

ТЕРМОДИНАМИКА

Александр Акопян, действ. чл. АН Армянской ССР

Об едином выражении законов смещения термодинамического равновесия

(Представлено 15 XII 1948)

1. В статье⁽¹⁾, появившейся в 1946 г., впервые сформулировано понятие „термодинамическая связь“ и выведены четыре неравенства, совокупность которых полностью охватывает содержание законов смещения устойчивого термодинамического равновесия в материально изолированных системах.

Впоследствии удалось эти четыре неравенства заменить одним совершенно простым утверждением, применимым ко всем (материально изолированным и материально неизолированным) системам.

Кроме того оказалось, что если помимо макросвязей (ранее названных просто связями) ввести в рассмотрение микросвязи, то чисто термодинамическим путем получаются вполне общие качественные результаты в области, в которой статистическая механика приводит к количественным результатам, а феноменологическая термодинамика до сих пор не могла ничего сказать.

В настоящей заметке выведена единая форма законов смещения равновесия материально изолированных систем. В следующей заметке эта единая форма будет распространена и на системы, в которых массы компонентов изменяются.

2. Обозначения. Каждый параметр, изменение которого необходимо для совершения работы внешней обобщенной силой, назовем рабочим параметром. x_i , X_i и dW_i суть соответственно рабочий параметр, сопряженная внешняя обобщенная сила и ее элементарная работа* $dW_i = \{X_i dx_i \quad i=1, 2 \dots n$.

Полная элементарная внешняя работа

$$dW = \sum_1^n X_i dx_i. \quad (1)$$

dQ —элементарное количество тепла, подведенного системе извне,

$$dU = dQ + dW; \quad (2)$$

* Ниже [§ 6, ф. ф. (18), (19)] элементарная работа выражена посредством площади, т.к. при переменной силе X произведение Xdx дает только член первого порядка малости.

U, U_k — внутренняя энергия всей системы, k -той фазы; S или x_0 — энтропия, T или X_0 — абсолютная температура.

$$dQ = TdS - \Delta, \quad (3)$$

где бесконечно малая величина Δ положительна в необратимых процессах, $\Delta = 0$ в обратимых процессах. m_k^r, μ_k^r — масса и химический потенциал компонента A^r в k -той фазе, $k = 1, 2, \dots, \varphi$.

За параметры любой термически однородной системы могут быть приняты $x_1 \dots x_n, S, m_1^1, \dots, m_\varphi^c$. Следовательно

$$U = f(x_1, \dots, x_n, S, m_1^1, \dots, m_\varphi^c). \quad (4)$$

Известно, что

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial m_k^r} = \frac{\partial U_k}{\partial m_k^r} = \mu_k^r. \quad (5)$$

Частную производную $\frac{\partial U}{\partial x_i}$ обозначим через τ_i . Нетрудно убедиться, что τ_i — внутренняя обобщенная сила, соответствующая x_i . Таким образом имеем

$$dU = TdS + \sum_1^n \tau_i dx_i + \sum_1^\varphi \sum_1^c \mu_k^r dm_k^r. \quad (6)$$

В правой части (6) все слагаемые одного и того же вида $Z_j dz_j$; при этом Z_j и z_j являются сопряженными величинами; за z_j приняты параметры S, x_i, m_k^r ; а величины Z_j (т. е. T, τ_i, μ_k^r) суть функции состояния.

3. „Термодинамическая связь“. Макросвязь, микросвязь.

1° В абсолютно изолированной системе внутренняя энергия не может изменяться (даже, если изменяются Z_j и z_j). Примеры убеждают, что иногда внутренняя энергия изменяется, когда все Z_j постоянны. Таким образом, как это и вытекает из (6), необходимым (но не всегда достаточным) условием изменения внутренней энергии является изменение части параметров z_j .

Чем больше в выражении (6) число дифференциалов dz_j , отличных от 0, тем у нас больше способов изменять внутреннюю энергию.

Каждое из условий $dz_j = 0$ уменьшает число различных способов изменения внутренней энергии системы и названо [в статье (1)] „термодинамической связью“ (или короче — связью).

Таким образом, связью является любое из условий

$$S = \text{const}, \quad x_i = \text{const}, \quad m_k^r = \text{const}.$$

В последующем связь, выражаемую условием $dz_j = 0$, будем называть макросвязью, в отличие от других связей, названных микросвязями.

2° Очевидно, внутренняя энергия зависит также и от деталей, относящихся к частицам, образующим систему, и не рассматриваемых в феноменологической термодинамике.

Таковыми обстоятельствами являются, например, (а) характер дви-

жения молекул, (б) характер относительного движения частиц одной и той же молекулы, (в) возможность изменения электрического момента молекул и т. д.

3° Пусть, например, $d\varphi_x, d\varphi_y, d\varphi_z$ суть бесконечно малые углы поворота молекулы относительно осей OX, OY, OZ за бесконечно малый промежуток времени.

Аналогично условиям $dz_j = 0$ каждое из условий

$$d\varphi_x = 0, d\varphi_y = 0, d\varphi_z = 0$$

тоже уменьшает число способов изменения внутренней энергии и представляет пример микросвязи.

Другими примерами микросвязи могут служить условия

$$dl_x = 0, dl_y = 0, dl_z = 0,$$

где l — электрический момент молекулы, а l_x, l_y, l_z — проекции этого вектора на координатные оси.

4. Некоторые равенства, заменяющие основные неравенства термодинамики.

Предполагая систему материально изолированной и термически однородной, можно положить согласно (3.)

$$dQ = TdS - \Delta \quad (7)$$

и тогда

$$dU = TdS + dW - \Delta \quad (8)$$

$$dF = -Sdt + dW - \Delta, \quad (9)$$

где F — свободная энергия, а

$$dW = \sum_1^n X_i dx_i \quad \text{согласно (1).}$$

В тех случаях, когда обобщенные силы $X_h, X_{h+1}, \dots, X_n$ постоянны, обозначив

$$U - \sum_h^n X_i x_i \quad \text{через } \psi_h, \quad F - \sum_h^n X_i x_i \quad \text{через } \omega_h,$$

имеем из (8) и (9)

$$d\psi_h = TdS + \sum_1^{h-1} X_i dx_i - \Delta \quad (10)$$

$$d\omega_h = -Sdt + \sum_1^{h-1} X_i dx_i - \Delta \quad (11)$$

5. λ_p процессы; λ'_p процессы.

1° В произведениях вида $Z_j dz_j$, входящих в выражения (7)–(11), пары величин T, S или (см. обозначения) $X_0, x_0; X_1, x_1; \dots, X_n, x_n$ являются сопряженными.

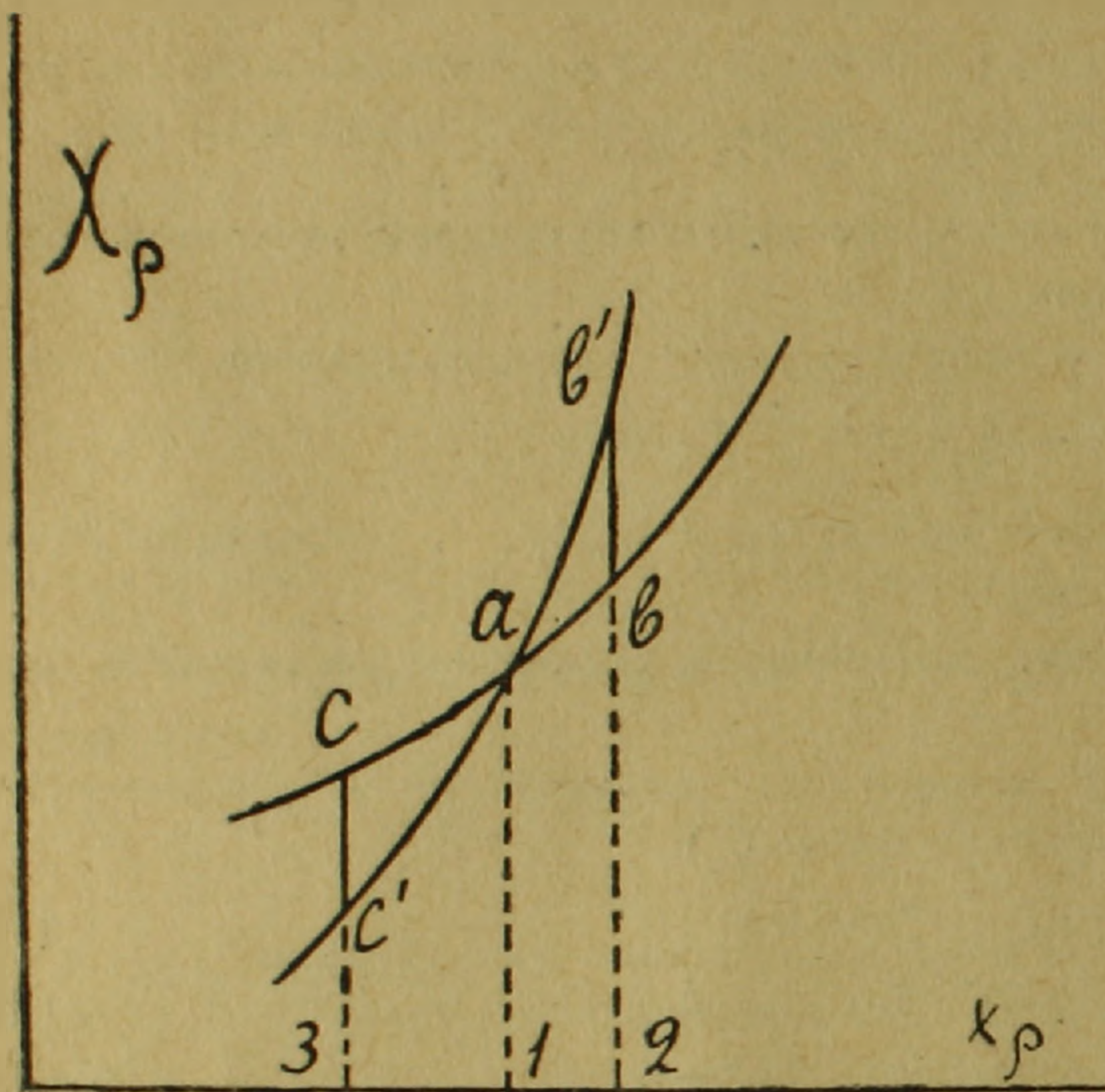
Назовем λ_p процессом обратимый процесс, в котором:

(а) одновременно изменяются только две сопряженные величины X_p и $x_p, p = 0, 1$;

(б) в каждой из сопряженных пар $X_\sigma, x_\sigma (\sigma = 1, 0, \sigma \neq p); X_2, x_2; \dots, X_n, x_n$ одна из сопряженных величин остается постоянной. Пусть,

например, будут постоянными $x_2, x_3, \dots, x_{h-1}$ и $x_h, x_{h+1}, \dots, x_n$ и или x_2 или x_3 ;

(в) макро- и микросвязи, наложенные на систему, сохраняются неизменными.



Обозначим через λ'_p обратимый процесс, удовлетворяющий только что приведенным требованиям (а) и (б) и отличающийся от λ_p процесса наличием новых — „дополнительных“ — связей. Назвав — ради краткости — связи, наложенные на систему в λ_p и λ'_p процессах, соответственно λ_p связями и λ'_p связями, можем сказать, что λ'_p связи состоят из λ_p связей и дополнительных связей.

2° Пусть cab и $c'ab'$ — линии λ_p и λ'_p процессов

в координатной системе* $X_p - x_p$ (рис.). Влияние наложенных на систему связей, вообще, настолько значительно, что линия λ'_p процесса как правило не совпадает с λ_p линией (тем не менее такое совпадение иногда имеет место). Устойчивость равновесия является необходимой предпосылкой возможности обратимого процесса. Следовательно линии cab и $c'ab'$ суть геометрические места устойчивых равновесий соответственно при λ_p связях и λ'_p связях.

Без дополнительных связей $c'ab'$ не будет геометрическим местом равновесных состояний. Пусть ab и ab' — бесконечно малые дуги и бесконечно близкие состояния b и b' лежат на прямой $x_p = \text{const}$. При таких условиях в состоянии b' система может считаться бесконечно мало отклоненной от состояния b устойчивого равновесия. Согласно положению: „удаление связей, поддерживающих равновесие в состоянии b' , бесконечно мало отклоненном от состояния b устойчивого равновесия, вызывает необратимый процесс, приближающий систему к состоянию b' , удаление дополнительных связей в состоянии b' вызовет необратимый процесс $b'b$, в котором $x_p = \text{const}$ “.

* „Условия устойчивости“ предписывают, чтобы на обеих линиях cab и $c'ab'$ одновременно было: или $\frac{\partial X_p}{\partial x_p} > 0$ или $\frac{\partial X_p}{\partial x_p} < 0$. Результаты (18), (19), (20) справедливы и в последнем случае.

Таким образом очевидно, что можно перевести систему из a в b двумя способами:

посредством λ_p процесса ab ;

посредством λ'_p процесса ab' и необратимого процесса $b'b$, в котором $x_p = \text{const}$.

Более подробное рассмотрение процессов ab и $ab'b$ приводит к единому выражению законов смещения устойчивого равновесия.

6. Вывод выражения законов смещения равновесия.

1° Относительно X_σ и x_τ можно сделать три предположения:

(α). x_τ постоянна в процессах λ_p и λ'_p (и в процессе $b'b$)

(β). X_σ постоянна в процессах λ_p и λ'_p (и в процессе $b'b$)

(γ). X_σ постоянна в процессах λ_p , λ'_p и $b'b$; x_τ постоянна в λ_p процессе и переменна в процессах λ'_p и $b'b$.

(Случай, когда x_τ постоянна в λ_p процессе и переменна в λ'_p процессе, противоречит условию, что λ'_p связи состоят из λ_p связей и дополнительных связей, и потому не рассматривается).

Поэтому представляется 6 возможностей: 3 случая

(α), (β), (γ) при $\sigma = 0$, $\tau = 1$ и те же случаи при $\sigma = 1$, $\tau = 0$.

Ввиду полной однотипности достаточно рассмотреть один из них.

2° Разберем, например, случай (α) при $\sigma = 0$, $\tau = 1$. В процессе ab —по пункту (б) определения λ_p процесса—постоянны $X_2, \dots, X_{n-1}$ и $X_n, \dots, X_n$; кроме того по (α) (σ) = 0, $x_\tau = \text{const}$, т. е. $dS = 0$; наконец в силу обратимости λ_p процесса $\Delta = 0$. Следовательно, по (10) (рис.)

$$d\psi_n = \text{пл. } 1ab21. \quad (12)$$

Дополнительные связи в λ'_p процессе могут состоять из микро- и макросвязей. В числе последних могут быть связи, выражаемые условиями

$$d'x_n = d'x_{n-1} = \dots = d'x_g = 0. \quad (13)$$

(Наложение таких связей не нарушает постоянства сопряженных обобщенных сил $X_n, X_{n+1}, \dots, X_g$. Так, например, постоянство объема поддерживается не внешним давлением, а абсолютной жесткостью стенок сосуда).

Определим приращение ψ_g при переходе системы из a в b . В процессе λ_p

$$d\psi_g = d\psi_n + d \sum_n^g X_i x_i$$

и по (12)

$$d\psi_g = \text{пл. } 1ab21 + d \sum_n^g X_i x_i \quad (14)$$

В процессе ab'

$$d'\psi_g = d'\psi_n = \text{пл. } 1ab'21 \quad (15)$$

согласно (13)

В необратимом процессе $b'b$ $\Delta > 0$, $dx_i = 0$ и поэтому приращение ψ_g

$$\delta\psi_g = -\Delta + \delta \sum_n^g X_i x_i \quad (16)$$

Итак
$$d\psi_g = d'\psi_g + \delta\psi_g \quad (17)$$

причем
$$\delta \sum_h^g \psi_g = d \sum_h^g X_i x_i ,$$

так как в процессе ab'
$$d'x_h = d'x_{h+1} \dots = d'x_g ,$$

а $X_h, X_{h+1}, \dots X_g$ постоянны во всех трех процессах. Таким образом (14)—(17) дают:

$$\text{пл. } lab'21 - \text{пл. } lab21 = \Delta > 0. \quad (18)$$

Рассмотрев вместо процессов $ab, ab'b$ процессы $ac, ac's$ (рис.), мы бы получили (т. к. площади $lac31$ и $lac'31$ отрицательны)

$$| \text{пл. } lac'31 | - | \text{пл. } lac31 | < 0. \quad (19)$$

К (18) и (19) мы бы пришли также, рассмотрев остальные 5 возможных случаев в предположении, что λ'_p линия не совпадает с λ_p линией. Имея в виду возможность совпадения этих линий, приходим к совершенно общему результату, представляющему единую форму всех законов смещения устойчивого равновесия в материально изолированной системе.

Теорема (20). В координатной системе $X_p - x_p$ линия λ_p процесса не может оказаться круче линии λ'_p процесса с дополнительными связями.

(20) справедлива независимо от природы дополнительных связей. Применяя (20), целесообразно в λ'_p процессе вводить только одну дополнительную связь. В следующей заметке будет показано, что (20) сохраняет силу и в случае материально неизоллированных систем.

Сектор математики и механики
Академии Наук Армянской ССР
Ереван, 1948, ноябрь.

ԱՆԵՔՍԱՆԴՐ ՇԱԿՈՐՅԱՆ

**Թերմոդինամիկական հավասարակշռության փոփոխման օրենքների
միասնական տրամաբանության մասին**

Նախորդ աշխատության⁽¹⁾ հավասարակշռության փոփոխման օրենքների բովանդակությունն ընդգրկող չորս անհավասարությունները ներկա գեկույցում փոխարինված են մեկ, միանգամայն ընդհանուր և պարզ որակական (20) թեորեմով: Այս թեորեմի կիրառման ընդգրկած ընդլայնված է «միկրոկապ» զաղափարի մոծմամբ:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

1. А. А. Акопян. Тр. Ерев. Политехн. Ин-та, стр. 15—44, 1946.