

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И АСТРОФИЗИКА

УДК 532.6

О НЕКОТОРЫХ ЗАБЛУЖДЕНИЯХ И ПАРАДОКСАХ В ТЕРМОДИНАМИКЕ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ

В. М. Самсонов

Тверской государственной университет
кафедра теоретической физики

На двух примерах: выводе уравнения состояния идеального парамагнетика и уравнения Рутгерса для скачка теплоемкости при сверхпроводящем переходе – показано, что формальное применение метода аналогий в термодинамике сложных систем может привести к парадоксам и явно ошибочным результатам.

Ключевые слова: *термодинамика сложных систем, идеальный парамагнетик, сверхпроводящий переход.*

1. Введение. Метод аналогий широко и продуктивно применяется в физике как для получения принципиально новых результатов, так и для интерпретации уже полученных иными методами. В частности, если принять, что момент инерции J является аналогом массы m , угол поворота $\overline{\Delta\varphi}$ аналогом вектора перемещения $\overline{\Delta r}$, а момент силы \overline{N} аналогом силы \overline{F} , то легко получить все основные соотношения динамики вращательного движения:

$$\vec{\varepsilon} = \overline{N}/J, dA = \overline{N} \cdot \overline{\Delta\varphi}, E_k = J\omega^2/2,$$

где $\vec{\varepsilon}$ – угловое ускорение, dA – элементарная работа, E_k – кинетическая энергия, ω – угловая скорость. В качестве второго примера можно отметить аналогию между полевой частицей – фотоном и частицей вещества. Эта аналогия позволила Л. де-Бройлю выдвинуть концепцию квантово-волнового дуализма света и вещества.

Последовательно метод аналогий в физике был рассмотрен Я.И. Френкелем [1]. Этот метод широко используется и в термодинамике сложных систем, т.е. систем с дополнительными параметрами. Но хотя методы термодинамики широко используются в физической химии, теории магнетиков и диэлектриков, в физике межфазных явлений и других разделах физики, нам известна лишь одна русскоязычная монография [2], посвященная данному направлению термодинамики. Вместе с тем, следует отметить, что основные концепции термодинамики сложных систем и соответствующие результаты достаточно полно представлены во всех более или менее современных учебниках по термодинамике [3-5].

Напомним, что простыми системами или p, V, T -системами называются термодинамические системы, характеризующимися тремя

параметрами состояния: давлением p , объемом V и абсолютной температурой T . Элементарная работа dA простой системы выражается соотношением

$$dA = pdV, \quad (1)$$

т.е. работа равна произведению интенсивного параметра p на приращение экстенсивного параметра V . В общем случае элементарная работа dA выражается суммой произведений обобщенных сил X_i на изменение сопряженных с ними обобщенных координат x_i :

$$dA = \sum X_i dx_i \quad (2)$$

Системы, характеризующиеся другими параметрами, помимо p , V и T , называются сложными системами или системами с дополнительными параметрами. В качестве примеров можно привести следующие пары сопряженных параметров: $-H$ и M , $-E$ и P , $-\gamma$ и ω , $-\hat{\sigma}$ и $\hat{\varepsilon}$, где H – напряженность магнитного поля, M – намагниченность образца, E – напряженность электрического поля, P – поляризация образца, γ – поверхностное натяжение, ω – площадь межфазной поверхности, $\hat{\sigma}$ – тензор напряжений, $\hat{\varepsilon}$ – тензор деформаций. Таким образом, работа намагничивания будет равна $-HdM$, работа поляризации $-EdP$, работа по изменению площади межфазной поверхности $-\gamma d\omega$, а работа деформации $-V(\hat{\sigma}:d\hat{\varepsilon})$. Знак «минус» в выражениях $dA = -HdM$ и $dA = -EdP$ обуславливается тем, что работа по намагничиванию и поляризации реально совершается над системой, т.е.

$$dW = -dA = HdM$$

и

$$dW = -dA = EdP,$$

где dW – работа, совершаемая над системой. Знак «минус» в выражении $dA = -\gamma d\omega$ обусловлен тем, что самопроизвольно площадь поверхности стремится не увеличиваться, а уменьшаться. Наконец, знак «минус» в выражении для работы деформации обусловлен тем, что тензор напряжений $\hat{\sigma}$ и тензор давлений \hat{P} отличаются знаком ($\hat{\sigma} = -\hat{P}$). Таким образом, на первый взгляд, все соотношения термодинамики магнетиков можно получать заменой p на H и V на $-M$, а соотношения термодинамики диэлектриков – заменой p на E и V на $-P$.

Однако, как будет показано ниже на примерах термодинамики магнетиков и сверхпроводников, такое элементарное применение метода аналогий в термодинамике сложных систем может привести к ошибочным результатам. Выяснена и причина указанного парадокса.

2. Парадокс уравнения состояния парамагнетиков. Если, используя метод аналогий, попытаться вывести уравнение адиабаты для идеального парамагнетика, то в уравнении адиабаты идеального газа

$$pV^\gamma = const, \quad (3)$$

следует произвести замены $p \rightarrow H$, $V \rightarrow -M$ или $p \rightarrow -H$, $V \rightarrow M$, поскольку отнесение знака «минус» к обобщенной силе или обобщенной координате имеет условный характер. Тогда вместо (3) получим

$$-HM^\gamma = \text{const},$$

т.е.

$$HM^\gamma = \text{const}, \quad (4)$$

где $\gamma = C_H/C_M$ – показатель адиабаты для магнетика (для идеального газа $\gamma = C_p/C_v$).

На самом же деле уравнение (4) ошибочно, и правильный результат отвечает соотношению

$$HM^{-\gamma} = \text{const}. \quad (5)$$

Таким образом, метод аналогий приводит в данном случае к неверному уравнению. Этот факт уже отмечался ранее [3]. Согласно И.П. Базарову, замена $p \rightarrow -H$, $V \rightarrow M$ возможна лишь в дифференциальных соотношениях термодинамики, но может привести к ошибкам в интегральных соотношениях. Действительно, если воспользоваться общим интегральным соотношением адиабаты

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_x dX + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_x dx = 0,$$

то получим правильные уравнения адиабаты как для идеального газа ($X = p$, $x = V$), так и для идеального парамагнетика ($X = -H$, $x = M$). Однако причина того, что только дифференциальные соотношения термодинамики допускают применение метода аналогией остается не ясной. Более того, как будет показано в следующем разделе, метод аналогий далеко не всегда применим даже к дифференциальным соотношениям термодинамики.

3. Парадокс в термодинамике сверхпроводящего перехода.

Покажем, что если воспользоваться методом аналогий для вывода формулы Рутгерса, описывающей скачок теплоемкости при сверхпроводящем переходе, т.е. при переходе из нормального состояния проводника в сверхпроводящее, то мы столкнёмся с еще одним парадоксом, который, на первый взгляд, представляется неразрешимым. Для описания этого парадокса остановимся сначала на выводе указанной формулы, который представлен в [3]. В [3] И.П. Базаров исходит из обобщенного уравнения Эренфеста

$$\Delta C_x = -T \left(\frac{dx}{dT}\right)^2 \cdot \Delta \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_T \quad (6)$$

для скачка теплоемкости ΔC_x при фазовом переходе второго рода. Формула (6) получается из исходного уравнения Эренфеста

$$\Delta C_p = -T \left(\frac{dp}{dT}\right)^2 \cdot \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \quad (7)$$

если от давления p перейти к общему обозначению обобщенной силы X , а от объема V к общему обозначению обобщенной координаты x .

Согласно [3], в уравнении Эренфеста (6) надо положить $X = H$ и $x = M$. Иными словами, уравнение Эренфеста для магнитного перехода можно получить с помощью замен $p \rightarrow H$, $V \rightarrow M$ в уравнении (7), хотя, как уже отмечалось выше, аналогом V является не M , а $-M$, если в качестве аналога p рассматривать H .

Во внешнем магнитном поле сверхпроводник ведет себя как диамагнетик, т.е. вектор намагниченности \vec{M} направлен противоположно напряженности магнитного поля \vec{H} , причем магнитная индукция B_s внутри сверхпроводника равна нулю (эффект Мейснера):

$$B_s = H + 4\pi M_s = 0. \quad (8)$$

Здесь и в дальнейшем используется система Гаусса.

В соответствии с указанными выше заменами в уравнении Эренфеста, получаем следующее уравнение для скачка теплоемкости:

$$\Delta C = C_s - C_n = -T \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{H_c=0}^2 \cdot \Delta \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T, \quad (9)$$

где C_s – теплоемкость в сверхпроводящем состоянии, C_n – теплоемкость в нормальном состоянии, H_c – критическое значение напряженности магнитного поля. Согласно (8),

$$M_s = -\frac{1}{4\pi}H, \quad \chi_s = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = -\frac{1}{4\pi},$$

где χ_s – магнитная восприимчивость в сверхпроводящем состоянии. Поскольку магнитная восприимчивость в нормальном состоянии

$$\chi_n = \left(\frac{\partial M_n}{\partial H} \right)_T$$

намного порядков меньше единицы, то ею можно пренебречь по сравнению с магнитной восприимчивостью сверхпроводника. Соответственно,

$$\Delta \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M_s}{\partial H} \right)_T - \left(\frac{\partial M_n}{\partial H} \right)_T \approx -\frac{1}{4\pi}$$

и при $H_c = 0$ получаем формулу Рутгерса

$$\Delta C = C_s - C_n = \frac{T_c}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{H_c=0}^2, \quad (10)$$

которая предсказывает, что $C_s > C_n$. Этот эффект согласуется с имеющимися экспериментальными данными, и, на первый взгляд, представленный выше вывод формулы (10) безупречен. На самом же деле это далеко не так. Как во введении к данной работе, так и в главе 1 учебного пособия [3] отмечается, что для магнетика в качестве обобщенной силы X действительно выступает напряженность магнитного поля H , но в качестве сопряженной с $X = H$ обобщенной координаты x не M , а $-M$. Но если вместо замен $p \rightarrow H$, $V \rightarrow M$ перейти к заменам $p \rightarrow H$, $V \rightarrow -M$, то в правой части формулы Рутгерса изменится знак, и, соответственно, уточненный таким образом вывод

будет предсказывать неверное соотношение между теплоемкостями нормальной и сверхпроводящей фаз.

Возникший парадокс разрешается следующим образом. При выводе базовой формы (7) уравнения Эренфеста, относящейся к p, V, T -системе, использовалось не выражение для работы простой системы

$$dA = pdV,$$

а соотношение

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (11)$$

вытекающее из существования уравнения состояния $F(p, V, T) = 0$. Легко видеть, что соотношение (11) ковариантно по отношению к замене $V \rightarrow -V$. Уравнение состояния не относится к соотношениям термодинамики, хотя и широко используется в ней. Именно через уравнение состояния учитывается специфика рассматриваемой термодинамической системы. Проблема ковариантности или нековариантности как термодинамических соотношений, так и соотношений, вытекающих из уравнения соотношения, по отношению к замене $x \rightarrow -x$, очевидно, еще не рассматривалось ранее.

Применительно к магнетизму, вместо (11) будем иметь

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = -1 \quad (12)$$

Последнее соотношение ковариантно по отношению к замене $M \rightarrow -M$. Следовательно, вариант (9) уравнения Эренфеста действительно надо было получать с помощью замен $p \rightarrow H, V \rightarrow M$, не обосновывая это тем, что H выступает в качестве обобщенной силы, а M – в качестве сопряженной с H обобщенной координаты.

4. Заключение. Из изложенного выше следует, что метод аналогий в термодинамике действительно является достаточно продуктивным. Однако при его применении необходимо тщательно анализировать и сравнивать системы-аналоги. В противном случае возможны явно ошибочные результаты и парадоксы. Как правило, такого рода ошибки связаны с неверными знаками величин, фигурирующих в соотношениях термодинамики сложных систем.

Список литературы

1. Френкель Я.И. Метод аналогий в физике. // Френкель Я.И. на заре новой физики Л.: Наука, 1970. С.259-274.
2. Сычев В.В. Сложные термодинамические системы. М.: Энергия, 1970. 232 с.
3. Базаров И.П. Термодинамика. С.Пб.-М.-Краснодар: Лань, 2010, 377 с.
4. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. термодинамика. Статистическая физика и кинетика. М. Наука, 1977.
5. Квасников В.З. Сверхпроводимость и сверхтекучесть. М.: Просвещение, 1968. 152 с.
6. Тилли Д.Р., Тилли Дж. Сверхпроводимость и сверхтекучесть. М.: Мир, 1977. 304 с.

ON SOME PARADOXES IN THERMODYNAMICS OF COMPLEX SYSTEMS

V. M. Samsonov

Tver State University

Chair of Theoretical Physics

It has been shown that formal in thermodynamics of complex systems may result in paradoxes and completely wrong results. The conclusion was illustrated by two examples: derivations of the stars equation of the ideal paramagnetic and of the Rhutgers equation for the heat capacity discontinuity at the superconductive transition.

Keywords: *thermodynamics of complex systems, ideal paramagnetic, superconductive transition.*

Об авторе:

САМСОНОВ Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики Тверского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор, e-mail: samsonoff@inbox.ru;

