитивна по отношению к V .

Для перехода от нуля температуры к ее конечным значениям воспользуемся тем же приемом, который был обоснован в разд. 6.4 и реализован при переходе от (6.3.8) к (6.4.1), а именно, заменим параметры континуума на параметры вещества на линии идеального газа. Тогда, согласно (11.2.17),

$$U_{\text{пр}, \lambda} = l_0 V \mu^2 / v_{\mu, \lambda}^{4/3} \quad (11.2.18)$$

В рамках приближения однородной среды, которая только и рассматривается в проводимом анализе,

$$U_{\text{пр}, \lambda} / V_{\lambda} = (\partial U_{\text{пр}, \lambda} / \partial V_{\lambda})_T \quad (11.2.19)$$

и поэтому

$$(\partial U_{\text{пр,л}}/\partial V_{\text{л}})_T = u_{V,\text{пр,л}} \quad (11.2.20)$$

Кроме того, из (11.2.16) следует, что

$$dp_{\text{пр,л}}/\partial T = (1/3) (du_{V,\text{пр,л}}/dT). \quad (11.2.21)$$

Подставив (11.2.16), (11.2.20) и (11.2.21) в (11.2.6), находим:

$$u_{V,\text{пр,л}} = (T/3) (du_{V,\text{пр,л}}/\partial T) - u_{V,\text{пр,л}}/3 \quad (11.2.22)$$

или

$$du_{V,\text{пр,л}}/u_{V,\text{пр,л}} = 4dT/T. \quad (11.2.23)$$

Интегрирование (11.2.23) приводит к соотношению

$$u_{V,\text{пр,л}} = l_0 \mu^2 T^4 / v_{\mu,\text{л}}^{4/3} (T - 1\text{К}). \quad (11.2.24)$$

Если обозначить

$$l_0 \mu^2 / v_{\mu,\text{л}}^{4/3} (T - 1\text{К}) = a_{\text{пр}}, \quad (11.2.25)$$

то выражение (11.2.24) принимает вид:

$$u_{V,\text{пр,л}} = a_{\text{пр}} T^4 \quad (11.2.26)$$

или применительно к объему $V_{\text{л}}$:

$$u_{\text{пр,л}} = a_{\text{пр}} V_{\text{л}} T^4. \quad (11.2.27)$$

Форма уравнения (11.2.27) идентична таковой в (11.2.3). Точно так же с учетом (11.2.16) находим аналог (11.2.4):

$$p_{\text{пр}} = a_{\text{пр}} T^4/3. \quad (11.2.28)$$

Напомним, что величина $a_{\text{фт}}$ в законе Стефана-Больцмана постоянна лишь для случая абсолютно черного тела. Это означает, что излучение носит характер однородного температурного поля. Заметим, что аналогичное требование в отношении постоянства для аттрактивной составляющей $a_{\text{пр}}$ фононного газа следует из приведенного выше вывода. В самом деле, согласно (11.2.25) величина $a_{\text{пр}}$ для нее будет постоянной лишь при неизменности второго сомножителя. Но в соответствии с (6.4.4) он прямо пропорционален квадрату напряженности поля тяготения G :

$$G_{\text{л},T-1\text{К}}^2 \sim \mu^2 / v_{\mu,\text{л}}^{4/3} (T - 1\text{К}), \quad (11.2.29)$$

которая, как известно, постоянна лишь в однородном поле тяготения. Значит, как и в случае закона Стефана-Больцмана, величина $a_{\text{пр}}$ в (11.2.27) постоянна не всегда, а лишь в условиях однородного аттрактивного поля.

Все изложенное выше подтверждает, что аттрактивная составляющая энергии фононного газа в аналитическом отношении совершенно сходна с фотонным газом. Но в условиях равновесия она не проявляется только потому, что на линии идеального газа аттрактивная составляющая фононного газа полностью компенсируется его репульсивной составляющей.

Для любого реального вещества в законе Стефана-Больцмана появляется эмпирический поправочный множитель — коэффициент черноты ϵ . В рассматриваемом случае атомного вещества вне линии идеального газа в уравнении (11.2.28) также появится некий дополнительный эмпирический множитель, являющийся функцией коэффициента сжимаемости z , поскольку последний входит в выражение для аттрактивной энергии $U_{пр}$ (8.2.2).

11.3. ФОНОННАЯ НЕГЭНТРОПИЯ

А теперь проанализируем изменение энтропии атомной макросистемы, связанное с фононной энергией. По аналогии с фотонным газом для энтропии $S_{фн}$ фононного газа должно соблюдаться равенство

$$S_{фн}(V, T) = \int_0^V (\partial S_{фн} / \partial V)_T dV. \quad (11.3.1)$$

Для определения $S_{фн}$ в более удобном виде привлечем следующее перекрестное соотношение Максвелла:

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V. \quad (11.3.2)$$

Из (11.2.28) находим, что

$$(\partial p / \partial T)_{V, \lambda} = 4a_{пр} T^3 / 3, \quad (11.3.3)$$

а значит,

$$S_{фн}(V, T) = 4a_{пр} V T^3 / 3. \quad (11.3.4)$$

Выражение (11.3.4), естественно, имеет ту же форму аналитического представления, что и энтропия фотонного газа. Согласно ему

$$T \delta_T S_{фн, \lambda}(T, \delta V, \lambda) = 4/3 a_{пр} T^4 \delta V, \lambda - 3 p_{пр} \delta V, \lambda. \quad (11.3.5)$$

Вычитаемое в правой части (11.3.5) учитывает возрастание аттрактивной энергии (6.1.3) в макросистеме за счет виртуального увеличения ее объема на $\delta V, \lambda$ в условиях равновесия на линии идеального газа. Введя в (11.3.5) механическое напряжение $p_{пр}$ (11.2.28), получаем равенство

$$T \delta_T S_{фн, \lambda} = p_{пр} \delta V, \lambda. \quad (11.3.6)$$

или, переходя от механического напряжения $p_{пр}$ к противоположному по знаку давлению p , имеем

$$T \delta_T S_{фн,л} = -p \delta V_A, \quad (11.3.7)$$

откуда

$$\delta_T S_{фн,л} = -(p/T) \delta V_A. \quad (11.3.8)$$

Напомним, что без учета поверхностной энергии вариация энтропии на линии идеального газа составляла ту же самую величину противоположного знака (10.8.6). Суммируя их, находим

$$\delta_T S_A^{(6)} = \delta_T S_A^{(5)} + \delta_T S_{фн,л} = 0. \quad (11.3.9)$$

Поскольку на линии идеального газа условие $T = \text{const}$ одновременно означает, что и $p = \text{const}$, то

$$\delta_T S_{фн,л} = \delta_p S_{фн,л}. \quad (11.3.10)$$

Равенство (11.3.10) следует также из сопоставления (11.2.28) и (1.4.4). Тем самым

$$\delta_p S_{фн,л} = -(p/T) \delta V_A. \quad (11.3.11)$$

Суммируя (11.3.11) с (10.7.5), находим

$$\delta_p S_A^{(6)} = \delta_p S_A^{(5)} + \delta_p S_{фн,л} = 0. \quad (11.3.12)$$

В отсутствие изменения объема финитной макросистемы ($\delta V_A = 0$), согласно (11.3.5), имеем

$$\delta_{V_A} S_{фн,л} = 0, \quad (11.3.13)$$

так же, как и $\delta_{V_A} S_A^{(6)} = 0$ (10.7.4). Поэтому

$$\delta_{V_A} S_A^{(6)} = \delta_{V_A} S_A^{(5)} + \delta_{V_A} S_{фн,л}. \quad (11.3.14)$$

Аналогичные составляющие энтропии, обусловленные репульсивной энергией, отсутствуют, поскольку ее изменение не сопровождается вариацией объема макросистемы.

Из уравнений (11.3.9), (11.3.12) и (11.3.14) следует, что

$$\delta S_A^{(6)} = 0 \quad (11.3.15)$$

и тем самым

$$S_A^{(6)} = \text{const}. \quad (11.3.16)$$

Как видим, при учете циклического изменения объема финитной макросистемы ее энтропия во всех равновесных виртуальных изопроцессах на линии идеального газа остается неиз-

менной. Численное значение $S_A^{(6)}$ находится из состояния в точке Бойля, где $U_B^{(6)} = 0$ (11.1.3). Следовательно,

$$S_B^{(6)} = 0, \quad (11.3.17)$$

а значит, и во всех состояниях на линии идеального газа

$$S_A^{(6)} = 0. \quad (11.3.18)$$

Если аналогичным образом рассмотреть собственные колебания вне линии идеального газа, где репульсивная и attractive составляющие внутренней энергии не компенсируют друг друга, то фононы также должны привести к некоторому упорядочению в макросистеме. Под такое объяснение вполне попадает конвекция Бенара, а степень черноты ϵ тел служит прототипом множителя $1/2^{1/3}$. В результате энтропия равновесной макросистемы получает нулевое значение при любых параметрах ее состояния:

$$S^{(6)} = 0. \quad (11.3.19)$$

Этот результат еще раз подтверждает наличие аналогии в аналитическом описании механических, тепловых и электромагнитных явлений. В самом деле, как только было найдено, что инвариантная энтропия в объеме макросистемы равна $3/2 Rm$, то сразу же можно было предвидеть, что после учета поверхностной энергии она должна быть равной нулю. Это следует из того, что в классической электродинамике сумма объемных и поверхностных зарядов в макросистеме конечных геометрических размеров всегда равна нулю. Масса является механическим аналогом заряда и, следовательно, при соблюдении аналогии с классической электродинамикой масса, а вместе с ней и инвариантная объемно-поверхностная энтропия, также должны быть нулевыми.

Выражение (11.3.9) свидетельствует, что циклическое изменение объема финитной макросистемы является ее неотъемлемым внутренним свойством.

Тем самым, если принять во внимание все природные процессы, протекающие в макросистеме, то энтропия как мера неопределенности ее статистического описания исчезает. Отсюда отчетливо виден источник ее порождения — им является неучет законов сохранения импульса и момента импульса. Следовательно, энтропию нельзя отождествлять с фундаментальными физическими понятиями. Вернадский отмечал: «Энтропия Клаузиуса не имеет реального существования; это не факт бытия, это — математическое выражение... Оно верно только в пределах посылок» [68]. Все изложенное в книге убеждает в правоте им сказанного.

Кроме того, сведение энтропии к нулю не только снимает антагонизм между классической механикой и феноменологией описания тепловых явлений, но и указывает на их теснейшее единство.

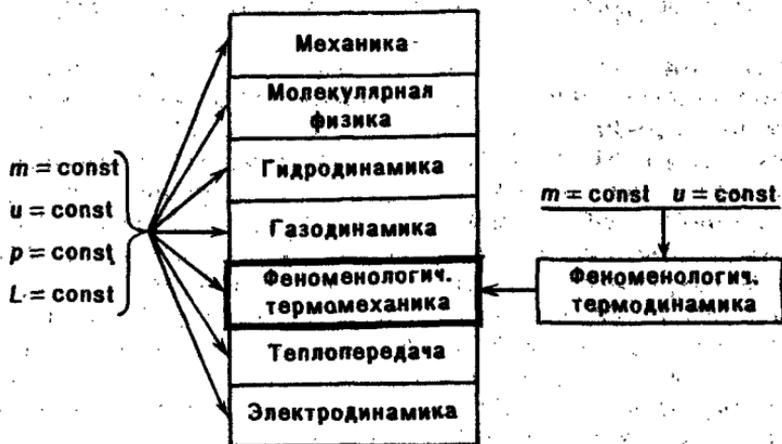
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставив феноменологическую термомеханику с термодинамикой, можно указать на логическое расположение феноменологической термомеханики среди других научных дисциплин (схема 1).

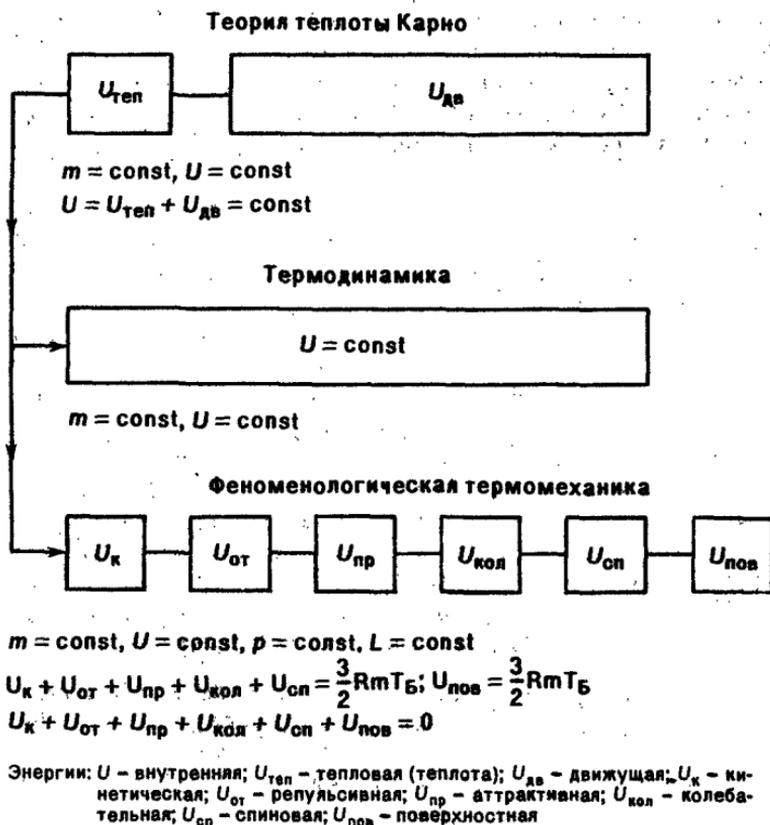
Феноменологическая термодинамика равновесных процессов занимает среди них особое место: она как бы не вписывается в их единый логический ряд (схема 1), поскольку только в ней используется понятие энтропии, которое в других научных дисциплинах отсутствует. С позиции феноменологической термомеханики такое положение термодинамики как уже неоднократно отмечалось ранее, объясняется тем, что в отличие от всех классических дисциплин она базируется не на четырех, а только на двух механических законах сохранения.

Заметим, что еще до разработки феноменологической термомеханики в последовательности изложения тепловых явлений логически ощущалось наличие ниши, которую должна была бы заполнять научная дисциплина, близкая по своему смыслу к термодинамике, но базирующаяся на всех четырех механических законах сохранения. Однако такой дисциплины не было. Теперь

Схема 1. МЕСТО ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕРМОМЕХАНИКИ СРЕДИ ДРУГИХ НАУЧНЫХ ДИСЦИПЛИН



**Схема 2. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕОРИЕЙ
ТЕПЛОТЫ КАРНО, ТЕРМОДИНАМИКОЙ
И ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕРМОМЕХАНИКОЙ**



эта ниша вполне логично заполнена феноменологической термомеханикой, а феноменологическая термодинамика равновесных процессов остается, как и ранее, на своем по-прежнему особом месте (схема 1). Схема 2 иллюстрирует общность и различие трех теорий теплоты: Карно, Клаузиуса и феноменологической термомеханики. Их различие наиболее наглядно проявляется в следующем. В теории Карно вся энергия замкнутой системы тел подразделяется лишь на две составляющие - теплоту (тепловую энергию) и движущую силу (потенциальную энергию); их сумма остается неизменной.

В термодинамике Клаузиуса эти две энергии объединены в одну - внутреннюю энергию, которая и используется в большинстве термодинамических соотношений. Тем самым возможные

индивидуальные особенности теплоты (тепловой энергии) и движущей силы (потенциальной энергии) в термодинамике полностью нивелированы.

В феноменологической термомеханике по отношению к теории теплоты Карно проделана операция, противоположная той, которая выполнена в термодинамике, а именно: вместо объединения двух энергий движущая сила (потенциальная энергия) дополнительно подразделена на отдельные составляющие (схема 2), каждая из которых определяется не только расстоянием между атомами вещества, но еще и характером их движения.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974, с. 25.
2. Улыбин С. А. Феноменологическая термомеханика. М.: ВИНТИ, 1989, 400 с.
3. Термодинамика и кинетика биологических процессов/Под ред. В. И. Зотина. М.: Наука, 1980, с. 364.
4. Гейзенберг В. Введение в единую полевую теорию элементарных частиц. М.: Наука, 1968, с. 172.
5. Франкфурт У. И. Законы сохранения и превращения энергии. М.: Наука, 1978, с. 5.
6. Декарт Р. Избранные произведения. М.: Госполитиздат. 1950, с. 25.
7. Гельфер Я. М. Законы сохранения. М.: Наука, 1967, с. 21.
8. Бернулли И. Избранные сочинения по механике. М-Л.: Гостехтеоретиздат, 1937, с. 100.
9. Даламбер Ж. Динамика. М-Л.: Гостехиздат, 1950, с. 19.
10. Вукалович М. П., Новиков И. И. Термодинамика. М.: Машиностроение, 1972, с. 34.
11. Гирифельдер Д., Кертисс И., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Издательский центр, 1961, с. 40.
12. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1983, с. 166-173.
13. Гуггенгейм Э. А. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. М-Л.: ОНТИ, 1941, с. 78.
14. Жуковский В. С. Термодинамика. М.: Энергоатомиздат, 1983, с. 41-42.
15. Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлин А. Е. Техническая термодинамика. М.: Энергия, 1974, 447 с.
16. Термодинамика и регуляция биологических процессов./Под ред. В. И. Зотина. М.: Наука, 1984, с. 9.
17. Белокопъ Н. И. Термодинамика. М-Л.: ГЭИ, 1954, с. 220.
18. Шамбадь П. Развитие и приложения понятия энтропии. М.: Наука, 1967, с. 257.
19. Клаузиус Р. Механическая теория тепла. В сб.: Второе начало термодинамики/Под ред. А. К. Тимирязева. М-Л.: Гостехтеоретиздат, 1934, с. 128.
20. Гухман А. А. Об обоснованиях термодинамики. М.: Энергоатомиздат, 1986. 383 с.
21. Кеплен С. Р., Эссиг Э. Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1986, с. 20.
22. Циглер Г. Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. М.: Мир, 1966, с. 46.
23. Путилов К. А. Термодинамика. М.: Наука, 1971. 375 с.
24. Колмогоров А. И. Теория передачи информации. М.: Изд-во АН СССР, 1957, с. 66-99.
25. Седов Л. И. Механика сплошной среды. М.: Наука, 1973, т. 1, с. 308.

26. Сычев В. В. Сложные термодинамические системы. М.: Энергия, 1977, с. 39.
27. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука, 1979, с. 192.
28. Шахпаронов М. И. //ЖФХ, 1984, Т. 58. № 3. С. 529.
29. Ландау Л. Ф., Лифшиц Е. М. //Теоретическая физика. Механика. М.: Наука, 1965, т. 1, с. 35.
30. Капит И. Сочинения. М.: Мысль, 1963. Т. 1, с. 51, 71.
31. Вукалович М. П., Новиков И. И. Уравнение состояния реальных газов. М.-Л.: ГЭИ, 1948. 339 с.
32. Мейсон Э., Сперлинг Т. Вирialное уравнение состояния. М.: Мир, 1972, с. 24.
33. Маттис Д. Теория магнетизма. М.: Мир, 1967, с. 33.
34. Ван Лаар. Шесть лекций о термодинамическом потенциале и его применениях к проблеме химического и физического равновесия. М.: ОНТИ, 1938, с. 5.
35. Полак Л. С., Михайлов В. Е. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983, с. 74.
36. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. М.: Прогресс, 1986, с. 55-73.
37. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М.: Мир, 1990. 342 с.
38. Трайбус М. Термостатика и термодинамика. М.: Энергия, 1970. 502 с.
39. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 67 с.
40. Волькенштейн М. В. Энтропия и информация. М.: Наука, 1986, с. 43.
41. Пьютон И. Математические начала натуральной философии. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1936. 696 с.
42. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Механика. М.: Наука, 1970, с. 310.
43. Шредингер Э. Что такое жизнь? С точки зрения физики. М.: Атомиздат, 1972, с. 74.
44. Хакен К. Синергетика. М.: Мир, 1980. 380 с.
45. Бриллюэн Л. Наука и теория информации. М.: ГИФМЛ, 1960. 392 с.
46. Блюменфельд Л. А. Проблемы биологической физики. М.: Наука, 1974. 24 с.
47. Кобозев Н. И. Исследование в области термодинамики процессов информации и мышления. М.: Изд-во МГУ, 1971, с. 136.
48. Седов Е. А. Эволюция и информация. М.: Наука, 1976, с. 136.
49. Шеннон К. Работы по теории информации и кибернетики. М.: Издательский центр «Издательство МЦЭ», 1963, с. 259.
50. Мартин Н., Ингленд Д. Математическая теория энтропии. М.: Мир, 1988, с. 17.
51. Ауэрбах Ф. Царица мира и ее тень. Одесса: Матезна, 1910, с. 55.
52. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979, с. 171.
53. Максвелл Д. К. Теория теплоты. Киев, Вестник оп. физики и эл. математики, 1988, с. 75.
54. Поплавский Р. П. Термодинамика информационных процессов. М.: Наука, 1981. 255 с.
55. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991, с. 165.

56. Шустер Г. Г. Детерминированный хаос. М.: Мир, 1988. 240 с.
57. Андронов А. А., Вит А. А., Хайкин С. Э. Теория колебаний. М.: Наука, 1981, с. 86.
58. Пригожин И. От существующего к возникающему. М.: Наука, 1985, с. 98.
59. Гинзбург В. Л.//УФН. 1987. Т. 151. № 1. С. 129.
60. Уленбек Г.//УФН. 1971. Т. 103. вып. 2. С. 299.
61. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксеона. М.: Изд-во стандартов, 1976. 636 с.
62. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е. Термодинамика растворов. М.-Л.: ГЭИ, 1956, с. 86.
63. Архаров А. М., Марфенина И. В., Микулин Е. И. Теория и расчет криогенных систем. М.: Машиностроение, 1978, с. 122.
64. Бройль Л. По тропам науки. М.: Издательство, 1962. 408 с.
65. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986, с. 357.
66. Нернст В. Теоретические и опытные основания нового теплового закона. М.-Л.: ГИ, 1929, 250 с.
67. Зоммерфельд А. Термодинамика и статическая физика. М.: Издательство, 1955. 479 с.
68. Вернадский В. И. Очерки геохимии. М.: ОНТИ, 1934, с. 210-213.

Учебное издание

Мецзяков Анатолий Семенович
Улыбин Сергей Архипович

**ТЕРМОДИНАМИКА.
ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ
ТЕРМОМЕХАНИКА**

Редактор *Г. И. Белан*
Художественный редактор *К. К. Федоров*
Технический редактор *В. В. Лебедева*
Корректоры *М. А. Ивлиева, Л. В. Лазуткина*

ИБ № 2968

Сдано в набор 22.11.93. Подписано в печать 16.03.94. Формат 60 × 84/16.
Бумага газетная. Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная. Усл. печ. л.
20,46. Усл. кр.-отт. 20,46. Уч-изд. л. 20,03. Тираж 1700 экз. Заказ 22.
С. 50. Изд. дог. № 4165. ЛР № 0101172 от 17.01.92.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,
107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2.

Московская типография № 11 Комитета Российской Федерации по печати.
113105, Москва, Нагатинская ул., 1.