

Дрогобицький державний педагогічний університет  
імені Івана Франка

кафедра фізики та інформаційних систем

Роман Лешко,  
Ігор Білинський

# ТЕРМОДИНАМІКА ТА СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА

Частина 1. Термодинаміка

*Навчальний посібник*

Дрогобич  
2023

УДК 536(075.8)

Л 53

*Рекомендовано до друку вченою радою Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка (протокол № 8 від 15.06.2023 р.)*

**Рецензенти:**

**Ігор Столярчук**, професор кафедри фізики та інформаційних систем Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, доктор фізико-математичних наук;

**Юрій Павловський**, доцент кафедри технологічної та професійної освіти Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, кандидат фізико-математичних наук.

**Відповідальний за випуск:**

**Віктор Британ**, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка.

**Лешко Р., Білинський І.**

**Л 53 Термодинаміка та статистична фізика. Частина 1. Термодинаміка.** Дрогобич : ДДПУ ім. І. Франка, 2023. 64 с.

Навчальний посібник “**Термодинаміка та статистична фізика**” написаний відповідно до робочої програми навчальної дисципліни “**Термодинаміка та статистична фізика**” для підготовки фахівців бакалаврського рівня вищої освіти спеціальностей 014 Середня освіта (Фізика) та 104 Фізика та астрономія, затвердженої вченою радою Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка.

У посібнику (частині 1) зібрані основні закони та принципи термодинаміки. Для посібника характерне детальне викладання окремих практичних та фундаментальних фізичних задач. Також після кожного розділу подано приклади розв’язання задач і вправи для самостійного розв’язування.

Бібліографія 7 назв.

© Р. Лешко, І. Білинський, 2023  
© Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, 2023

## З М І С Т

<b>ПЕРЕДМОВА.....</b>	<b>5</b>
<b>Розділ 1. Термодинамічний стан та перший закон термодинаміки.....</b>	<b>6</b>
1.1. Предмет термодинаміки.....	6
1.2. Поняття теплової рівноваги (нульовий закон термодинаміки).....	7
1.3. Термодинамічний контакт.....	9
1.4. Термодинамічні величини.....	10
1.5. Процес зміни стану.....	11
1.6. Перший закон термодинаміки.....	13
1.7. Температура.....	15
1.8. Робота і тиск.....	17
1.9. Застосування першого закону термодинаміки до інфінітезимальних процесів.....	19
1.10. Теплоємність. Питома теплоємність.....	20
1.11. Теплота та ентальпія.....	22
1.12. Рівняння стану.....	24
1.13. Заміна незалежних змінних.....	26
Приклади розв'язування задач.....	27
Задачі для самостійного розв'язування.....	32
<b>Розділ 2. Другий закон термодинаміки.....</b>	<b>35</b>
2.1. Оборотні та необоротні процеси.....	35
2.2. Цикл Карно.....	36
2.3. Другий закон термодинаміки.....	38
2.4. Коефіцієнт корисної дії загального циклу Карно.....	39
2.5. Абсолютна температура.....	40
2.6. Нерівність Клаузіуса для довільного циклу.....	42
2.7. Ентропія.....	42
2.8. Адитивність ентропії.....	44
2.9. Загальне формулювання другого закону термодинаміки.....	44

2.10. Напрямок реальних процесів.....	45
2.11. Максимальна та мінімальна робота.....	47
Приклади розв'язування задач.....	47
Задачі для самостійного розв'язування.....	52
<b>Розділ 3. Термодинамічні функції та умови рівноваги.....</b>	<b>54</b>
3.1. Термодинамічні функції.....	54
3.2. Перетворення Лежандра.....	55
3.3. Означення термодинамічних величин і термодинамічні співвідношення.....	56
3.4. Третій закон термодинаміки (теорема Нернста-Планка).....	57
3.5. Принцип Ле-Шательє-Брауна.....	58
Приклади розв'язування задач.....	59
Задачі для самостійного розв'язування.....	61
<b>Список використаних джерел.....</b>	<b>63</b>
<b>Дрогобицький державний педагогічний університет.....</b>	<b>64</b>
<b>імені Івана Франка.....</b>	<b>64</b>

## ПЕРЕДМОВА

Термодинаміка та статистична фізика є необхідними дисциплінами для вивчення фізичних властивостей речовин. Як правило, її поділяють на дві частини: статистичну фізику та термодинаміку.

Статистична фізика поряд з квантовою механікою є основою для сучасної фізики. Їз метою є всестороннє дослідження фізичних явищ з мікроскопічної точки зору на основі квантової механіки. Тому глибокі знання статистичної фізики й уміння застосовувати їх на практиці є необхідними для фізиків теоретиків та практиків.

Термодинаміка загалом належить до класичної фізики і на сьогоднішній день є одним з основних розділів теоретичної фізики, відіграючи важливу роль у поясненні «поведінки» речовини. Зокрема термодинаміка демонструє цінність феноменологічного підходу. У ній не використовуються у явному вигляді будь-які фізичні образи чи моделі, а встановлюються співвідношення між такими дещо абстрактними величинами, як енергія, ентропія, вільна енергія, тощо. Однак завдяки простоті логічних побудов термодинаміка часто дає змогу з дуже загальних позицій розібратися у суті фізичних явищ. У цьому і є величезна перевага феноменологічного підходу.

Цей посібник має за мету донести поняття і розуміння основних термодинамічних принципів і законів, дати базове їх розуміння. Також посібник покликаний допомогти студентам при вивченні термодинаміки та статистичної фізики і оволодінні відповідними методами. Приклади, що доповнюють теоретичні розділи, мають за мету показати читачеві як треба застосовувати теорію при розв'язанні фізичних задач.

## Розділ 1.

### Термодинамічний стан та перший закон термодинаміки

У цьому розділі розглядаються поняття термодинамічного стану та ті, що пов'язані з першим законом термодинаміки. Подано пояснення про фізичний зміст цих понять.

#### 1.1. Предмет термодинаміки

Об'єктом вивчення у термодинаміці є *макроскопічні тіла* або *системи*, які містять велику кількість атомів або молекул. Основні закономірності руху таких тіл визначаються класичною механікою за допомогою рівнянь Ньютона, Гамільтона чи Лагранжа. Однак з макроскопічними тілами відбуваються й інші процеси, які виходять за рамки механічного руху. Прикладом можуть слугувати теплові процеси, у результаті яких тіла можуть охолоджуватися, нагріватися, змінювати свій агрегатний стан. Предметом вивчення термодинаміки є термодинамічні системи. Нижче наведено означення систем та їх класифікація.

*Система* – це така сукупність, яка має хоча би одну властивість, якої не мають її складові.

*Термодинамічні системи.* Термодинаміка займається вивченням *макроскопічних систем*, *просторові* розміри яких і *час існування* достатні для проведення нормальних процесів вимірювання. Такого роду системи можуть складатися з великої кількості матеріальних частинок (наприклад, молекул, атомів, електронів...) або полів (наприклад, електричне чи магнітне). У будь-якому випадку будемо мати справу з динамічними системами, що володіють великою кількістю ступенів вільності. Системи з малою кількістю ступенів вільності термодинамікою не розглядаються. Термодинаміка, по суті, – це феноменологічна теорія, в основі якої є встановлення зв'язків між макроскопічними

величинами. При цьому термодинаміку не цікавить внутрішня структура досліджуваних систем.

*Термостат.* Якщо вивчається частина повної системи, то іншу її частину будемо називати навколишнім середовищем або оточенням. Більш абстрактно оточення можна розглядати як термостат, який накладає певні умови на систему, що вивчається (наприклад, умови сталості температури, тиску, хімічного потенціалу...).

*Ізольована система* – це незалежна система, яка зовсім не взаємодіє з навколишнім середовищем (не обмінюється з ним ні речовиною, ні енергією).

*Замкнута (закрита) система* – це система, яка не обмінюється речовиною з навколишньою системою.

*Відкрита система* – це система, що обмінюється речовиною та енергією з навколишньою системою.

*Гомогенна система* – це система, між будь-якими частинами якої немає поверхні розділу.

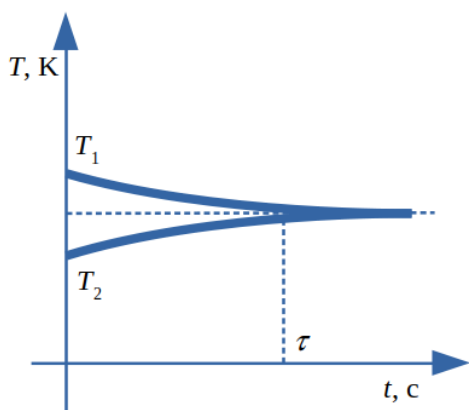
*Гетерогенна система* – це система, що складається з окремих частин, розмежованих поверхнями розділу. Однорідна частина гетерогенної системи називається *фазою*.

## **1.2. Поняття теплової рівноваги (нульовий закон термодинаміки)**

*Стан теплової рівноваги ізольованої системи.* Ізольована система (наприклад, газ, що перебуває у посудині з непроникними стінками) незалежно від свого початкового стану у підсумку приходять у стан, який надалі не змінюється. Цей стан називається станом *термічної або теплової рівноваги*. Якщо говорити про мікроскопічну картину, то матеріальні частинки продовжують складний рух, але з макроскопічної точки зору термічна рівновага є простим станом, що визначається декількома параметрами (наприклад, температура і тиск). У стані теплової

рівноваги (при його досягненні) припиняються усі макроскопічні процеси, тобто термодинамічні характеристики стають незмінними у часі.

Теплова рівновага двох систем. **Якщо ж дві ізольовані системи  $A$  і  $B$  приведені у контакт одна з одною, то повна система  $A+B$  спочатку буде перебувати у нерівноважному стані, але у підсумку перейде у стан теплової рівноваги (усі макроскопічні параметри вирівнюються).** Наприклад,



якщо два тіла (дві системи)  $A$  і  $B$  при різних температурах  $T_1$  і  $T_2$  привели у контакт (див. рисунок), то через деякий час їх  $\tau$  температура зміниться і вирівняється, тобто загальна система ( $A+B$ ) перейде у стан термодинамічної рівноваги. У цьому випадку говорять, що системи  $A$  і  $B$  перебувають у стані

теплової рівноваги одна з одною. Кожна із систем  $A$  і  $B$  окремо перебуває також у стані рівноваги. Ця рівновага не порушиться, якщо усунути контакт між системами, а потім через деякий час відновити його. Відповідно, якщо встановлення контакту між двома системами  $A$  і  $B$  (які то того були ізольованими) не зумовлює ніякі зміни, то можна вважати, що ці системи перебувають у тепловій рівновазі одна з одною ( $A \sim B$ ).

Якщо процеси у системі відбуваються досить повільно за час, що значно перевищує час релаксації  $\tau$ , то у будь-який момент часу стан системи вважається *рівноважним*, а процеси – *рівноважними* або *квазістатичними*.

*Нульовий закон термодинаміки* (закон транзитивності теплової рівноваги). Якщо системи  $A$  і  $B$  перебувають у тепловій рівновазі, які системи  $B$  і  $C$ , то системи  $A$  і  $C$  також перебувають у тепловій рівновазі між собою:

$$A \sim B, B \sim C \rightarrow A \sim C. \quad (1.1)$$



Цей емпіричний закон називається нульовим законом термодинаміки.

*Термодинамічний стан або просто стан системи.* У буквальному розумінні цей термін означає те саме, що і стан теплової рівноваги. Але у загальному випадку можна вважати, що повна система перебуває у термодинамічному стані, якщо різні її частини перебувають у різних у термічно рівноважних станах, тоді як для цілої системи загалом це твердження є несправедливим. Наприклад, якщо у системі з двох тіл **A** і **B** кожне тіло має температуру  $T_A$  і  $T_B$ , то про повну систему можна сказати, що вона перебуває у термодинамічному стані, який визначається температурами  $(T_A, T_B)$ . Термічні рівноважні стани, у яких перебувають окремі частини системи, називаються локально рівноважними.

Між термодинамічними параметрами існує зв'язок, який встановлюється рівнянням стану. Відповідно кожна система має своє рівняння стану, наприклад, стан ідеального газу описується – рівнянням Клапейрона-Менделєєва.

### **1.3. Термодинамічний контакт**

*Термодинамічним контактом* називається такий зв'язок між системами, при якому можлива хоча би одна з таких типів взаємодій між системами:

- 1 *Механічна взаємодія* – це взаємодія, коли одна система здійснює роботу над іншою за допомогою механічних чи електромагнітних сил.
- 2 *Теплова взаємодія* – це взаємодія, яка зумовлює зміну енергії і здійснюється у формі передачі тепла шляхом теплопровідності чи випромінювання. Стінка, через яку теплова взаємодія є неможливою, називається *адіабатичною*.

3 *Матеріальна взаємодія* – це взаємодія, яка зумовлює обмін речовиною та енергією між системами. Наприклад, напівпроникна мембрана забезпечує взаємодію такого виду.

Ідеалізацією взаємодій 2 і 3 можна вважати таку, що є достатньо слабкою, щоб не впливати на властивості системи, однак водночас досить сильною, щоб зумовлювати ефекти, які можуть бути виявлені у процесі спостереження.

Якщо розглядати термостат як джерело, яке діє на досліджувану систему одним зі згаданих способів, тоді цей термостат можна назвати *джерелом роботи, тепловим резервуаром* (тепловою ланкою) або *джерелом* (резервуаром) *частинок*. Зазвичай вважають, що джерело або резервуар набагато більші від системи, а тому залишаються у заданому стані рівноваги незалежно від того, який вплив вони здійснюють на систему, перебуваючи з нею у контакті.

#### **1.4. Термодинамічні величини**

*Функції стану (термодинамічні величини)* – фізичні величини, що мають визначене значення для кожного термічно рівноважного стану системи. До таких величин треба віднести температуру, тиск, внутрішню енергію, ентальпію та ентропію.

*Змінні стану або термодинамічні змінні.* У вузькому розумінні ці величини є згаданими вище термодинамічними величинами. У більш широкому розумінні термодинамічного стану вони позначають фізичні величини, що визначають локально рівноважні стани. Якщо відповідним чином вибрати сукупність незалежних змінних так, щоб вона була необхідною і достатньою для визначення стану, то інші величини, що описують стан, є функціями цих змінних. Кількість незалежних змінних, що описує термічно рівноважних стан, визначається емпірично.

*Інтенсивні й екстенсивні величини.* Якщо систему, що перебуває у термічно рівноважному стані, розділити на частини за

допомогою непроникних стінок, то кожна з них залишиться у рівноважному стані. Відповідно рівноважний стан системи є її внутрішньою властивістю, і визначається термодинамічними змінними, що не залежать від розмірів системи. Такі величини називають *інтенсивними*. До них можна віднести температуру, тиск, хімічний потенціал. З іншого боку, змінні, значення яких змінюється (не порушуючи рівноважний стан) пропорційно до розмірів системи або маси системи при її розбитті на частини, називаються *екстенсивними величинами*, наприклад, маса компонентів, енергія, ентропія.

*Внутрішні та зовнішні змінні.* У деяких випадках термодинамічні змінні можна розділити на дві групи: внутрішні та зовнішні. Зовнішні визначають стан навколишнього середовища, наприклад, ними можна вважати положення поршня у циліндрі, що містить газ, або напруженість електричного поля, що діє на систему. Однак їх можна розглядати і як внутрішні змінні, якщо поршень або джерело електричного поля включити у систему, а не в навколишнє середовище. Відповідно різниця між внутрішніми та зовнішніми змінними залежить від того, де ми проводимо межу між системою та навколишнім середовищем, що перебуває у контакті з нею. Щоб уникнути непорозумінь необхідно завжди мати на увазі ці попередньо зроблені зауваження, особливо у випадку механічних контактів.

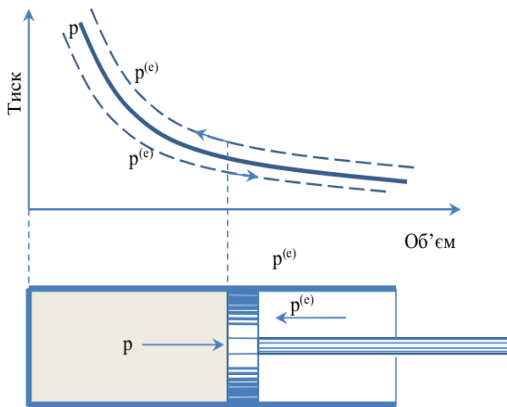
## **1.5. Процес зміни стану**

Термодинаміка вивчає тільки такі зміни станів системи (що відбуваються або самі собою, або під дією контактів з іншими системами), в яких початкові та кінцеві стани є термодинамічними (однак не обов'язково термічно рівноважними). Але проміжні стани, через які проходить система, можуть не бути термодинамічними. Взагалі кажучи, вони можуть бути і складними станами. Проміжні стани будуть тільки тоді термодинамічними,

коли процес здійснюється досить повільно. При таких умовах процес можна описати, розглядаючи зміну достатньої кількості термодинамічних величин.

**Цикл.** Циклом називають процес, при якому початковий та кінцевий стани системи збігаються.

**Інфінітезимальний процес** – це процес, під час якого різниця між початковим і кінцевим станами системи є нескінченно малою.



**Квазістатичний процес** – це ідеальний процес, протягом якого система і навколишнє середовище залишаються у термічно рівноважному стані. Такий процес наближено реалізується у випадках, коли зміни відбуваються досить повільно. Наприклад, для того, щоб

стиснути газ, зовнішній тиск  $p^{(e)}$  має бути незначно більший від тиску газу  $p$ . А щоб розширити газ, зовнішній тиск  $p^{(e)}$  має бути незначно меншим від тиску газу  $p$  (рисунок 1). У граничному випадку дуже повільних змін обидва процеси відбуваються по одній і тій же траєкторії у протилежних напрямках. Відповідно квазістатичний процес є *оборотним*. Перелічимо найбільш важливі квазістатичні процеси.

**А. Квазістатичний ізотермічний процес.** У такому процесі система перебуває у контакті з термостатом (тепловим резервуаром), що має постійну (сталу) температуру, і процес відбувається квазістатично при цій температурі.

**Б. Квазістатичний адіабатний процес.** Так називається квазістатичний процес, при якому система не має теплового (і матеріального) контакту з навколишнім середовищем, але при впливі системи на навколишнє середовище чи навпаки (навколишнього середовища на систему) може здійснюватися робота.

Квазістатичні адіабатичні процеси інколи називають просто адіабатичними, але так може існувати адіабатично необоротний процес. Тому потрібно чітко розрізняти обидва ці випадки (про них детально піде мова у наступному розділі).

## 1.6. Перший закон термодинаміки

В основі термодинаміки лежать два начала (закони) термодинаміки, що дають змогу вводити функції стану, які визначаються параметрами системи. Хоча перший закон термодинаміки є частинним випадком закону збереження енергії, але він передбачає існування внутрішньої енергії, яка є термодинамічною величиною.

*Перший закон термодинаміки.* При переході системи з початкового стану 1 у кінцевий стан 2, то сума роботи  $A$ , теплоти  $Q$  та енергії перенесення маси  $Z$ , які отримуються системою від навколишнього середовища, визначається лише станами 1 і 2; ця сума не залежить від того, як здійснюється перехід від стану 1 до стану 2. Це означає, що існує така величина  $U$ , яка характеризує внутрішній стан системи так, що різниця значень у цих станах визначається співвідношенням:

$$U_2 - U_1 = A + Q + Z. \quad (1.2)$$

Функція  $U$  – це внутрішня енергія системи. Якщо енергія системи характеризується механічною енергією (кінетичною чи потенціальною), то співвідношення (1.2) замінюється виразом:

$$E_2 - E_1 = A + Q + Z, \quad (1.2')$$

де  $E$  – повна енергія системи, включаючи механічну енергію. У формулах робота є додатною  $A > 0$ , якщо над вибраною системою здійснюють роботу. Якщо ж робота здійснюється системою проти зовнішніх сил, тоді  $A < 0$  або  $A' > 0$ , де ( $A = -A'$ ). Величина  $Q > 0$ , якщо ця ж система отримує теплоту з середовища.

Перший закон термодинаміки можна також трактувати як закон збереження енергії. Тому його можна записати ще у такій формі:

$$E_{\text{повна}} = \text{const},$$

де  $E_{\text{повна}}$  – повна енергія цілої системи, яка включає усі підсистеми, що беруть участь у відповідному процесі, який розглядається. Співвідношення (1.2) або (1.2') записані для підсистеми, енергія якої змінюється у результаті того, що підсистема обмінюється енергією з іншими частинами системи (навколишнім середовищем) за допомогою різних механізмів взаємодії. Робота  $A$ , теплота  $Q$  та енергія перенесення маси  $Z$  є тими кількостями енергії, що отримується через відповідні контакти.

Величина  $Z$  (енергія перенесення маси) – це кількість енергії, яка передається системі не у вигляді роботи чи теплоти, а при перенесенні маси речовини із навколишнього середовища.

*Вічний двигун першого роду.* Для циклічного процесу виконується співвідношення:

$$A + Q + Z = 0, \quad (1.3)$$

бо початковий та кінцевий стани збігаються ( $U_2 = U_1$ ). Відповідно система здійснює роботу над середовищем –  $A$ , а натомість отримує від нього  $Q + Z$ . Вічний двигун першого роду мав би тільки здійснювати роботу над навколишнім середовищем, не отримуючи нічого від нього. Відповідно перший закон термодинаміки можна назвати також *принципом неможливості вічного двигуна першого роду*.

*Внутрішня енергія.* Внутрішньою називають енергію, що існує у системі. При цьому зазвичай не враховується кінетична енергія системи загалом і потенціальна енергія системи у зовнішньому полі (хоча у деяких випадках із можна розглядати як частину внутрішньої енергії). При макроскопічному розгляді це означає, що внутрішня енергія дорівнює сумі кінетичних енергій окремих молекул та енергії їх взаємодії. Термодинаміка зазвичай не заторкує питання про природу внутрішньої енергії. Перший закон також стверджує, що внутрішня енергія є функцією стану. Адитивну константу, яка входить до внутрішньої енергії, можна

фіксувати, обираючи деякий початковий стан за нульову точку відліку внутрішньої енергії.

*Залежність роботи, теплоти та енергії перенесення маси від процесу.* На відміну від  $U$  величини  $A$ ,  $Q$ ,  $Z$  у виразах (1.2) залежать від того, як здійснюється перехід від одного стану в інший. Наприклад, перехід зі стану 1 у стан 2 може здійснюватися шляхом механічного впливу або шляхом передачі теплоти, тобто

$$\begin{aligned}U_2 - U_1 &= A \text{ (процес I),} \\U_2 - U_1 &= Q \text{ (процес II).}\end{aligned}\tag{1.4}$$

Звідси випливає, що  $A$ ,  $Q$ ,  $Z$  не є функціями стану і їх неможливо виразити через різницю станів. Однак формулювання першого закону термодинаміки полягає у ствердженні, що сума  $A + Q + Z$  є функцією стану.

Для нескінченно малих процесів (за умови відсутності перенесення речовини) вираз (1.2) набуде вигляду:

$$dU = \delta A + \delta Q.\tag{1.5}$$

Позначення  $\delta$  підкреслює той факт, що  $A$  і  $Q$  не є повними диференціалами і не є функціями стану.

## 1.7. Температура

Температура визначається як величина, що дає змогу описувати теплову рівновагу між тілами, які перебувають у тепловому контакті. Якщо  $\theta_1$  і  $\theta_2$  – температури двох тіл, то рівність  $\theta_1 = \theta_2$  є умовою теплової рівноваги. Якщо ж  $\theta_1 > \theta_2$ , то при тепловому контакті між двома тілами температура  $\theta_1$  буде зменшуватися, а  $\theta_2$  – збільшуватися. Очевидно, якщо  $\theta_1 = \theta_2$  і  $\theta_2 = \theta_3$ , то  $\theta_1 = \theta_3$  відповідно до умови транзитивності теплової рівноваги (1.1). Відповідно, підсумовуючи сказане вище, поняття температури можна ввести на основі таких пунктів:

- 1) при термодинамічній рівновазі стан системи визначається її зовнішніми величинами + ще одна величина;
- 2) умова транзитивності теплової рівноваги (1.1);

- 3) єдиності розподілу енергії по частинках;  
 4) енергії частин системи ростуть при термодинамічній рівновазі.

Розглянемо стан рівноваги для системи, що складається з окремих частин  $A$  і  $B$ . Зовнішні параметри цих частин позначимо  $a_A$  і  $a_B$ . Вважаємо, що енергія всієї системи складається з енергії її окремих частин. Тому  $E = E_A + E_B$ . У стані рівноваги енергії  $E_A$  та  $E_B$  є функціями зовнішніх параметрів  $a_A$  і  $a_B$  та повної енергії системи  $E$ :

$$E_A = f_A(a_A, E), \quad E_B = f_B(a_B, E). \quad (1.6)$$

Якщо розв'язати ці рівняння відносно повної енергії системи  $E$ , то одержимо:

$$E = F_A(a_A, E_A), \quad E = F_B(a_B, E_B) \Rightarrow F_A(a_A, E_A) = F_B(a_B, E_B). \quad (1.7)$$

Це означає, що для системи, яка складається з частин  $A$  і  $B$ , існують функції  $F_A$  і  $F_B$ , які залежать від величин, що стосуються кожної з її частин. При рівновазі ці функції дорівнюють одна одній. Урахування властивості транзитивності теплової рівноваги зумовить ще дві рівності:

$$F_A(a_A, E_A) = F_C(a_C, E_C), \quad F_B(a_B, E_B) = F_C(a_C, E_C). \quad (1.8)$$

Таким чином, для кожної частини системи існує функція її зовнішніх параметрів та її енергії. А в рівноважному стані при об'єднанні цих частин системи ця функція є однаковою для усіх частин. Ці функції називаються *температурами* систем  $A$ ,  $B$ ,  $C$  відповідно:

$$F_A(a_A, E_A) = T_A, \quad F_B(a_B, E_B) = T_B, \quad F_C(a_C, E_C) = T_C.$$

Доцільно зазначити, що температура визначається не однозначно з (1.6)–(1.7). Якщо замість функцій  $F$  ввести функції  $\Phi$ , то

$$\Phi_A(a_A, E_A) = \Omega[F_A(a_A, E_A)], \quad \Phi_B(a_B, E_B) = \Omega[F_B(a_B, E_B)], \quad (1.9)$$

то замість температури  $T$  можна ввести температуру  $\theta = \Omega(T)$ . Це зумовлює існування різних температурних шкал.

Хоча вибір теплової шкали на цьому етапі міркувань є повністю довільним, однак можна ввести абсолютну шкалу, яка буде



обґрунтована на основі виведення II закону термодинаміки. Надалі ми всюди будемо користуватися абсолютною температурною шкалою.

Абсолютна температура позначається  $T$ . Для побудови *емпіричної температурної* шкали можна скористатися газовим *термометром*. Довільну температурну шкалу  $\theta$  можна перетворити на абсолютну  $T$  за допомогою виразу:

$$T/T_0 = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{(pV)_\theta}{(pV)_{\theta_0}}. \quad (1.10)$$

Наприклад, стоградусна шкала (шкала Цельсія) до абсолютної температурної шкали визначається так:  $0^\circ\text{C} = 273,15^\circ\text{K}$ .

## 1.8. Робота і тиск

Окрім температури, стан системи, що перебуває у стані теплової рівноваги, буде залежати ще й від інших зовнішніх параметрів, зумовлених значеннями зовнішніх полів, які діють на систему. Наприклад, об'єм тіла визначається силовими полями, які діють на його поверхню; межі посудини, які можна вважати потенціальним полем, що при наближенні до стінок можна вважати нескінченно високим бар'єром.

*Зовнішні параметри* – це задані величини, характеризують зовнішні умови, у яких перебуває система. Зовнішні параметри визначаються полями, що діють на розглядувану систему або розташуванням інших систем. Розглядувана система може виконати роботу тільки у випадках, коли будуть переміщуватися інші тіла (що не входять до неї) або коли змінюються зовнішні параметри. Робота, яку виконує розглядувана система над зовнішніми тілами ( $A'$ ), дорівнює роботі з протилежним знаком ( $-A$ ), яку виконують зовнішні тіла над цією системою ( $A' = -A$ ). Зважаючи на це перший закон термодинаміки набуде вигляду:

$$\delta Q = dU + \delta A', \quad (1.11)$$

який формулюється так: кількість теплоти, що надається тілу, йде на зміну внутрішньої енергії цього тіла і на виконання ним роботи над зовнішніми тілами.

Розглянемо роботу, що виконує рідина чи газ, які перебувають у посудині, що може змінювати форму та об'єм. Газ у циліндрі, який згадувався у §1.5, є частинним випадком. Якщо  $p$  – тиск рідини чи газу, у точці, де є елемент поверхні посудини  $dS$ , то сила, що діє на цей елемент поверхні посудини, буде ця  $dF = p dS$ . сила напрямлена назовні по нормалі до поверхні  $dS$ . Елементарна робота з переміщення цього елемента поверхні на нескінченно малу відстань  $dl$  у напрямку зовнішньої нормалі дорівнює:

$$\delta A' = \int p \delta l dS, \quad (1.12)$$

де інтегрування ведеться по усіх точках поверхні посудини, а  $dl$  є функцією цих точок поверхні. Якщо у посудині відсутні силові поля, то тиск у всіх точках однаковий, тому

$$\delta A' = p \int \delta l dS = p dV, \quad (1.13)$$

де  $dV$  – зміна об'єму посудини. Отже, з (1.13) видно, що робота є відмінною від нуля тільки при переміщенні зовнішніх тіл. Тому при розширенні газу у вакуум робота дорівнює нулю. Це зрозуміло також із (1.13), бо при розширенні у вакуум, на межі тиск  $p = 0$  і відповідно  $\delta A' = 0$ .

Одержимо вираз роботи у загальному випадку. Для цього зовнішні параметри позначимо  $x_1, x_2, \dots$  (узагальнені координати зовнішніх тіл у підході Лагранжа), а відповідні узагальнені сили, що стосуються цих параметрів, позначимо  $X_1, X_2, \dots$ . Ці сили діють з боку розглядуваної системи на зовнішні тіла. Тоді

$$\delta A' = \sum_i X_i dx_i. \quad (1.14)$$

Узагальнені сили  $X_i$  залежать від зовнішніх параметрів і  $x_i$   $\dot{x}_i$  та від температури і внутрішнього стану розглядуваної системи. Для газу  $X_1 = p, x_1 = V$ . Якщо ж розглядати  $X_i$  як сили, що діють зі сторони зовнішніх тіл на розглядувану систему, тоді робота, які виконають ці сили над системою буде

$$\delta A = \sum_i X_i dx_i. \quad (1.15)$$

Важливо пам'ятати, що у загальному випадку робота залежить від шляху переходу системи з одного стану в інший. Розглянемо приклад ідеального газу. Зрозуміло, що тиск залежить не лише від об'єму газу, але і від температури, тому  $p = p(V, T)$ . Отже, при переході з початкового стану  $(V_1, T_1)$  у кінцевий  $(V_2, T_2)$  температура може змінюватися по різному, тому робота, яку виконає газ

$$A' = \int p(V, T) dV, \quad (1.16)$$

над зовнішнім середовищем, буде різною. Тобто робота залежить від шляху. Якщо би такого у нашому Всесвіті не було, то “теплові машини” стали б неможливими.

## 1.9. Застосування першого закону термодинаміки до інфінітезимальних процесів

До інфінітезимальних процесів співвідношення (1.2) можна записати у формі:

$$dU = \delta Q + \delta A + \delta Z. \quad (1.17)$$

Зокрема, якщо навколишнє середовище є одною простою системою, то

$$\delta A = -p^{(e)} dV + \sum_i X_i^{(e)} dx_i, \quad (1.18a)$$

$$\delta Z = \sum_j \mu_j^{(e)} dN_j = \sum_j \bar{G}_j^{(e)} dn_j, \quad (1.18b)$$

де  $p^{(e)}$  – тиск зовнішнього середовища,  $V$  – об'єм системи,  $X_i^{(e)}$  – сила  $i$ -го типу, що діє на систему зі сторони навколишнього середовища,  $x_i$  – координата, що відповідає силі  $X_i^{(e)}$ ,  $N_j$  – кількість молекул або молів  $j$ -го компоненти системи  $\mu_j^{(e)}$  – хімічний потенціал (однієї молекули або одного моля)  $j$ -ї компоненти навколишнього середовища. При квазістатичному інфінітезимальному процесі система перебуває майже у рівновазі із зовнішнім середовищем. У зв'язку з цим виконуються такі умови:

$$\delta A = -pdV + \sum_i X_i dx_i, \quad (1.19a)$$

$$\delta Z = \sum_j \mu_j dN_j, \quad (1.19б)$$

де  $p$ ,  $\mu_j$  – тиск і хімічний потенціал системи, які дорівнюють відповідним величинам для зовнішнього середовища, бо система перебуває з ним у рівновазі. Так само і зовнішні сили перебувають у рівновазі із силами дії системи на навколишнє середовище, тому верхній індекс  $e$  в  $X_i^{(e)}$  можна опустити.

*Позначення  $\delta$ .* Оскільки тепло, механічна робота, що здійснюється, та енергія перенесення маси залежать від характеру процесу, то відповідні нескінченно малі величина не є повними диференціалами функцій стану. Тому введено таке позначення  $\delta$ , щоб це позначити.

*Робота.* У загальному випадку сила  $X_i^{(e)}$ , з якою навколишнє середовище діє на систему, визначається так, що нескінченно мала робота, що виконується при зміні узагальненої координати  $x_i$ , дорівнює  $X_i^{(e)}dx$ . Вираз (1.19а) вкотре підкреслює це означення. У випадку тиску  $X \rightarrow -p$ . У квазістатичному процесі система перебуває у рівновазі з навколишнім середовищем, саме тому  $p^{(e)}=p$ , так як і  $X^{(e)}=X$  (внутрішня сила).

*Матеріальна взаємодія.* Аналогічно співвідношення (1.19б) можна розглядати як означення хімічного потенціалу  $j$ -ї компоненти навколишнього середовища. Поки що можемо сказати про хімічний потенціал те, що він є деякою характеристикою навколишнього середовища, що стосується  $j$ -ї компоненти системи. Детальніше ці питання з'ясуються надалі. У квазістатичному процесі  $\mu_j^{(e)}= \mu_j$ .

## 1.10. Теплоємність. Питома теплоємність

Нехай системі квазістатично передається кількість теплоти  $\delta Q$ . Припустимо, що це здійснюється за допомогою такого процесу,

внаслідок якого не змінюється величина  $x$  і збільшується температура системи на  $dT$ . Тоді величина

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.20)$$

називається *теплоємністю* системи для відповідного процесу. Теплоємність одиниці маси системи називають *питомою теплоємністю*. Теплоємність одного моля речовини називають *молярною теплоємністю*.

Оскільки величина  $\delta Q$  залежить від процесу, то вона стає його функцією лише тоді, коли процес є визначеним. Наприклад, теплоємність при сталому тиску (ізобарна теплоємність)  $C_p$  і теплоємність при сталому об'ємі (ізохорна теплоємність)  $C_v$ . Також можна формально визначити  $C_{ад} = 0$  для адіабатного процесу і  $C_{ізотер} \rightarrow \infty$  для ізотермічного процесу.

Установимо співвідношення між цими величинами у найпростіших випадках. Дослідимо  $C$  при нагріванні у рамках квазістатичних процесів так, щоб теплоємність системи розглядалася у стані термодинамічної рівноваги. Нехай задано температуру системи  $T$  і займає вона об'єм  $V$ . Тоді  $U$  є функцією цих параметрів  $U = U(T, V)$ . Тоді згідно з (1.11)

$$\begin{aligned} \delta Q = dU + \delta A' &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + p dV \\ &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right] dV. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Поділимо обидві частини на  $dT$  і врахуємо формулу (1.20). Отримаємо:

$$C = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V + \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right] \frac{dV}{dT}. \quad (1.22)$$

Якщо відбувається ізохорний процес, то  $dV = 0$  і одержимо формулу для ізохорної теплоємності

$$C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V. \quad (1.23)$$

Якщо ж відбувається процес ізобарного нагрівання, то згідно з (1.22) і з урахуванням (1.23), одержимо

$$C_p = C_v + \left[ \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T + p \right] \left( \frac{dV}{dT} \right) \Big|_p. \quad (1.24)$$

Звідси випливає, що  $C_p > C_v$ .

Отримані теплоємності вимірюються в одиницях енергії (теплоти) поділені на одиниці температури. Звідси висновок, що теплоємність у різних температурних шкалах буде різною. Однак

$C_p, C_v$  завжди більші від нуля згідно із визначенням температури (якщо тіло отримує теплоту, то його температура зростає). Окрім зазначених теплоємностей, можна ввести *питому теплоємність тіла*  $c = C/m$  – кількість теплоти, що треба надати тілу одиничної маси, для збільшення її температури на один градус.

Як видно з попередніх співвідношень, між різними теплоємностями існує однозначний зв'язок. Для різних речовин і агрегатних станів ці теплоємності мають конкретний вигляд та можуть залежати від різних величин.

### 1.11. Теплота та ентальпія

Припустимо, що перехід зі стану 1 у стан 2, що зумовлений тепловою взаємодією, може відбуватися також під впливом механічної взаємодії (процес I у (1.4)). Тоді кількість теплоти  $Q$ , яка вводиться при тепловій взаємодії (процес II у (1.4)), можна характеризувати еквівалентною роботою  $A$ . Цей спосіб передачі теплоти показує, вона може вимірюватися у одиницях роботи. Прийнята одиниця вимірювання визначається

$$1 \text{ кал} = 4,1840 \text{ Дж.}$$

Еквівалентність теплоти та роботи є також одним із формулювань першого закону термодинаміки. Експериментальне визначення теплового еквіваленту роботи було реалізовано Джоулем.

Якщо ж зміна стану системи відбувається при сталому тиску (ізобарний процес), то механічна робота (яку виконує система), що пов'язана зі зміною об'єму  $\Delta V$ , визначається як  $-p\Delta V$ . Якщо при

цьому не відбувається ніякої іншої роботи, то відповідно до першого закону термодинаміки має виконуватися тотожність:

$$U_2 - U_1 = -p(V_2 - V_1) + Q. \quad (1.25)$$

Тому зручно ввести функцію таку, що

$$(U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = Q,$$

$$H_2 - H_1 = Q,$$

$$H = U + pV. \quad (1.26)$$

Уведена величина  $H$  називається *ентальпією* або тепловою функцією системи.

Продиференціюємо вираз (1.26)

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

і врахуємо, що  $\delta A' = pdV$ , тоді

$$dH = (dU + \delta A') + Vdp =$$

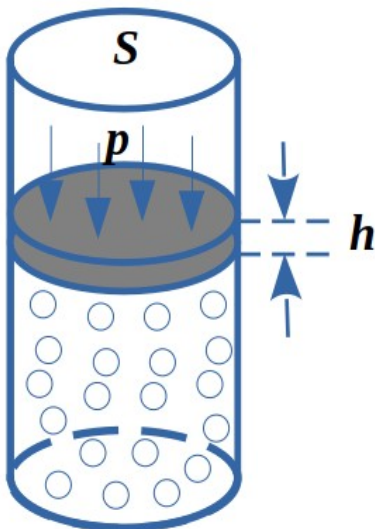
$$= \delta Q + Vdp$$

або

$$\delta Q = dH - Vdp. \quad (1.27)$$

З'ясуємо фізичний зміст ентальпії.

Розглянемо циліндричну посудину з поперечним перерізом  $S$ , яка наповнена газом. У ній є поршень, що створює зовнішній тиск  $p$ . Розглянемо розширену систему (газ + середовище, що створює тиск  $p$ ). Повна енергія такої розширеної системи дорівнює внутрішній енергії газу  $U$  та зовнішній енергії  $pSh = pV$ :



$$E = U + pV \equiv H. \quad (1.28)$$

Отже, ентальпія системи чисельно дорівнює повній енергії розширеної системи. По-іншому, зміст ентальпії впливає з формули (1.27): для ізобарних процесів  $p = \text{const}$ ,  $dp = 0$ , тому ( $\delta Q = dH$  зміна ентальпії чисельно дорівнює кількості поглинутої теплоти системою).

## 1.12. Рівняння стану

*Існування рівняння стану.* Для однозначного визначення термічно рівноважного стану системи зазвичай досить задати значення декількох функцій стану. Звідси з нульового начала термодинаміки (1.1) випливає, що між температурою у довільній шкалі і функціями стану має існувати функціональна залежність.

Якщо термічно рівноважний стан простого газу чи рідини визначається тільки двома змінними: тиском  $p$  і  $v$  – питомим об'ємом. Інколи кількість змінних може бути більшою. Наприклад, якщо газ перебуває у зовнішньому електричному чи магнітному полі, то значення напруженості електричного чи індукції магнітного також є тими змінними, від яких залежить стану газу. Якщо ж функціями стану є  $p$  і  $v$ , то таке співвідношення можна записати у вигляді:

$$T = f(p, v),$$

яке і є рівнянням стану. Аналогічно можна показати, що для більш складних загальних систем існують також функціональні співвідношення між температурою та необхідним і достатнім набором змінних, тобто існує рівняння стану. Однак термодинаміка не дає ніякої інформації про вигляд цієї функціональної залежності. Для кожної конкретної системи рівняння стану визначаються емпірично або методами статистичної фізики. У термодинаміці рівняння стану вважається заданим при означенні системи.

*Рівняння стану ідеального газу.* Рівняння стану для ідеального газу у загальному вигляді має вигляд:

$$pV = g(T).$$

Але за допомогою газової температурної шкали це рівняння набуває вигляду:

$$pV = NkT = nRT. \quad (1.29)$$

Тут  $n$  – кількість моль речовини,  $N$  – кількість молекул,  $k$  – стала Больцмана,  $R$  – універсальна газова стала. Будь-який реальний газ можна вважати ідеальним у граничному випадку високих



температур і низьких концентрацій. За допомогою II начала термодинаміки можна показати, що внутрішня енергія ідеального газу не залежить від об'єму (розділ 2, задача 1), тому

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad U = U(T). \quad (1.30)$$

Сам вигляд функції  $U(T)$  визначається емпірично або методами статистичної фізики. При нормальних температурах співвідношення:

$$U = n C_v^n T \quad (1.31)$$

є добрим наближенням для більшості чистих газів, тому молярна теплоємність буде сталою:

$$C_v^n = \begin{cases} 3/2 R, & (\text{одноатомний газ}), \\ 5/2 R, & (\text{двоатомний газ}), \\ 3 R, & (\text{багатоатомний газ}). \end{cases} \quad (1.32)$$

Рівняння стану ван дер Ваальса має вигляд

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (1.33)$$

де  $v = V/n$  – молярний об'єм,  $a$  і  $b$  – параметри ван дер Ваальса. Завдяки своїй простоті й аналітичній формі це рівняння часто використовується для описання реальних газів. Доцільно зазначити, що для реальних газів часто застосовують віріальні розклади, наприклад

$$pV = RT \left(1 + A_1/v + A_2/v^2 + \dots\right)$$

або

$$pV = RT \left(1 + B_1 p + B_2 p^2 + \dots\right),$$

де коефіцієнти  $A_1, A_2, B_1, B_2, \dots$  – віріальні коефіцієнти.

*Ідеальний парамагнетик і закон Кюрі.* Намагніченість  $M$  магнітного тіла є функцією зовнішнього магнітного поля напруженістю  $H$  і температури  $T$ . Речовину називають ідеальним парамагнетиком, якщо його рівняння стану має вигляд:

$$M = f\left(\frac{H}{T}\right), \quad f(0) = 0. \quad (1.34)$$

Зокрема якщо величина  $H/T$  мала, то рівняння (1.34) набуде простої форми:

$$M = \frac{CH}{T} \quad (1.35)$$

– закону Кюрі.

### 1.13. Заміна незалежних змінних

Інколи у термодинаміці як незалежні змінні розглядаються  $p$  і  $V$ , а інколи  $T$  і  $V$ . Тому запис частинних похідних у виг  $\partial U/\partial V$  ляді не визначає однозначно вибір незалежних змінних, отже при таких частинних похідних ставляться індекси, що вказують, які змінні залишаються сталими, наприклад  $(\partial U/\partial V)_p$ .

Деякі термодинамічні співвідношення є звичайними співвідношеннями між частинними похідними з різним набором незалежних змінних. Тому відповідні співвідношення отримуються простою заміною незалежних змінних.

Досить зручною є така тотожність: якщо три змінні  $x$ ,  $y$ ,  $z$  пов'язані функціональною залежністю, то можна вважати  $z$  функцією  $x$  та  $y$ , або  $x$  функцією  $y$  та  $z$ . У такому випадку маємо рівність:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1 \quad (1.36)$$

або

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{(\partial z/\partial y)_x}{(\partial z/\partial x)_y}, \quad (1.37)$$

що безпосередньо впливає із виразу

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \quad (1.38)$$

Якщо ж  $z = \text{const}$ , то  $dz = 0$ , то відношення  $dx/dy = (\partial x/\partial y)_z$  має мати вигляд (1.37).

## Приклади розв'язування задач

Задача 1. Отримати співвідношення Маєра  $C_p^n - C_v^n = R$  для одного моля ідеального газу й аналогічне співвідношення газу ван дер Ваальса.

### Розв'язання

Згідно з формулою (1.24)  $C_p = C_v + \left[ \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T + p \right] \left( \frac{dV}{dT} \right) \Big|_p$ . Для ідеального газу згідно з (1.30) внутрішня енергія не залежить від  $V$ , тому

$$C_p = C_v + p \left( \frac{dV}{dT} \right) \Big|_p. \quad (3д.1.1)$$

Рівняння стану ідеального газу (1.29) має вигляд

$$pV = nRT.$$

Тому звідси

$$\left( \frac{dV}{dT} \right) \Big|_p = n/pR. \quad (3д.1.2)$$

Цей вираз підставимо у (3д.1.1) і урахуємо, що  $n=1$  (один моль), отримаємо:

$$C_p = C_v + p \left( \frac{dV}{dT} \right) \Big|_p = C_v + p/pnR = C_v + nR,$$

а для одного моля ідеального газу  $C_p^n - C_v^n = R$ .

Для газу ван дер Ваальса рівняння стану має вигляд

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT,$$

де  $v = V/n$  – молярний об'єм, тому

$$\left( p + \frac{an^2}{V^2} \right) \left( \frac{V}{n} - b \right) = RT.$$

Урахуємо 1 моль, тоді

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (3д.1.3)$$

Далі необхідно визначити похідну  $\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$ . Тому (Зд.1.3)

потрібно розв'язати відносно об'єму (що не дуже зручно, але цілком можливо) або скористатися (1.37). Нехай  $x — V, y — T, z — p$ , тоді

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{(\partial z/\partial y)_x}{(\partial z/\partial x)_y}, \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{(\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T}.$$

Тепер розв'яжемо (Зд.1.1.3) відносно  $p$ :

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{і}$$

$$(\partial p/\partial T)_V = \frac{R}{V-b}, \quad (\partial p/\partial V)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}.$$

Отже,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{(\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T} = \frac{RV^3(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} \quad \text{і}$$

$$C_p = C_v + p \left(\frac{dV}{dT}\right)_p = C_v + p \frac{RV^3(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}. \quad (Зд.1.4).$$

Перевіримо чи одержаний вираз є правильним. Нехай  $a = 0$  і  $b = 0$ , тоді маємо ідеальний газ. Підставимо ці значення у попередній вираз:

$$C_p = C_v + p \frac{V}{T} = C_v + R.$$

Отримали співвідношення Маєра. Отже, (Зд.1.4) є правильним.

Задача 2. Вертикальний циліндр з площею поперечного перерізу  $S$ , наповнений ідеальним газом. Об'єм газу  $V$ . Циліндр закрито рухомим поршнем масою  $m$ . Яким стане  $V$ , якщо циліндр піднімати вертикально зі сталим прискоренням  $a$ ? Атмосферний тиск —  $p_0$ , а температура газу не змінюється.

#### Розв'язання

Якщо температура газу не змінюється, тоді це ізотермічний процес. Тоді рівняння стану для початкового і кінцевого станів має вигляд:

$$p_1 V_1 = nRT, \quad p_2 V_2 = nRT \rightarrow p_1 V_1 = p_2 V_2 \rightarrow V_2 = p_1/p_2 V_1 = p_1/p_2 V.$$

У початковий момент часу тиск газу визначається зовнішнім атмосферним тиском та тиском, що чинить поршень масою  $m$  під дією сили тяжіння:  $p_1 = p_0 + F_1/S = p_0 + mg/S$ . Після початку руху вгору тиск буде

$$p_1 = p_0 + F_2/S = p_0 + m(g+a)/S.$$

Таким чином, об'єм газу стане

$$V_2 = \frac{V(p_0 + mg)}{p_0 S + m(g+a)},$$

що і треба було визначити у задачі.

Задача 3. Обчисліть роботу, яку виконує 1 моль ідеального газу при його розширенні зі стану 1 у стан 2 при ізотермічному процесі.

Розв'язання

Робота, яку виконує розглядувана система над зовнішніми тілами ( $A'$ ), дорівнює роботі з протилежним знаком ( $-A$ ), яку виконують зовнішні тала над цією системою ( $A' = -A$ )

$$A' = \int_1^2 p dV.$$

Для одного моля рівняння стану ідеального газу  $pV = RT$ , тому

$$A' = \int_1^2 p dV = \int_1^2 T/V dV = T \int_1^2 \frac{dV}{V} = T \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Отримано відповідну роботу.

Задача 4. Знайдіть зв'язок між ізобаричним коефіцієнтом теплового розширення  $\alpha_p$ , ізотермічним коефіцієнтом стисливості  $\beta_T$  та ізохоричним коефіцієнтом зміни тиску  $K_V$ . За означенням ці коефіцієнти визначаються так:

$$\alpha_p = 1/V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; \quad \beta_T = -1/V \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T; \quad K_V = 1/p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (Зд.1.5)$$

Розв'язання

У довільному процесі

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp.$$

При ізохорному процесі  $dV=0$ , тому

$$0 = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT_V + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp_V.$$

Звідси

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

А з урахуванням (Зд.1.5) отримаємо

$$\alpha_p = \beta_T K_V p. \quad (Зд1.6)$$

Останній вираз і є шуканим співвідношенням.

Задача 5. Згідно із класичною механікою швидкість звуку в однорідному середовищі визначається формулою:

$$v_{sound} = \sqrt{\left( \frac{\varepsilon}{\rho} \right)}, \quad (Зд.1.7)$$

де  $\varepsilon$  – модуль пружності, а  $\rho$  – густина середовища. Знайдіть швидкість звуку в ідеальному газі. Розрідження і стиснення газу при поширенні звукової хвилі вважайте, що відбувається адіабатично.

#### Розв'язання

Згідно з рівнянням стану ідеального газу  $pV = nRT = \frac{m}{M} RT$ , а густина звідси

$$\rho = \frac{pM}{RT}.$$

За аналогією до (Зд.1.5)

$$\beta_{ad} = -1/V \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{ad}. \quad (Зд.1.8)$$

Адіабатичний модуль пружності є оберненою величиною до (Зд1.8), тому

$$\varepsilon_{ad} = - \frac{V}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{ad}}. \quad (Зд.1.9)$$

Застосуємо перше начало термодинаміки до адіабатного процесу у формі (1.21):

$$\begin{aligned}\delta Q = dU + \delta A' &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + p dV \\ &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right] dV.\end{aligned}$$

Оскільки процес адіабатний, то теплового обміну нема. Тому  $\delta Q = 0$ . Звідси

$$0 = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT_{ad} + \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right] dV_{ad}.$$

Внутрішня енергія ідеального газу не залежить від об'єму, тому частина похідна по об'єму дорівнює нулю. За означенням теплоємності при сталому об'ємі (1.23)

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V.$$

Тому

$$-C_V dT_{ad} = p dV_{ad}.$$

Поділимо обидві частини на  $C_V T_{ad}$  і одержимо:

$$\frac{-dT_{ad}}{T_{ad}} = \frac{p}{T} \frac{1}{C_V} dV_{ad}.$$

З рівняння стану відношення тиску до температури  $p/T = nR/V$  підставимо у попередній вираз

$$\frac{-dT_{ad}}{T_{ad}} = \frac{nR}{C_V} \frac{dV_{ad}}{V_{ad}}.$$

Рівняння Маєра  $nR = C_p - C_V$  застосуємо до попереднього виразу

$$\frac{-dT_{ad}}{T_{ad}} = \frac{C_p - C_V}{C_V} \frac{dV_{ad}}{V_{ad}} \rightarrow \frac{-dT_{ad}}{T_{ad}} = (\gamma - 1) \frac{dV_{ad}}{V_{ad}}, \quad (Зд.1.10)$$

де

$$C_p / C_V = \gamma \quad (Зд.1.11)$$

– показник адіабати. Отримане диференціальне рівняння (Зд.1.10) вже містить розділені змінні, тому знаходимо його розв'язок, інтегруючи рівняння:

$$-\ln|T| = (\gamma - 1) \ln|V| + \ln(const).$$

Потенціюючи, отримаємо рівняння адіабати

$$T V^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (\text{Зд.1.12})$$

З рівняння стану виразимо температуру через тиск  $T = pV/(nR)$  і рівняння адіабати набуде вигляду:

$$p V^{\gamma} = \text{const.} \quad (\text{Зд.1.13})$$

Тут вважається, що кількість речовини  $n$  є сталою величиною. Продиференціюємо попередній вираз

$$dp V^{\gamma} + p \gamma V^{\gamma-1} dV = 0.$$

Звідси

$$\frac{dV}{dp} \equiv \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{ad} = - \frac{V^{\gamma}}{\gamma p V^{\gamma-1}} = - \frac{1}{\gamma p V^{-1}} = - \frac{V}{\gamma p}.$$

Одержаний вираз підставимо у (Зд.1.8) і

$$\beta_{ad} = -1/V \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{ad} = \frac{1}{\gamma p}$$

або на основі (Зд.1.9)  $\varepsilon_{ad} = \gamma p$ .

Отже,

$$v_{\text{sound}} = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho M}} = \sqrt{\frac{\gamma R T}{M}}.$$

Отриманий вираз і є швидкістю звуку в газі. Як видно з формули, швидкість звуку у газі визначається його температурою, молярною масою та показником адіабати.

### Задачі для самостійного розв'язування

1. Обчисліть роботу, яку виконує 1 моль газу, що описується рівнянням ван дер Ваальса при його розширенні зі стану 1 у стан 2 при ізотермічному процесі.

2. Знайдіть роботу, яку виконує ідеальний газ при політропному розширенні від об'єму  $V_1$  до  $V_2$ . Початковий тиск газу  $p_1$ . Політропний процес – це процес при якому теплоємність не змінюється.



3. Знайдіть роботу, яку виконує ідеальний газ в адіабатичному процесі.

4. Визначіть молярну теплоємність газу у процесі  $p = \text{const}$   $V$ . Теплоємність  $C_V$  не залежить від  $T$  і  $V$ .

5. При ізотермічному розширенні водню маси  $m$ , взятого в об'ємі  $V$  при тискові  $p$ , була виконана робота  $A$ . Якими будуть параметри стану, якщо після ізотермічного розширення газ адіабатично стискується доти, доки не буде виконана така сама робота, що й при ізотермічному розширенні.

6. Доведіть співвідношення  $dp = k(-dV/V + \alpha_p dT)$ , де ізотермічний об'ємний модуль пружності  $k = -V(\partial p / \partial V)_T$ , а коефіцієнт теплового розширення при сталому тиску  $\alpha_p = (\partial V / \partial T)_p / V$ .

7. Розгляньте вертикальний стовп повітря нескінченної висоти зі сталим поперечним перерізом. Обчисліть його теплоємність, вважаючи, що повітря є ідеальним газом і перебуває у сталому гравітаційному полі.

8. Докажіть, що для однорідного магнітного тіла при сталій напруженості магнітного поля  $H$  теплоємність має вигляд:

$C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H - H \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H$ , де  $I$  – магнітний момент. Зміною об'єму при намагніченні знехтуйте.

9. Доведіть, що між ізотермічною та адіабатичною магнітною сприйнятливістю однорідної речовини існує таке співвідношення:

$\chi_{ad} = \frac{C_M}{C_H} \chi_T$ , де  $C_M$  – теплоємність при сталій намагніченості,  $C_H$  –

теплоємність при сталому магнітному полі. Зміною об'єму при намагніченні знехтуйте.

10. Нехтуючи внутрішнім тертям (в'язкістю) і теплопровідністю, доведіть, що сума густини ентальпії та густини кінетичної енергії стаціонарного потоку рідини чи газу залишається сталою. Вважайте, що внутрішні сили відсутні.

## Розділ 2. Другий закон термодинаміки

У цьому розділі розглядаються другий закон термодинаміки та проблеми, що пов'язані ним. Метою є з'ясування сутності цього закону та засвоєння поняття ентропії, яка є, можливо, найбільш важливою фізичною величиною.

### 2.1. Оборотні та необоротні процеси

*Оборотний процес.* Припустимо, що розглядувана система переходить зі стану  $\alpha$  в інший  $\alpha'$ . Термостат при цьому переходить зі стану  $\beta$  у стан  $\beta'$ . Якщо ж можливо у якийсь спосіб повернути одночасно і систему, і термостат у початковий стан, то такий процес  $(\alpha, \beta) \rightarrow (\alpha', \beta')$  називають оборотним.

Таке визначення оборотності є найбільш загальним. Часто зустрічається менш загальне визначення: розглянутий процес є оборотним, якщо на кожній стадії його можна обернути за допомогою нескінченно малих змін термостата. У цьому розумінні оборотний процес є не що інше, як квазістатичний процес, що розглянуто у параграфі 1.5. Будь-який квазістатичний процес у цьому розумінні – оборотний. Оборотний процес у широкому розумінні є необов'язково оборотним у вузькому. Наприклад, чисто механічні чи електричні явища є оборотними у широкому розумінні, однак вони можуть бути необоротними у вузькому. (Зокрема рух зарядженої частинки у зовнішньому магнітному полі. Щоб обернути напрямок руху, необхідно через наявність сили Лоренца змінити напрямок магнітного поля. Відповідно без зміни магнітного поля у вузькому розумінні такий рух не є оборотним). Як правило, розглядають оборотні процеси як комбінації чисто механічних або електромагнітних процесів і квазістатичних теплових процесів.

Відповідно ми можемо користуватися більш вузьким визначенням оборотності процесів. Оборотним будемо вважати квазістатичний процес. Насправді усі фізичні процеси відбуваються зі скінченною швидкістю і, відповідно, є необоротними, оскільки відбуваються з деяким “тертям”. Оборотний процес – це ідеалізація.

Процеси, які не можна провести зворотним способом називаються *необоротними*.

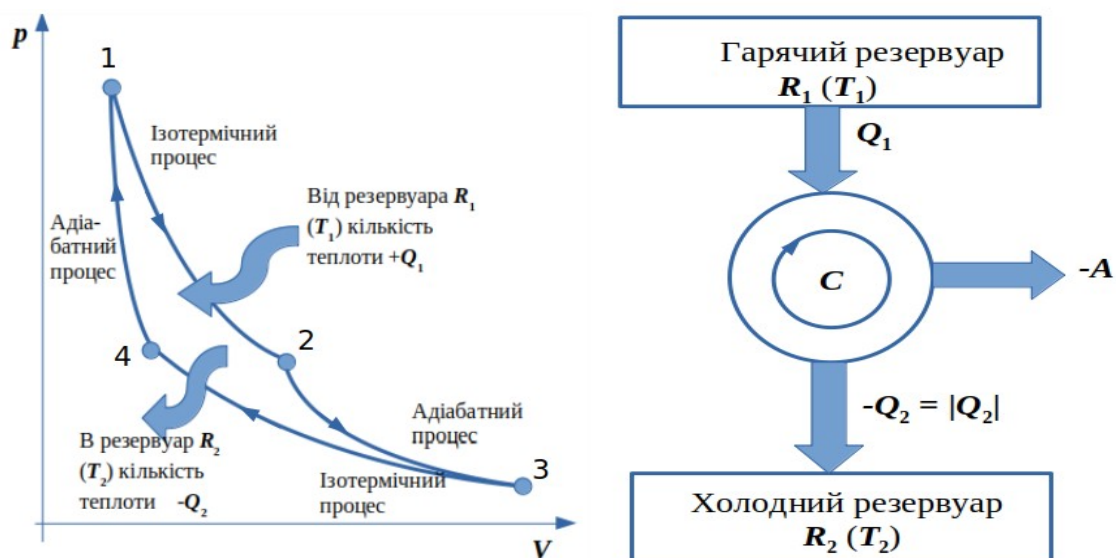
*Оборотні та необоротні цикли.* Нехай система, що вивчається, переходить зі стану  $\alpha$  в такий самий  $\alpha$ . Термостат при цьому переходить зі стану  $\beta$  у стан  $\beta'$ . При цьому процес переходу  $(\alpha, \beta) \rightarrow (\alpha, \beta')$  оборотним. Тоді перехід  $\alpha \rightarrow \alpha$  називається оборотним циклом. Якщо цей процес є необоротним, то і відповідний цикл – також необоротний. У випадку квазістатичної зміни процес є оборотним на кожній стадії.

*Оборотна та необоротна теплова машина.* Теплова машина – це пристрій, що дає змогу здійснювати роботу при циклічному процесі теплообміну між системою (робочим тілом) та термостатом. Така машина може бути оборотною або необоротною залежно від того, оборотним чи необоротним є відповідний цикл.

## 2.2. Цикл Карно

Одним із найбільш потужних методів дослідження проблем, що пов'язані з другим законом термодинаміки, є уявний експеримент, оснований на використанні циклу Карно. Зараз буде подано означення циклу Карно у вузькому розумінні для випадку, коли робочим тілом виступає ідеальний газ. Нехай при одному ізотермічному процесі система отримує від резервуара  $R_1$  ( $T_1$ ) кількість теплоти  $Q_1$ , а при другому – кількість теплоти  $Q_2$  від резервуара  $R_2$  ( $T_2$ ). Тоді можна записати:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (2.1)$$



Оскільки для доведення цього співвідношення досить рівняння стану ідеального газу і першого закону термодинаміки, то при вивченні другого закону термодинаміки його можна розглядати як відому лему. Доведемо (2.1). При переході 1–2 процес є ізотермічним. Тому внутрішня енергія ідеального газу не змінюється. Відповідно поглинута кількість теплоти при такому процесі дорівнює виробленій роботі

$$\int p dV.$$

Отже,

$$Q_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} nRT_1 \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.2)$$

Аналогічно у процесі 3–4.

$$Q_2 = \int_{V_3}^{V_4} p dV = \int_{V_3}^{V_4} nRT_2 \frac{dV}{V} = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (2.3)$$

Оскільки  $V_2 > V_1$  і  $V_4 < V_3$ , то  $Q_1 > 0$  і  $Q_2 < 0$ . Для адіабатних ділянок 2-3 та 4-1 маємо рівняння адіабат (Зд.1.12):

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}.$$

Поділимо одне рівняння на інше. Отримаємо

$$\left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left( \frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1} \rightarrow \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = \left( \frac{V_3}{V_4} \right).$$

Ці відношення підставимо у (2.1) і (2.2). Отримаємо

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_3}{V_4},$$

$$Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Виключивши з цих двох рівнянь  $nR \ln \frac{V_3}{V_4}$ ,

$$nR \ln \frac{V_3}{V_4} = \frac{Q_1}{T_1}, \quad nR \ln \frac{V_3}{V_4} = -\frac{Q_2}{T_2}.$$

отримаємо вираз (2.1):

$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \quad \rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Отже, лема доведена.

### 2.3. Другий закон термодинаміки

Другий закон термодинаміки є емпіричним, тому його можна сформулювати різними способами (які еквівалентні між собою). Наведемо їх.

*Принцип Клаузіуса.* Процес, при якому не відбувається ніяких змін, крім передачі тепла від гарячого до холодного тіла, є необоротним. Інакше кажучи, теплота не може спонтанно перейти від більш холодного тіла до більш гарячого без будь-яких інших змін у системі.

*Принцип Томсона (Кельвіна).* Процес, при якому робота переходить у тепло без будь-яких інших змін стану системи, є необоротним. Або інакше кажучи: неможливо перетворити на роботу всю кількість теплоти, взяту від тіла з однорідною температурою, не виконуючи ніяких інших змін станів системи.

*Принцип Каратеодорі.* Поблизу будь-якого термічно рівноважного стану 1 термічно однорідної системи існує інший стан 2, який як завгодно мало відрізняється від початкового стану 1. Стан 2 ніколи не може бути досягнутий зі стану 1 шляхом адіабатичного переходу.

Тут під терміном “інші зміни” розуміються такі зміни системи, які зберігаються після завершення процесу. У формулюванні Томсона суттєвою є умова циклічності машини. Дійсно, при ізотермічному розширенні ідеального газу все тепло, що взяте з теплового резервуара, можна перетворити на роботу. Однак такий не можна виконувати періодично. Еквівалентність цих тверджень буде доведено у задачах до цього розділу.

## 2.4. Коефіцієнт корисної дії загального циклу Карно

*Загальний цикл Карно.* Можна запропонувати низку узагальнень дещо вузького визначення циклу Карно, що наведено у параграфі 2.2. Однак ми будемо під узагальненим циклом Карно розуміти цикл, що здійснюється тепловою машиною, яка поглинає тепло  $Q_1$  і  $Q_2$  від двох теплових резервуарів  $R_1$  і  $R_2$  та здійснює роботу  $A = Q_1 + (-Q_2)$  над навколишнім середовищем (див. рисунок з параграфу 2.2). Відповідно цикл Карно складається з двох ізотермічних процесів і двох адіабатних процесів. Якщо усі процеси оборотні, то маємо *оборотний цикл Карно*.

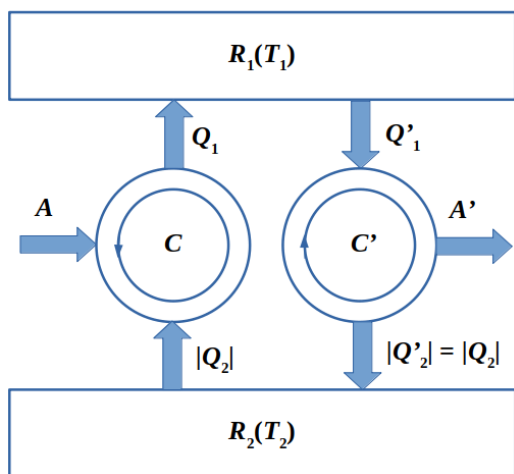
*Коефіцієнт корисної дії.* Якщо  $R_1$  є гарячим резервуаром, а  $R_2$  – холодним, то  $Q_1 > 0$ , а  $(-Q_2) < 0$  і  $A = Q_1 + (-Q_2) = Q_1 - |Q_2|$ , а коефіцієнт корисної дії (ККД) має вигляд:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}. \quad (2.4)$$

*Принцип Карно.* Якщо ККД оборотного циклу Карно, що відбувається між тепловими резервуарами  $R_1$  і  $R_2$ , однозначно визначається температурами  $T_1$  і  $T_2$  теплових резервуарів і не залежить від робочого тіла. Крім того, ККД  $\eta'$  будь-якого іншого необоротного циклу Карно, що відбувається між тими самими резервуарами, є меншим від ідеального, тобто

$$\eta = \eta(T_1, T_2), \quad \eta > \eta'. \quad (2.5)$$

**Доведемо це твердження. Розглянемо два цикли Карно  $C$  і  $C'$ .** Перший з них є оборотним. При цьому з



резервуару  $R_1$  береться кількість теплоти  $Q_1$ , а резервуару  $R_2$  віддається кількість теплоти  $|Q_2|$ . Також здійснюється робота  $A = Q_1 - |Q_2|$ . Цикл  $C'$  може бути оборотним і необоротним. У цьому циклі від з резервуару  $R_1$  береться кількість теплоти  $Q_1'$ , а з резервуару  $R_2$  віддається кількість теплоти  $|Q_2'| = |Q_2|$  і здійснюється

робота  $A' = Q_1' - |Q_2'|$ . Якщо ж цикл  $C$  запустити у зворотному порядку, то у результаті виконання обох циклів поглинається тепло  $Q_1' - Q_1$  із резервуара  $R_1$  і виконується робота

$$A' - A = Q_1' - |Q_2'| - (Q_1 - |Q_2|) = Q_1' - Q_1.$$

Відповідно до принципу Томсона, має виконуватися нерівність

$$A' - A \leq 0 \quad \text{або} \quad Q_1' \leq Q_1.$$

Відповідно

$$\eta' = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1'} \leq 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = \eta. \quad (2.6)$$

Якщо ж  $C'$  є оборотний, то  $C$  і  $C'$  можна змусити працювати у протилежних напрямках. Звідси випливає, що  $\eta = \eta'$ .

## 2.5. Абсолютна температура

Розглянемо довільну шкалу температур  $\theta_1$  і  $\theta_2$ . Нехай ці температури мають теплові резервуари  $R_1(\theta_1)$  і  $R_2(\theta_2)$  відповідно. Згідно з (2.1) для абсолютних температур можна записати таке співвідношення:

$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{|Q_2|}{Q_1}. \quad (2.7)$$



А згідно з (2.4) цей вираз можна подати через ККД оборотного циклу Карно, що діє між двома тепловими резервуарами:

$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \eta(\theta_1, \theta_2). \quad (2.8)$$

Відповідно до (2.1) температура, яку показує ідеальний газовий термометр є абсолютною. Щоб однозначно визначити абсолютну температурну шкалу, необхідно задати її значення у деякій опорній точці. Коли такою вибрана потрійна точка

$$T_{\text{потрійна точка води}} = 273.16^\circ \text{ K},$$

то таку шкалу називають *температурною шкалою Кельвіна*. Надалі у всіх випадках у цьому посібнику буде використовуватися абсолютна шкала температур, за винятком особливих випадків.

*Абсолютна шкала температур.* Абсолютною називають температурну шкалу, яка визначається термодинамічним методом що не залежить від вибору термодинамічної речовини. Нульова точка цієї шкали визначається як найнижча з термодинамічно можливих температур. Абсолютна шкала температур, якою користуються у теплофізиці на сьогодні, була введена лордом Кельвіном (Вільямом Томсоном) у 1848 р., тому її часто називають ще *шкалою Кельвіна*.

Для однозначного визначення шкали можемо скористатися будь-яким із двох способів. Перший з них базується на використанні двох фіксованих точок, що є вищими від нуля, причому різниці температур, яка відповідає цим точкам, приписується значення температури. Інший спосіб полягає у використанні однієї фіксованої точки, якій приписується визначене чисельне значення температури. До недавнього часу калібрування температурної шкали Кельвіна проводилося за двома фіксованими точками: точка плавлення льоду  $T_0$  і точка кипіння води  $T_0 + 100$  при тиску в одну атмосферу. Величину  $T_0$  можна виміряти за допомогою стандартного газового термометра. При низьких тисках рівняння стану реального газу можна записати у вигляді:

$$pV = \alpha + \chi p.$$

Виміряємо величини  $p, V, \alpha, \chi$  у двох вищезгаданих точках. Вважаючи  $\alpha = nRT$ , знаходимо

$$\alpha_0 = nRT_0, \quad \alpha_{100} = nR(T_0 + 100) \rightarrow T_0 = \frac{100 \alpha_0}{\alpha_{100} - \alpha_0}.$$

Вважаючи  $T_0 = 0^\circ\text{C}$ , отримаємо термодинамічну шкалу Цельсія. Звідси випливає, що  $-T_0^\circ\text{C}$  є абсолютним нулем при вимірюванні у цій температурній шкалі. Точні вимірювання у газові термометрії, які проведені французьким вченим Шаппої у період між 1887 і 1917 роками, дали значення  $T_0$  в інтервалі  $[273.048, 273.123]^\circ\text{C}$ . Сучасні вимірювання дають значення  $T_0$  в інтервалі  $[273.149, 273.174]^\circ\text{C}$ . А на X генеральній конференції мір та ваг у 1954 році прийняли вважати за потрійну точку води за фіксовану точку, якій відповідає температура 273.16. І було заново встановлено відповідність термодинамічної шкали Цельсія до Кельвіна так, що  $t^\circ\text{C} = T - 273.15$ .

## 2.6. Нерівність Клаузіуса для довільного циклу

Якщо система здійснює циклічний процес, при якому вона перебуває у контакті з термостатом і поглинає теплоту  $Q_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) з теплового резервуару  $R_i$  з температурою  $T_i^{(e)}$ , то справедлива така нерівність

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leq 0. \quad (2.9)$$

Сумування можна замінити інтегруванням, якщо зміна стану відбувається неперервно. Тоді (2.9) набуде вигляду:

$$\oint \frac{\delta Q}{T^{(e)}} \leq 0. \quad (2.10)$$

## 2.7. Ентропія

*Визначення.* Нехай деякий термічно рівноважний стан  $\alpha_0$  вибраний як початковий стан системи. Ентропія  $S(\alpha)$  в іншому рівноважному стані  $\alpha$  визначається співвідношенням:

$$S(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.11)$$

де інтегрування проводиться вздовж будь-якого квазістатичного процесу, що пов'язує стани  $\alpha_0$  і  $\alpha$ ,  $\delta Q$  – кількість теплоти, що поглинається системою при температурі  $T$  за нескінченно малу частину відповідного процесу. У диференціальній формі це співвідношення набуде вигляду:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.12)$$

Згідно з першим законом термодинаміки (1.5)  $dU = \delta A + \delta Q$ . Тому (2.12) можна записати так:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \delta A - \delta Z. \quad (2.13)$$

Якщо ж скористатися співвідношеннями (1.19а) і (1.19б), то (2.13) переходить у співвідношення Гіббса:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i X_i dx_i + \sum_j \mu_j dN_j. \quad (2.14)$$

Останнє фундаментальне рівняння, яке об'єднує перший та другий закони термодинаміки, можна записати у компактній формі:

$$dU = \sum_i y_i dY_i, \quad (2.15)$$

де  $y_i$  та  $Y_i$  можна поставити у відповідність величини та диференціали з (2.14). Для замкнутої системи, у якій відбувається тільки зміна об'єму, рівняння (2.14) переходить у таке рівняння:

$$dU = TdS - pdV. \quad (2.16)$$

*Ентропія.* Функція стану. Нехай  $L$  і  $L'$  є два квазістатичні процеси, що пов'язують стани  $\alpha_0$  і  $\alpha$ . Застосовуючи на оборотного циклу  $\alpha_0(L)$  і  $\alpha(L')\alpha_0$  співвідношення (2.10), отримаємо

$$\int_{\alpha_0(L)}^{\alpha} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\alpha(L')}^{\alpha_0} \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Як відомо з математики, це означає, що інтеграл

$$\int_{\alpha_0(L)}^{\alpha} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\alpha_0(L')}^{\alpha} \frac{\delta Q}{T}$$

визначається станами  $\alpha_0$  і  $\alpha$  та не залежить від  $L$  і  $L'$ . Відповідно, якщо стан  $\alpha_0$  є фіксованим, то інтеграл  $S(\alpha)$  є функцією стану, що визначається однозначно для стану  $\alpha$ .

*Зауваження.* Як зазначалося раніше,  $\delta Q$  не є повним диференціалом і залежить від процесу. Однак величина  $\delta Q/T$  є повним диференціалом для квазістатичного процесу і дорівнює нескінченно малій зміні ентропії  $dS$ . Інакше кажучи,  $T^{-1}$  є інтегрувальним множником для  $\delta Q$ .

## 2.8. Адитивність ентропії

Майже очевидно, що ентропія є екстенсивною величиною. Для однорідної термічно рівноважної системи ентропія пропорційна масі або об'єму, оскільки при переході системи з початкового стану у стан, що розглядається, кількість тепла, яка поглинається на кожній стадії процесу, пропорційна масі.

Термодинамічний стан у загальному розумінні є локально рівноважним. Нехай система складається з термічно рівноважних підсистем. У такому випадку природно узагальнити виведене раніше означення ентропії і вважати, що ентропія системи дорівнює сумі ентропій підсистем. Це означає, що повна ентропія має вигляд:

$$S = S_A(\alpha) + S_B(\beta) + \dots, \quad (2.17)$$

де частини системи  $A$ ,  $B$ , ... перебувають у станах  $\alpha$ ,  $\beta$ , ... з ентропіями  $S_A(\alpha)$ ,  $S_B(\beta)$ ... відповідно. Вираз (2.17) є узагальненим поняттям ентропії на випадок загального термодинамічного стану.

## 2.9. Загальне формулювання другого закону термодинаміки

Для процесу переходу означеної системи із термодинамічного стану  $\alpha'$  в інший стан  $\alpha''$  справедливі такі співвідношення

- другий закон термодинаміки:

$$\int_{\alpha'(L)}^{\alpha''} \sum \frac{\delta Q}{T^e} \leq \Delta S, \quad \Delta S = S(\alpha'') - S(\alpha'); \quad (2.18)$$

- перший закон термодинаміки:

$$\int_{\alpha'(L)}^{\alpha''} \sum \delta Q = \Delta U - A - Z, \quad \Delta U = U(\alpha'') - U(\alpha'). \quad (2.19)$$

Тут  $\delta Q$  – нескінченно мала кількість теплоти, яка отримується різними частинами системи від термостата (з температурою  $T^{(e)}$ ), сумування поширюється на усі частини системи, а інтегрування виконується вздовж “траєкторії” процесу. Знак дорівнює у (2.18) може бути лише для оборотного процесу. Для інфінітезимального процесу вираз (2.18) має вигляд:

$$\frac{\delta Q}{T^e} \leq dS. \quad (2.20)$$

Якщо температура системи однорідна, то можна вважати, що термостат має температуру, яка близька до температури системи. Тоді  $T^{(e)}$  можна замінити  $T$  системи. Після цього (2.20) переходить у таку форму:

$$\delta Q \leq T dS \quad (2.21a)$$

або

$$dU - T dS \leq \delta A + \delta Z. \quad (2.21b)$$

## 2.10. Напрямок реальних процесів

Процес  $L$  переходу між станами  $\alpha'$  і  $\alpha''$  конкретної системи не може бути реалізований, якщо при цьому порушується нерівність (2.18).

Обмеження	Напрямок зміни	Умова рівноваги
1. Загальна адіабатна система: $Q = 0$ .	$\Delta S \geq 0$	$S = \max$
1.1. Ізольована система: $Q = 0, A = 0, Z = 0, \Delta M = 0$ .	$(\Delta S)_{U, V, M} \geq 0$	$S = \max$

<p>2. Стала ентропія:  <math>\Delta S = 0</math>.</p> <p>2.1. Замкнута система, робота не виконується:  <math>\Delta S = \Delta M = A = 0</math>.</p> <p><math>\Delta M = 0</math> означає, що нема обміну речовиною.</p>	$\Delta U \leq A + Z$  $\Delta U \leq 0$	$\Delta U = \min$
<p>3. Замкнута система, температура стала:  <math>\Delta M = 0, \Delta T = 0</math>.</p> <p>3.1. Замкнута система, ізотерм. цикл:  <math>\Delta M = 0, \Delta T = 0</math>.</p> <p>3.2. Замкнута система, температура та об'єм сталі:  <math>\Delta M = 0, \Delta T = 0, \Delta V = 0</math>.</p> <p>3.3. Замкнута система, температура і тиск сталі  <math>\Delta M = 0, \Delta T = 0, \Delta T = 0</math>.</p>	$\Delta F \leq A$  $0 \leq A$  $\Delta F \leq 0$  $\Delta G \leq 0$	$F = \min$  $G = \min$

Це означає, що в цьому випадку, коли на систему накладені деякі обмеження, її стан може змінюватися тільки так, щоб виконувалася нерівність (2.18) з урахуванням зазначених обмежень. Якщо жодна з можливих змін не задовольняє нерівності (2.18), то ніякі зміни не можуть здійснюватися і система залишається у рівновазі. Це означає, що нерівність (2.18) є умовою можливості зміни стану або умовою рівноважності при різних обмеженнях. Ці умови вказані у таблиці, де  $A$  – робота, що здійснюється над системою,

$$F = U - TS \quad (2.22)$$

– вільна енергія Гельмгольца,

$$G = F + pV = H - TS \quad (2.23)$$

– енергія Гіббса (термодинамічний потенціал Гіббса).

## 2.11. Максимальна та мінімальна робота

*Принцип максимальної роботи.* Розглянемо можливі процеси, що можуть відбуватися у системі тіл, які не перебувають у термічній рівновазі між собою. Робота, що здійснюється у будь-якому з цих процесів над навколишнім середовищем, є максимальною, якщо процес оборотний.

Припустимо, що термостат характеризується температурою  $T^{(e)}$ , тиском  $p^{(e)}$  і хімічним потенціалом  $j$ -ї компоненти  $\mu_j^{(e)}$ . Нехай далі стан системи змінюється, і цій зміні відповідають прирости  $\Delta S, \Delta U, \Delta V, \Delta M$ . Перший закон термодинаміки для цього випадку набуде вигляду:

$$Q = \Delta U + p^{(e)} \Delta V - \sum_j \mu_j^{(e)} \Delta M_j - W,$$

де  $W$  – додаткова робота, яка здійснюється термостатом на системою, крім роботи, що пов'язана зі зміною об'єму. З другого закону термодинаміки (2.18)  $Q \leq T^{(e)} \Delta S$  випливають такі теореми:

$$\text{а) } W_{min} \equiv \Delta U - T^{(e)} \Delta S + p^{(e)} \Delta V - \sum_j \mu_j^{(e)} \Delta M_j \leq W. \quad (2.24)$$

Розглянемо випадок  $W_{min} > 0$ . Тоді робота  $W$ , яку має виконати термостат для реалізації переходу у системі, завжди буде **не** меншим від мінімальної роботи  $W_{min}$ . Робота  $W$  буде дорівнювати  $W_{min}$  лише у випадку оборотних змін.

$$\text{б) } W_{max} \equiv (\Delta U - T^{(e)} \Delta S + p^{(e)} \Delta V - \sum_j \mu_j^{(e)} \Delta M_j) \geq W. \quad (2.25)$$

Розглянемо випадок  $W_{max} > 0$ . Тоді робота  $W$ , яку можна отримати від системи  $W = |W| > 0$ , **не** буде перевищувати максимальну роботу  $W_{max}$ . Робота  $|W| = W_{max}$  тільки для оборотного процесу.

### Приклади розв'язування задач

Задача 1. Покажіть, що внутрішня енергія  $U$  речовини, що описується рівнянням стану  $p = f(V)$   $T$  не залежить від об'єму.

Розв'язання

Відповідно до (2.16) внутрішня енергія та ентропія задовольняють співвідношенням:

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV). \quad (3д.2.1)$$

Звідси

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}, \quad (3д.2.2)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (3д.2.3)$$

Із рівняння  $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$  (умова, що  $dS$  є повним диференціалом) маємо:

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)\right) + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T}\right).$$

Оскільки  $\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$ , бо внутрішня енергія є також повним диференціалом, то

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T}\right)_V \quad (3д.2.4)$$

або

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (3д.2.5)$$

Підставимо  $p = f(V) T$ . Тоді права частина (3д.2.5) перетвориться на нулю. Звідси,

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

тобто внутрішня енергія системи, що описується таким рівнянням стану  $p = f(V) T$ , не залежить від об'єму.

**Задача 2.** Внутрішня енергія одиниці об'єму  $u$  для газу є функцією тільки температури  $T$ . Рівняння стану газу має вигляд  $p = u(T) / 3$ . Визначіть функціональну форму  $u(T)$ .

#### Розв'язання

Розглянемо газ, що має температуру  $T$  і перебуває в об'ємі  $V$ . Внутрішню енергію газу подамо у вигляді:



$$U = V u(T). \quad (3д.2.6)$$

Підставляючи у співвідношення (3д.2.5) внутрішню енергію (3д.2.6) і рівняння стану з умови задачі, отримаємо

$$\left( \frac{\partial(V u(T))}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial u(T)/3}{\partial T} \right)_V - u(T)/3,$$

$$u(T) = \frac{1}{3} T \frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3} u(T) \rightarrow \frac{du(T)}{u(T)} = 4 \frac{dT}{T}.$$

Інтегруючи останнє рівняння, отримаємо

$$\ln u(T) = 4 \ln(T) + \ln const \rightarrow u(T) = const T^4. \quad (3д.2.7)$$

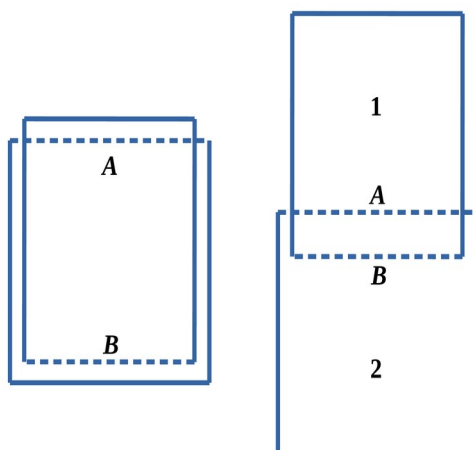
Отже, внутрішня енергія пропорційна 4-й степені температури. Прикладом такого газу є поле теплового випромінювання, тобто газ фотонів.

Задача 3. Відбувається дифузійне перемішування двох ідеальних газів, які у початковий момент перебували у двох посудинах, що мали однакові температури і тиски. Покажіть, що при цьому ентропія зростає на величину:

$$\Delta S = -R \left( n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right), \quad (3д.2.8)$$

де  $n_1, n_2$  – кількість молів компонент. Уважайте, що у процесі дифузії не відбувається зміна тиску і температури, а парціальні тиски кожної компоненти суміші пропорційні молярній концентрації.

### Розв'язання



Якщо гази ідеальні, то описуються рівнянням стану ідеального газу. Нехай у початковий момент гази 1 і 2 займали об'єми  $V_1 = n_1 RT/p$  і  $V_2 = n_2 RT/p$  та були розділені перегородками. Після усунення перегородки вони перемішалися внаслідок дифузії. Замість того, щоб розглядати дифузійний процес,

спочатку розглянемо процес, що обернено розділяє суміш газів у стані  $(V=V_1+V_2, T, p)$  на чисті гази, які перебувають у станах  $(V_1, T, p)$  і  $(V_2, T, p)$ . Такий процес може бути реалізований за допомогою пристрою, що зображений на рисунку. Контейнер об'ємом  $V$  складається з двох контейнерів, причому напівпроникна стінка  $B$  пропускає тільки частинки газу 2, а напівпроникна стінка  $A$  пропускає тільки частинки газу 1. Тиск, який чиниться на напівпроникну перегородку, яка не пропускає газ, дорівнює його парціальному тиску. Звідси випливає, що при розділенні двох контейнерів стінки контейнера з газом 1 зазнають парціальний тиск  $p_1$  так, що повна сила, яка діє на контейнер, дорівнює нулю. Відповідно при адіабатичному процесі робота не здійснюється, і внутрішня енергія й температури залишаються незмінними. Значить не відбувається зміни ентропії. Щоб повернути гази у початковий стан, розділені гази ізотермічно стискають від об'єму  $V$  до об'ємів  $V_1$  і  $V_2$  відповідно. Якщо процес ізотермічний, то внутрішня енергія не змінюється, тому перший закон термодинаміки для цієї системи набуде вигляду:

$$\delta Q = p dV \rightarrow dS T = p dV.$$

А з рівняння стану ідеального газу маємо  $p = nRT/V$ . Тому

$$dS = nR \frac{dV}{V}.$$

Інтегруючи цей вираз, отримуємо приріст ентропії для кожної компоненти

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1}{V}, \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_2}{V}. \quad (Зд.2.9)$$

Отже, сума  $\Delta S_1 + \Delta S_2$  є зміною ентропії при зворотному (оберненому) процесі розділення газів. Відповідно збільшення ентропії при прямому процесі (при дифузії) має бути:

$$\begin{aligned} \Delta S &= -(\Delta S_1 + \Delta S_2) = -R \left( n_1 \ln \frac{V_1}{V} + n_2 \ln \frac{V_2}{V} \right) = -R \left( n_1 \ln \frac{V_1}{V_1 + V_2} + n_2 \ln \frac{V_2}{V_1 + V_2} \right) \\ &= -R \left( n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right). \end{aligned} \quad (3д.2.10)$$

Тут використано, що об'єми  $V_1 = n_1 RT/p$  і  $V_2 = n_2 RT/p$ .

**Задача 4.** Доведіть, що якщо не відбувається обмін речовиною між системою і термостатом, то мінімальна робота  $dW_{min}$  дорівнює:  
 а) приросту вільної енергії  $dF$  при сталих температурі та об'ємі;  
 б) приросту термодинамічного потенціалу Гіббса  $dG$  при сталій температурі і тиску.

Розв'язання

При ізотермічному процесі температура системи не змінюється і дорівнює температурі термостату  $T^{(e)}$ , тому (2.24) набуде вигляду:

$$dW_{min} \equiv dU - T^{(e)} dS + p^{(e)} dV = dF + p^{(e)} dV. \quad (3д.2.11)$$

Тут використано означення вільної енергії (2.22). При сталому об'ємі  $dV=0$  (3д.2.11) означає, що  $dW_{min} = dF$ . Якщо тиск системи сталий і дорівнює зовнішньому тиску, то співвідношення (3д.2.11), згідно з означенням термодинамічного потенціалу (2.23), дає  $dW_{min} = dG$ .

**Задача 5.** Виведіть вираз для ентропії ідеального газу для випадку, коли питома теплоємність при сталому об'ємі  $C_V = C_V^0 = \text{const}$ .

Розв'язання

При квазістатичній зміні стану 1 моля ідеального газу зміна ентропії визначається виразом (2.16)

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}.$$

За допомогою означення теплоємності при сталому об'ємі та рівняння стану ідеального газу  $dU = C_V dT$ ,  $pv = nRT$  отримаємо

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV.$$

Відповідно

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0. \quad (Зд.2.12)$$

Тут  $S_0$  – стала інтегрування.

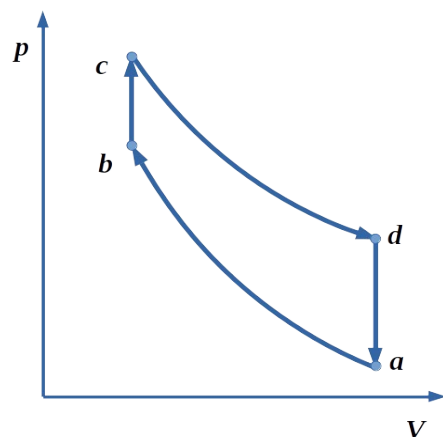
### Задачі для самостійного розв'язування

1. Було проведено вимірювання температури газу, що зазнав вільне розширення у вакуум. Отримайте рівняння, що описує зміну температури  $dT$  при вільному розширенні газу від об'єму  $V$  до  $V+dV$ .

2. Обчисліть густину ентропії поля випромінювання, використовуючи співвідношення між тиском і густиною внутрішньої енергії  $p = u(T) / 3$  та залежність густини внутрішньої енергії від температури  $u(T) = \text{const } T^4$ . Побудуйте графіки ізотерм та адіабат. Розгляньте також цикл Карно для такого газу.

3. Доведіть, що коефіцієнт корисної дії для циклу Отто має вигляд: Цикл  $\eta = 1 - (V_2/V_1)^{\gamma-1}$ . Отто є таким:

- a-b – адіабатичний стиск;
- b-c – ізохорне нагрівання;
- c-d – адіабатичне розширення;
- d-a – ізохорне охолодження.



4. Доведіть, що для газу ван дер Ваальса теплоємність при сталому об'ємі залежить тільки від температури. Знайдіть вирази для внутрішньої енергії та ентропії.

5. Визначіть зміну ентропії, вільної енергії і термодинамічного потенціалу Гіббса при стиску 1 моля ідеального газу від 1 до 100 атмосфер при температурі 20° С.

6. Доведіть співвідношення  $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ . Урахуйте, що ентропія та ентальпія – повні диференціали.

7. Ідеальний газ адіабатично розширюється із об'єму  $V_1$  у вакуум. Обчисліть зростання ентропії, якщо в кінцевому стані газ займе об'єм  $V_2$ . Доведіть, що процес розширення є необоротним.

8. Магнітна сприйнятливість парамагнітної речовини підлягає закону Кюрі  $\chi = C/T$  ( $C$  – константа), а внутрішня енергія  $U = aT^4$  ( $a$  – константа також). Знайдіть теплоту намагнічування, коли напруженість магнітного поля зростає від  $0$  до  $H_1$ , а температура залишається незмінною.

## Розділ 3.

### Термодинамічні функції та умови рівноваги

У цьому розділі розглядається третій закон термодинаміки. Основне завдання полягає у тому, щоб показати найбільш чітку структуру термодинаміки. Проводиться ще раз формулювання умов теплової рівноваги, оскільки вони лежать в основі застосування термодинаміки. У зв'язку з цим аналізуються термодинамічні нерівності і принцип Ле-Шательє-Брауна і розглянуто їх застосування до простих систем.

#### 3.1. Термодинамічні функції

Система у стані термодинамічної рівноваги характеризується *термодинамічними функціями (термодинамічними потенціалами)*, які є функціями відповідних незалежних змінних. Усі термодинамічні величини, що характеризують систему, можна отримати як частинні похідні від термодинамічних функцій. А так звані термодинамічні рівняння виражають собою зв'язок між термодинамічними величинами (*аналітичне формулювання термодинаміки*). Термодинаміка дає лише загальні форми термодинамічних функцій, але не може визначити їх конкретний вигляд для розглядуваних систем. Ці конкретні залежності встановлюються емпірично або за допомогою статистичної фізики.

Кожна термодинамічна функція залежить від свого власного набору змінних. Ці змінні називають природними незалежними. Якщо термодинамічна функція задана як функція природних змінних, то термодинамічні властивості системи визначені повністю. Якщо ж вона задана як функція іншого набору незалежних змінних, то для визначення усіх термодинамічних цього набору недостатньо. У таблиці наведено основні термодинамічні функції

Термодинамічні функції	Природні змінні	Повний диференціал
Внутрішня енергія $U$	$S, V, N_i$	$dU = T dS - p dV + \sum \mu_i dN_i$ (3.1)
Ентальпія $H = U + pV$	$S, p, N_i$	$dH = T dS + V dp + \sum \mu_i dN_i$ (3.2)
Вільна енергія $F = U - TS$	$T, V, N_i$	$dF = -SdT - p dV + \sum \mu_i dN_i$ (3.3)
Термодинамічний потенціал $G = F + pV = \sum N_i \mu_i$	$T, p, N_i$	$dG = -SdT - V dp + \sum \mu_i dN_i$ (3.4)
Великий термодинамічний потенціал $J = -pV = F - G$	$T, V, \mu_i$	$dJ = -SdT - p dV - \sum N_i d\mu_i$ (3.5)
Ентропія $S$	$U, V, N_i$	$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i$ (3.6)

### 3.2. Перетворення Лежандра

У загальному випадку термодинамічна функція  $L$  від природних незалежних змінних  $x, y, z, \dots$  має такий повний диференціал:

$$dL = X dx + Y dy + Z dz + \dots \quad (3.7)$$

Тут  $X, Y, Z, \dots$  – функції змінних  $x, y, z, \dots$ . Перетворенням Лежандра називається таке перетворення функції  $L$  і незалежних змінних:

$$L \rightarrow \bar{L} = L - Xx, \quad (3.8)$$

$$x, y, z, \dots \rightarrow X, y, z, \dots, \quad (3.9)$$

$$\bar{L} = -x dX + Y dy + Z dz + \dots \quad (3.10)$$

Різні термодинамічні функції, що подані у таблиці параграфу 3.1, отримуються за допомогою відповідних перетворень Лежандра із функцій  $U$  або  $S$ . Крім поданих функцій, існує значна кількість інших перетворень термодинамічних функцій, які можна отримати, наприклад, із внутрішньої енергії  $U$  ( $S, V, x_1, x_2, \dots, N_1, N_2, \dots$ ),

здійснюючи послідовно перетворення Лежандра за змінними  $x_1, x_2, \dots, X_1, X_2, \dots$ . Цими змінними можуть бути напруженість електричного поля, індукція магнітного поля, натяг тощо. Тому досить важко підібрати відповідну назву для такої термодинамічної функції.

### 3.3. Означення термодинамічних величин і термодинамічні співвідношення

1. *Теплоємність, питома теплоємність.* За допомогою співвідношень (1.20) та (2.12) отримаємо:

теплоємність при сталому об'ємі

$$C_v = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v; \quad (3.11a)$$

теплоємність при сталому тиску

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (3.11b)$$

2. *Перші похідні від термодинамічних функцій.* З (3.1)–(3.6) отримаємо:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = T, \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = -p, \quad \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S,V,N_j'} = \mu_j, \quad (3.12)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{p}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U,V,N_j'} = \frac{-\mu_j}{T}, \quad (3.13)$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -S, \quad \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = -p, \quad \left( \frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T,V,N_j'} = \mu_j. \quad (3.14)$$

Похідні від інших термодинамічних величин можна також отримати аналогічним способом.

3. *Питомі молярні величини.* У багатоконпонентній системі з компонентами  $j=1,2, \dots$  вираз:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_j} = \bar{\Phi}_j \quad (3.15)$$

визначає питому молярну величину,  $n_j$  – кількість моль  $j$ -ї компоненти, а  $\Phi$  – деяка екстенсивна змінна. Відповідно можна



ввести питому молярну енергію, питомий молярний об'єм, питому полярну ентропію, тощо.

4. *Теорема взаємності.* Якщо вираз (3.7) є повним диференціалом, то

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x} \quad \text{і так далі.} \quad (3.16)$$

Ці співвідношення є умовою того, що ліва частина рівняння (3.7) є повним точним диференціалом (умова інтегровності та умова існування функції  $L$ ). Відповідно на основі (3.16) можна легко записати співвідношення для диференціалів (3.1)-(3.6). Наприклад, з (3.14) маємо

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_N &= - \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}, \\ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_N &= - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}. \end{aligned}$$

Зважаючи, що  $F$  є повним диференціалом, то порядок похідних зліва можна змінювати, тому ліві частини однакові. Значить і праві також однакові. Тому

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (3.17)$$

За запропонованим алгоритмом можна отримати й інші співвідношення.

### 3.4. Третій закон термодинаміки (теорема Нернста-Планка)

*Ентропія хімічно однорідного тіла скінченної густини при прямуванні температури до абсолютного нуля прямує до граничного значення, що не залежить від тиску, густини чи фази.* Зручно вважати стан при  $0^\circ\text{C}$  деяким початковим і що

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 \equiv 0. \quad (3.18)$$

Тоді ентропія довільного стану визначається однозначно. Знайдену таким способом ентропію називають абсолютною.

З цієї теореми можна вивести декілька важливих наслідків:

1. Ніякими способами не можна досягнути абсолютного нуля.

2. Теплоємність, коефіцієнт теплового розширення й інші аналогічні величини прямують до нуля за умови, що абсолютна температура до нуля також прямує.

Що стосується історії теореми, то вона була виведена з низку експериментальних фактів і тому є (як й інші закони термодинаміки) емпірично встановленим принципом. Разом з нульовим, першим, другим законами термодинаміки утворює систему основних аксіом, на основі яких побудована логічна структура термодинаміки.

З точки зору статистичної фізики, третій закон термодинаміки є наслідком квантовомеханічної природи мікроскопічного руху матерії.

### 3.5. Принцип Ле-Шательє-Брауна

*Принцип Ле-Шательє.* Якщо система у стані рівноваги зазнає впливу  $A$ , то пряма реакція системи  $a$  буде така, щоб зменшити дію  $A$ . Нехай два тіла 1 і 2 перебувають у рівновазі при температурі  $T$ . Припустимо, що рівновага порушилася через збільшення температури тіла 1 (дія  $A$ ). Тоді тепло почне переходити від тіла 1 до тіла 2 (реакція  $a$ ). Наявність потоку теплоти  $\delta Q$  означає зменшення ентропії тіла 1  $\delta S = -\delta Q/T$ . Оскільки  $(\partial T/\partial S)_V = T/C_V > 0$ , то температура тіла 1 зменшується на величину

$$\delta T = (\partial T/C_V) \delta S = -\delta Q/C_V.$$

*Принцип Ле-Шательє-Брауна.* Якщо система у стані рівноваги зазнає впливу  $A$ , то зумовлена цим впливом непряма реакція  $b$  буде намагатися зменшити вплив  $A$ .

## Приклади розв'язування задач

Задача 1. Доведіть, що ентальпія системи дорівнює сумі внутрішніх енергій системи і джерела роботи, який здійснює на систему тиск  $p^{(e)}$ , що дорівнює тиску  $p$  у системі.

### Розв'язання

Розглянемо циліндр з площею поперечного перерізу  $s$ . На невагомий поршень поміщено вантаж масою  $M$  так, що зовнішній тиск  $p^{(e)}$  (зумовлений вантажем) дорівнює внутрішньому тиску газу. Тоді цей тиск визначається відомою формулою:

$$p = p^{(e)} = \frac{Mg}{s}, \quad (\text{Зд.3.1})$$

де  $g$  – прискорення вільного падіння. Якщо поршень перебуває на висоті  $z$ , то об'єм, який займає газ, дорівнює  $V = sz$ . Джерелом зовнішніх сил будемо вважати вантаж, що розташований на поршні, а також додатковий вантаж, що перебуває на фіксованому рівні поза циліндром. Вважаючи цей рівень нульовим, можна записати потенціальну енергію вантажу, що поміщений на поршень, у вигляді  $U_e = Mgz$ .

Розглянемо надалі зміну внутрішньої енергії  $U^*$  повної системи (газ + вантажі). Позначмо внутрішню енергію газу  $U$ . З урахуванням (Зд.3.1)

$$dU^* = dU + dU_e = dU + d(Mgz) = dU + d(psz) = d(U + pV) \equiv dH. \quad (\text{Зд.3.2})$$

Остання рівність виконується з точністю до константи. Перенесемо деякий додатковий вантаж  $dM$  з нульового рівня на поршень. При цьому робота виконана нашими руками буде  $dMg(z+dz) = dMgz$  (якщо знехтувати членами другого порядку малості типу  $dMdz$ ). І ця робота дорівнює  $Vdp$ . У виразі

$$dU^* = dU + pdV + Vdp \quad (\text{Зд.3.3})$$

перший доданок  $dU$  є зміною внутрішньої енергії газу, а доданок  $p dV$  (що зумовлений зміною висоти) разом з  $V dp$  задають зміну енергії джерела зовнішніх сил. Відзначимо, що за припущенням

$p=p^{(e)}$  (тиск газу  $p$  постійно перебуває у рівновазі із зовнішнім тиском  $p^{(e)}$ ), тому змінні  $M$  і  $z$  (які описують стан зовнішнього джерела чисто механічної роботи) однозначно визначаються змінними стану термодинамічної системи.

Задача 2. Доведіть, якщо зміна стану системи відбувається при сталому тиску  $p^{(e)}$ , причому як до, так і після переходу вона перебуває у стані теплової рівноваги, то поглинуте системою тепло дорівнює зростанню ентальпії, незалежно від того чи ці зміни оборотні чи ні.

Розв'язання

Відповідно до першого закону термодинаміки для переходу з одного рівноважного стану 1 до іншого 2 при сталому тиску  $p^{(e)}$  маємо

$$U_2 - U_1 = Q + A = Q - p^{(e)}(V_2 - V_1). \quad (\text{Зд.3.4})$$

При цьому вважається, що не відбувається ніякого обміну роботою з навколишнім середовищем (окрім зміни об'єму). Оскільки  $p=p^{(e)}$  як у стані 1, так і 2, то

$$(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = Q. \quad (\text{Зд.3.5})$$

Само тому ентальпію ще називають тепловою функцією.

Хоча за приклад взято газу, однак висновки зберігаються такими ж самими і мають загальний характер.

Задача 3. Виходячи із третього закону термодинаміки, покажіть, що теплоємність прямує до нуля при прямуванні температури до нуля.

Розв'язання

Теплоємність для деякого заданого процесу можна записати у вигляді  $C_x = T(\partial S / \partial T)_x$ . Т  $(\partial S / \partial T)_x$  ут є частинною похідною за температурою, яка взята при сталій величині  $x$ . Згідно з третім законом термодинаміки при  $T \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} S &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{TS}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{[\partial(TS)/\partial T]_x}{(\partial T/\partial T)_x} \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} [S + T(\partial S/\partial T)_x] = \lim_{T \rightarrow 0} S + \lim_{T \rightarrow 0} C_x. \end{aligned} \quad (Зд.3.6)$$

Оскільки  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ , то і  $\lim_{T \rightarrow 0} C_x = 0$ .

### Задачі для самостійного розв'язування

1. Доведіть, що виконується таке співвідношення між внутрішньою енергією, ентропією, об'ємом, температурою, тиском і теплоємністю при сталому об'ємі:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = -C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}.$$

2. Для ідеального газу відома теплоємність при сталому об'ємі  $C_V = Nf(T)$  ( $N$  – кількість молекул). Знайдіть вільну енергію, внутрішню енергію, ентропію та хімічний потенціал.

3. Покажіть, що у випадку газу, тиск якого при сталому об'ємі змінюється пропорційно абсолютній температурі, ентропія зростає при збільшенні об'єму.

4. Покажіть, що вільне адіабатичне розширення газу від об'єму  $V$  до  $V+dV$ , де  $dV > 0$ , є необоротним процесом.

5. Покажіть, що адіабатичне розширення газу із стані  $p$  до стану  $p+dp$  (процесі Джоуля-Томсона), де  $dp < 0$ , є необоротним процесом.

6. Коефіцієнт об'ємного розширення при сталому тиску для газів є додатним. Доведіть, що у випадку квазістатичного адіабатного розширення завжди відбувається пониження температури, яке має велику абсолютну величину, ніж при

відповідному зменшенні тиску при адіабатичному процесі Джоуля-Томсона.

7. Доведіть нерівність  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H < 0$ .

8. Доведіть нерівність  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U > 0$ .

9. Отримайте термодинамічний потенціал для суміші ідеальних газів, які містять  $n_1$  та  $n_2$  моль компонент.

10. Отримайте формулу для обчислення теплоємності при сталому об'ємі як функцію температури, об'ємі та хімічного потенціалу.

## Список використаних джерел

- 1 Венгер Є.Ф., Грибань В.М., Мельничук О.В. Основи статистичної фізики і термодинаміки : навчальний посібник. Київ : Вища школа, 2004. 255 с.
- 2 Волчанський О.В., Гур'євська О.М., Подопрігора Н.В. Термодинаміка і статистична фізика : навчальний посібник для студ. ф.-м. фак. вищ. пед. навч. закл. Кіровоград : ТОВ "Сабоніт", 2012. 431 с.
- 3 Казанський В.Б. Статистична фізика та термодинаміка : навчальний посібник. Харків : ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2008. 140 с.
- 4 Кобилянський В.Б. Статистична фізика. Київ : Вища школа, 1972. 235 с.
- 5 Корольок С., Мельничук С., Валь О. Основи статистичної фізики та термодинаміки. Чернівці : Книги-XXI, 2004. 348 с.
- 6 Kubo R. Thermodynamics. An Advanced Course with Problems and Solutions. Amsterdam : North Holland Publishing Company, 1968. 300 p.
- 7 Федорченко А.М. Теоретична фізика : підручник : у 2 т. Т. 2. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика. Київ : Вища школа, 1993. 415 с.

Електронне навчальне видання

Роман Лешко,  
Ігор Білинський

# ТЕРМОДИНАМІКА ТА СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА

## Частина 1. Термодинаміка

Дрогобицький державний педагогічний університет  
імені Івана Франка

**Редактор**

*Ірина Невмержицька*

**Технічний редактор**

*Лужецька Ольга*

**Коректор**

*Артимко Ірина*

Здано до набору 22.06.2023 р. Формат 60x90/16. Гарнітура Times.  
Ум. друк. арк. 4,000. Зам. 57.

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка.  
(Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру  
видавців, виготівників та розповсюджувачів видавничої продукції ДК  
№ 5140 від 01.07.2016 р.). 82100, Дрогобич, вул. Івана Франка, 24, к. 31.