

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
фізичний факультет

В.В. ДАЦЮК

**ТЕРМОДИНАМІКА ТА СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА**

Конспект лекцій

Київ - 2018

## Передмова

Конспект лекцій призначено для студентів 3-го – 4-го курсу фізичного факультету. Мета конспекту — допомогти зробити перший крок у вивченні термодинаміки та статистичної фізики. Наступними кроками мають бути розв'язки задач і більш глибоке вивчення курсу за допомогою підручників. Автор цього конспекту пропонує задачі збірника [1]. Список рекомендованих підручників і збірників задач містить 18 найменувань [1–18]. Звичайно, є багато інших гарних підручників і довідників. Можна використовувати також і їх.

У конспекті важлива, нейтральна та додаткова інформація друкуються по-різному. Пояснення дано наприкінці списку скорочень.

## Список позначень

- $A$  — робота;  
 $\mathbf{B}$  — вектор індукції магнітного поля;  
 $c$  — теплоємність;  
 $c_P$  — теплоємність за сталого тиску;  
 $c_V$  — теплоємність за сталого об'єму;  
 $c_X$  — теплоємність за сталого параметра  $X$ ;  
 $d$  — знак диференціала;  
 $D(\varepsilon)$  — густина станів однієї частинки;  
 $e$  — заряд електрона,  $e = 1.602 \times 10^{-19}$  Кл;  
 $e$  — число  $e = \exp(1) = 2.718$ ;  
 $E_n$  — енергія системи  $N$  частинок, яка перебуває у стані  $n$ ;  
 $\mathbf{E}$  — вектор напруженості електричного поля;  
 $g$  — кратність виродження енергетичного рівня, найчастіше  $g = 2s + 1$ , де  $s$  — спин частинки;  
 $F$  — вільна енергія Гельмгольца;  
 $\mathcal{F}$  — сила;  
 $G$  — потенціал Гіббса;  
 $h$  — стала Планка,  $h = 6.626 \times 10^{-34}$  Дж·с,  $\hbar = h/(2\pi)$ ;  
 $\hbar\omega$  — коливальний квант;  
 $H$  — ентальпія;  
 $\mathcal{H}$  — функція Гамільтона;  
 $\mathbf{H}$  — вектор напруженості магнітного поля;  
 $k$  — стала Больцмана,  $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$  Дж·К;  
 $kT$  — теплова енергія;  
 $m$  — маса частинки;  
 $m_e$  — ефективна маса електрона провідності у твердому тілі;  
 $m_p$  — ефективна маса дірки в напівпровіднику;  
 $\mathbf{M}$  — магнітний момент середовища;  
 $\langle n_\tau \rangle$  — середня кількість частинок у стані  $\tau$ ;  
 $N$  — кількість частинок;  
 $N_A$  — число Авагадро,  $N_A = 6.022 \times 10^{23}$  моль $^{-1}$ ;  
 $n_e$  — концентрація електронів,  $n_e = N_e/V$ ;  
 $P$  — тиск;  
 $\mathcal{P}$  — вектор поляризації середовища;

$Q$  — кількість тепла;  
 $R$  — універсальна газова стала,  $R = 8.314$  Дж/(К·моль);  
 $s$  — питома ентропія,  $s = S/N$ ;  
 $S$  — ентропія;  
 $\mathfrak{S}$  — площа поверхні, позначена літерою  $S$  шрифту Fraktur (Œaaktur);  
 $T$  — абсолютна температура;  
 $u$  — питома внутрішня енергія,  $u = U/N$ ;  
 $U$  — внутрішня енергія;  
 $\mathcal{U}$  — потенціал взаємодії між частинками;  
 $\mathbf{v}$  — вектор швидкості частинки;  
 $v$  — питомий об'єм;  
 $V$  — об'єм;  
 $Z$  — статистичний інтеграл або статистична сума системи  $N$  частинок;  
 $z_1$  — статистичний інтеграл або статистична сума, знайдені для однієї частинки;  
 $\alpha_P$  — коефіцієнт об'ємного розширення;  
 $\beta$  — коефіцієнт стисливості;  
 $\gamma$  — показник адіабати,  $\gamma = c_P/c_V$ ;  
 $\gamma_V$  — ізохорний коефіцієнт тиску;  
 $\epsilon$  — діелектрична проникність;  
 $\epsilon_0$  — діелектрична стала,  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ ;  
 $\epsilon_\tau$  — енергія частинки, що перебуває в стані  $\tau$ ;  
 $\epsilon_\Phi$  — енергія Фермі;  
 $\eta$  — коефіцієнт корисної дії;  
 $\chi$  — парамагнітна сприйнятливість;  
 $\lambda_{dB}$  — довжина хвилі де Бройля;  
 $\mu$  — хімічний потенціал;  
 $\mu_B$  — магнетон Бора,  $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}$  Дж/Т;  
 $\Xi$  — велика статистична сума;  
 $\sigma$  — коефіцієнт електропровідності;  
 $\zeta$  — коефіцієнт поверхневого натягу;  
 $\tau$  — час вільного пробігу частинки;  
 $\Omega$  — великий термодинамічний потенціал.

### **Важлива інформація**

Важливу інформацію, яку потрібно запам'ятати, окреслено рамкою.

### **Додаткова інформація**

Додатковий або допоміжний матеріал відокремлено від основного тексту зубчастими смугами та надруковано іншим шрифтом.

# Розділ 1

## Термодинаміка

### *Лекція 1. Аксиоматика термодинаміки*

#### **1.1 Методи термодинаміки та статистичної фізики**

Термодинаміка і статистична фізика — окремі розділи фізики, що вивчають процеси в макроскопічних тілах.

*Об'єкт* термодинаміки і статистичної фізики — макроскопічні тіла, які складаються з великої кількості частинок. Наприклад, число Лошмідта, — кількість молекул у кубічному см за 0 °С і нормального атмосферного тиску (101,3 кПа = 760 Торр), дорівнює  $N_L = 2.69 \times 10^{19} \frac{1}{\text{см}^3}$ . Число Авагадро — кількість частинок в одному молі речовини —  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$ .

У курсі „Термодинаміка та статистична фізика” вивчатимуться макроскопічні системи, — в основному, гази, але також і конденсовані речовини, електрони та квазічастинки в твердих тілах, гетерофазні системи.

Внаслідок того, що кількість частинок (атомів, молекул) у макроскопічних системах є великою, для їх вивчення не можна застосувати методи класичної і квантової механіки. 1) По-

перше, це зв'язано з тим, що кінематична задача про сумісний рух системи частинок стає пекельно складною. 2) Однак, існує і інша, важливіша, причина. Зі збільшенням кількості частинок в системах виникають нові явища. Наприклад, термодинаміка й статистична фізика використовують поняття тепла, ентропії, яких немає ані в класичній, ані в квантовій механіці. Для моделювання в рамках класичної і квантової механіки кількість частинок  $N$  не повинно бути великою. Навпаки, явища, що вивчають термодинаміка і статистична фізика, спостерігаються лише в системах з великою кількістю частинок. Умову  $N \rightarrow \infty$  називають *термодинамічною границею*.

Термодинаміка і статистична фізика вивчають однакові об'єкти але відрізняються *методами* дослідження.

### Означення

**Термодинаміка** вивчає процеси взаємоперетворення тепла, роботи, енергії хімічних реакцій, а також стани систем, що складаються з різних речовин, які можуть перебувати в різних агрегатних станах. Термодинаміку можна віднести до феноменологічних моделей, тобто моделей, які ґрунтуються на узагальненні дослідних даних.

**Статистична фізика** — розділ фізики, в якому властивості термодинамічних систем встановлюються за допомогою статистичних усереднень, використовуючи моделювання руху окремих частинок відповідно до законів класичної або квантової механіки.

У другій половині XVIII ст. в Англії розпочалася індустріальна революція, яка впродовж першої половини XIX ст. поширилася на інші країни Західної Європи та США. Важливою складовою частиною індустріальної революції було масове використання теплових машин. Наслідками індустріалізації були буржуазні революції: Велика французька революція (1789-

1799), революція в Німеччині (1848-1849), революція в Італії (1848-1849), буржуазні революції в Австрії та Угорщині. Особливо гостро наслідки промислового перевороту відчувалися в 30–40-их роках XIX століття. У 1848-1849 рр. у Парижі, Відні, Берліні, Римі та ін. європейських столицях відбулися революційні виступи. Виникли нові суспільні рухи, було створено нові політичні партії. Зокрема, в той час було засновано комуністичну партію і виник марксизм. Одним з наслідків індустріальної революції було створення і розвиток нової фізики, зокрема молекулярної фізики і термодинаміки. До перших робіт з термодинаміки можна віднести видану в 1824 році брошуру Саді Карно (Nicolas Léonard Sadi Carnot, 1796–1832) [23]. Вагомий внесок в розвиток термодинаміки в 40–60-их роках XIX століття зробили Клаузіус (Rudolf Julius Emanuel Clausius, 1822–1888), він першим дав точні формулювання першого і другого принципів термодинаміки, а також Томсон (William Thomson, 1824–1907), який за наукові досягнення у 1892 році отримав титул Лорда Кельвіна (Baron Kelvin), Джоуль (James Prescott Joule, 1818–1889), Майєр (Julius Robert von Mayer, 1814 – 1878), Гельмгольц (Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz, 1821–1894), Максвелл (James Clerk Maxwell, 1831–1879) та інші фізики й не лише фізики.

Імператорський університет святого Володимира у Києві (нині Київський національний університет імені Тараса Шевченка) відзначився працями Михайла Петровича Авенаріуса (1835–1895) [19, 20] і Миколи Миколайовича Шиллера (1848 – 1910) [21, 22]. Авенаріус вивчав термоелектричні явища, явища молекулярної фізики, зокрема критичні явища, в 1875 році заснував лабораторію експериментальної фізики. Шиллер проводив дослідження з електродинаміки, термодинаміки, молекулярної фізики, визначив розвиток теоретичної фізики в Україні.



### **Михайло Петрович Авенаріус, 1835–1895**

Народився 7 (19) вересня 1835 р. в Царському Селі.

У 1858 р. закінчив Санкт-Петербурзького університет. Після закінчення університету працював викладачем у гімназії.

У 1862–1864 роках відряджений Міністерством народної освіти до Німеччини для підготовки до професорської діяльності. Стажувався спочатку в лабораторії професора Магнуса в Берліні, а потім у професора Кірхгофа в Гейдельберзі.

З 1865 р. працює в Імператорському університеті Святого Володимира в Києві.

У 1866 р. призначається екстраординарним професором фізики після захисту докторської дисертації „Об электрических разностях металлов при различных температурах” в Санкт-Петербурзькому університеті.

У 1867 р. отримує посаду ординарного професора фізики.

У 1875 р. заснував першу в Україні лабораторію експериментальної фізики та фізичний лабораторний практикум. У 1876 р. обраний членом-кореспондентом Санкт-Петербурзької Академії наук.

У 1881 році був нагороджений найвищою нагородою Французької республіки – орденом Почесного Легіону.

### **Микола Миколайович Шиллер, 1848 – 1910**

Народився 1 (13) березня 1848 р. в Москві.

У 1868 р. закінчив математичне відділення фізико-математичного факультету Московського університету. Після закінчення університету працював лаборантом фізичної лабораторії.

У 1872-1874 р. відряджений до Німеччини. Навчається і працює в лабораторії професора фон Гельмгольца в Берліні. В цей час пропонує і розробляє метод вимірювання діелектри-

чної проникності в змінних полях.

У 1875 р. переїжджає до Києва, де працює в Імператорському університеті Святого Володимира:

у 1876 р. отримує ступінь доктора за дисертацію „Електромагнітні свойства концев разомкнутых токов и диэлектриков” і призначається екстраординарним професором теоретичної фізики;

у 1884 р. отримує посаду ординарного професора теоретичної фізики.

З 1903 р. — директор Харківського технологічного інституту  
1905 року увійшов до складу Ради міністра народної освіти.

Найбільш важливі праці присвячено а) вивченню основних понять и законів термодинаміки, б) електромагнітним явищам, в) дослідженню пружності насиченої пари (ефекту Томсона-Шиллера), г) теорії розчинів.

Термодинаміка — феноменологічна модель. Термін феноменологічний походить від двох грецьких слів  $\varphi\alpha\iota\nu\omicron\rho\epsilon\upsilon\omicron\nu$  і  $\lambda\omicron\gamma\iota\chi\omicron\varsigma$ . Перше слово позначає явище, яке ми познаємо через почуття. Друге слово вказує на розуміння того, що називається словом  $\lambda\omicron\gamma\omicron\varsigma$ , яке перекладається як дух, ідея, причина, принцип. Отже, будь-яка феноменологічна теорія ґрунтується на знаннях, отриманих з дослідів. Прикладами феноменологічних моделей є електродинаміка Максвелла (два томи „A Treatise on Electricity and Magnetism” було надруковано в 1873 році). Загалом, у фізиці ХІХ століття використання феноменологічних підходів було дуже поширеним. Прикладами феноменологічних законів є закон Дюлонга-Пті для теплоємності твердого тіла, закон Ома, закони Кірхгофа в електротехніці, оптиці та хімії, закони Фіка та багато інших. Узагальнення експериментальних результатів у вигляді феноменологічних законів, як правило, не встановлювали природу явищ. Їх теоретичне пояснення відбувалося через деякий час. Наприклад, теорію теплоємності твердого тіла, яка б передбачала закон

Дюлонга і Пті, оприлюднений у 1825 році, намагався створити Ейнштейн у 1905 році, а зміг побудувати Дебай у 1912 році.

Закони термодинаміки пояснюються статистичною механікою, яку, як і термодинаміку, було розвинуто в XIX столітті.

## 1.2 Параметри стану термодинамічних систем

Термодинаміка використовує невелику кількість параметрів, що визначають стан рівноважних термодинамічних систем і називаються *параметрами стану*. Існують екстенсивні та інтенсивні параметри стану. Екстенсивні параметри (ентропія  $S$ , об'єм  $V$ , кількість частинок  $N$ , вектори поляризації та намагніченості середовища) залежать від кількості частинок в системі, інтенсивні (температура  $T$ , тиск  $P$ , хімічний потенціал  $\mu$ , напруженості електричного й магнітного полів) — не залежать.

Таблиця 1.1. Параметри стану

$X$	$x$
$S$	$T$
$V$	$P$
$N$	$\mu$

Серед параметрів стану термодинамічної системи виділяють величини, що мають розмірність енергії. Ці величини називають *термодинамічними потенціалами*.

Будь-який параметр стану, наприклад, об'єм  $V$  або внутрішня енергія  $U$ , визначає поточний стан і не залежить від того, як було створено цей стан. Іншою мовою, зміна будь-якого параметру стану залежить від кінцевого і початкового станів системи й не залежить від шляху, по якому система переходила з початкового в кінцевий стан:

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1. \quad (1.1)$$

Для циклічних процесів, коли кінцевий стан співпадає з початковим, маємо

$$\oint dU = U_1 - U_1 = 0. \quad (1.2)$$

Крім внутрішньої енергії  $U$ , використовують інші термодинамічні потенціали, наведені у Табл. 2.

Таблиця 1.2. Термодинамічні потенціали

$U(S, V, N)$	внутрішня енергія,
$F(T, V, N)$	вільна енергія (Гельмгольца),
$H(S, P, N)$	теплова функція, або ентальпія,
$G(P, T, N)$	потенціал Гіббса,
$\Omega(T, V, \mu)$	великий термодинамічний потенціал.

Далі буде дано означення всіх термодинамічних параметрів в такий послідовності:  $T, V, P$ , робота  $A$ , кількість тепла  $Q$ ,  $U = U(A, Q)$ ,  $N, S, U = U(S, V, N)$ ,  $F, H, G, \mu$ . В термодинаміці параметри стану термодинамічних систем визначають на основі деяких законів, які називають *принципами* (або *началами* [2]).

Таблиця 1.3. Застосування принципів термодинаміки для визначення термодинамічних параметрів

Параметр	Принцип
$T$	нульовий принцип термодинаміки
$Q$	розмірність $Q$ визначається за допомогою принципу еквівалентності тепла й роботи
$U$	перший принцип термодинаміки
$S$	другий принцип термодинаміки
$\mu$	принцип Гіббса-Дюгема

Принципи термодинаміки є узагальненням великої кількості дослідних фактів.

## 1.3 Температура

### Нульовий принцип термодинаміки

Ізольована система, тобто система, яка не обмінюється частинками і теплом з зовнішнім середовищем, на яку не діють зовнішні сили, з часом переходить в стан з якого вона не може самодовільно вийти. Цей стан називається рівноважним, а параметром, що описує цей стан - температурою.

У стані рівноваги температура усіх підсистем системи повинна бути однаковою:

$$T_1 = T_2 = T_3 = \dots = T. \quad (1.3)$$

Ця властивість дозволяє визначати температуру за допомогою спеціальних пристроїв, які називають термометрами. Температуру, знайдену за допомогою термометра, називають *емпіричною температурою*.

Термометри використовувалися задовго до виникнення термодинаміки. Перший прибор, термоскоп, який реагував на зміни температури, було створено в 1597 році Галілеєм. Шкали температури було запропоновано

у 1714 р. — Фаренгейтом,

у 1730 р. — Реомюром,

у 1742 р. — Цельсієм.

Галілео **Галілей** (Galileo di Vincenzo Bonaiuti de Galilei, 1564 – 1642) видатний італійський вчений, астроном, філософ, математик, поет і літературний критик. Вважається засновником фізики, як науки, що поєднує експериментальні дослідження та математичне моделювання. Експериментальні та теоретичні роботи Галілея є фундаментом класичної механіки. Крім

телескопа і мікроскопа винайшов термоскоп. Пристрій використовував той факт, що вода при нагріванні розширюється. Найпростіший термоскоп — це посудина з водою, в яку занурено поплавці. Поплавці повинні мати різну середню густину, трохи більше або трохи менше за густину води. Отже, частина поплавців буде занурена у воду, інші перебуватимуть на поверхні. Якщо температуру, наприклад, зменшити, то густина води зросте, деякі поплавці опустяться з поверхні на дно. Таким чином, температуру можна визначити за кількістю поплавців поблизу поверхні води. Головний недолік термоскопа Галілея — відсутність шкали температури.

**Фаренгейт** (Daniel Gabriel Fahrenheit, 1686 – 1736) — польсько-німецько-голландський фізик. Винайшов спиртовий (1709) та ртутний (1714) термометри, запропонував температурну шкалу (1724), яку називають його іменем. Шкала має три опорні точки:  $0^{\circ}\text{F}$  — температура суміші вода-лід-нашатирий спирт,  $96^{\circ}\text{F}$  — температурі тіла здорової людини, в якості контрольної температури використано значення  $32^{\circ}\text{F}$  для температури танення льоду. Температура кипіння чистої води за Фаренгейтом складає  $212^{\circ}$ .

**Цельсій** (Anders Celsius, 1701 – 1744) — шведській вчений, що працював у галузі астрономії, фізики та географії, викладав математику в Упсальському університеті. Створив термометр зі стоградусною шкалою. Цельсій визначив, що нуль градусів — це температура кипіння води за нормального атмосферного тиску, а  $100$  градусів — температура танення льоду. Зворотній відлік температури, що починається з температури танення льоду, почали використовувати після смерті Цельсія.

**Реомюр** (René-Antoine Ferchault de Réaumur, 1683 – 1757) — французький вчений, відомий роботами в галузях металургії та біології комах. У 1730 році запропонував температурну шкалу для спиртового термометра. Шкала має дві опорні точки: 1) температуру танення льоду — нуль градусів Реомюра ( $0^{\circ}\text{R}$ ) і 2) температуру кипіння води —  $80^{\circ}\text{R}$ . Такий вибір шкали

пояснюється тим, що суміш вода-спирт під час нагрівання від однієї опорної температури до іншої розширюється на 8 %.

**Шкала Кельвіна.** У 1848 році Томсон запропонував абсолютну шкалу з двома опорними точками. Абсолютний нуль визначається за допомогою інтерполяції оберненого коефіцієнта об'ємного розширення ідеального газу  $\alpha_P^{-1}(T) =$

$$\left[ \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]^{-1} = T, \text{ 0 К відповідає значенню } \alpha_P^{-1}(T) = 0.$$

Друга опорна точка – температура потрійної точки води, яку в 1968 р. було прийнято рівною 273.16 Кельвінам (К), так що  $1 \text{ К} = 1 \text{ }^\circ\text{С}$ . Кельвін – одна з основних одиниць міжнародно системи СІ.

Термодинамічна система переходить у рівноважний стан за деякий час  $\tau$ . Якщо цей час набагато менший за характерний час змін у системі  $\Delta t$ , то система завжди перебуває в стані рівноваги. У цьому випадку процеси є оборотними: система із стану 1 може перейти в стан 2 і повернутися тим же шляхом у вихідний стан 1. У курсі „Термодинаміка та статистична фізика” вивчатимуться лише рівноважні системи, тобто системи, в яких відбуваються лише оборотні процеси.

Слід зазначити, що для встановлення термодинамічної рівноваги в системі повинна існувати взаємодія певного типу. Отже, не всі системи, що складаються з великої кількості частинок є термодинамічними.

## 1.4 Перший принцип термодинаміки

У таблиці 1.1  $V$  – об'єм, геометрична міра розміру термодинамічної системи;  $P$  – тиск – сила, з якою частинки (атоми або молекули) термодинамічної системи діють на одиницю поверхні. Залежність  $P$  від  $V$  дозволяє знайти механічну роботу, що виконується термодинамічною системою. Розглянемо роботу теплового двигуна теплової машини. В ньому газ,

розширюючись, виконує механічну роботу. Нехай газ перемістив поршень на довжину  $\delta l$ . Тоді механічна робота буде дорівнювати  $\delta A = \mathcal{F} \delta l$ , де  $\mathcal{F}$  — сила, яка переміщує поршень. Але  $\mathcal{F} = P \mathcal{S}$ , де  $\mathcal{S}$  — площа поперечного перерізу поршня,  $\mathcal{S} \delta l = \delta V$ . Отже,  $\delta A = P \delta V$ , у випадку нескінченно малої зміни об'єму, тиск вважається сталим. Якщо система переходить із стану 1 в стан 2, виконується робота

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV. \quad (1.4)$$

Оскільки інтеграл в (1.14) залежить від того, як змінюється тиск, робота  $A$  не є параметром стану термодинамічної системи. Щоб підкреслити цей факт, для позначення нескінченно малої роботи використовують символ  $\delta$  а не  $d$ :  $\delta A = P \delta V$  — робота, яка виконується газом. Відповідно  $\delta A = -P \delta V$  — величина на яку зменшується енергія газу, або робочого тіла теплового двигуна, внаслідок виконання механічної роботи. Тепловий двигун виконує роботу завдяки тому, що отримує тепло  $Q$ . Тепло, яке отримує робоче тіло, також залежить від особливостей переходу системи з одного стану в інший. Зокрема,

$$\delta Q = c_X dT \quad (1.5)$$

де  $c_X$  -теплоємність за сталого параметра  $X$ , наприклад,  $X = V$  або  $X = P$ . В тепловому двигуні, схему якого представлено на рис. 1.1, тепло що отримується робочим тілом за цикл, дорівнює  $Q = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$ , де  $Q_1 > 0$  — кількість тепла, яке передається від нагрівача до робочого тіла,  $Q_2 < 0$  — кількість тепла, яке робоче тіло передає охолоджувачу, для того щоб після виконання роботи  $A$  повернутися у вихідний стан.

Отже, зміна енергії термодинамічної системи внаслідок механічного руху — це робота. Тепло — енергія, зміна якої не пов'язана з виконанням механічної роботи. Зміна енергії не зв'язана з механічним рухом і зміною кількості речовини — теплопередача.



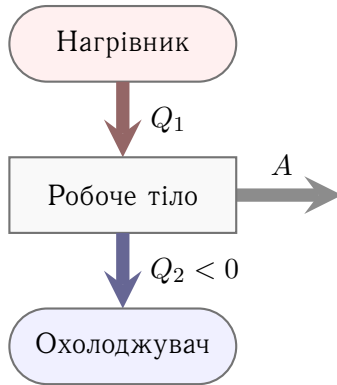


Рис. 1.1: Схема теплового двигуна

## 1.5 Принцип еквівалентності тепла та роботи

У 1842 р. Майер сформулював принцип взаємоперетворення механічного і теплового рухів і оцінив термомеханічний еквівалент; у 1843 р. Джоуль поміряв; у 1847 р. Гельмгольц сформулював принцип збереження енергії і за допомогою цього принципу відзначив еквівалентність механічної енергії, тепла, енергії хімічних реакцій, електрохімічної енергії гальванічних елементів, енергії електричного, магнітного і електромагнітного полів [25].

### принцип еквівалентності тепла й роботи

Тепло можна перетворити в механічну роботу, а роботу – в тепло. Під час теплопередачі до системи одної калорії тепла або виконання над системою 4.185 Дж механічної роботи, сумарна енергія системи збільшується на однакову величину,

$$1 \text{ кал} = 4.185 \text{ Дж.} \quad (1.6)$$

Тут 1 калорія — кількість енергії, необхідна для нагрівання одного граму вільної від повітря води від 14,5 °С до 15,5 °С за нормального атмосферного тиску (101,325 кПа).

Отже, тепло і роботу можна вимірювати в однакових одиницях. Краще використовувати Джоуль, хоча б тому, що він є одиницею енергії системи СІ.

Ані Майер, ані Джоуль, ані Гельмгольц у формулюваннях принципу еквівалентності роботи й тепла не посилялися на властивості теплового двигуна. Проте, в літературі використовують таке формулювання цього принципу [2]:

В тепловому двигуні відношення виконаної роботи  $A$  до одержаної теплоти  $Q = Q_1 - |Q_2|$  не залежить ні від виду циклу, ні від речовини.  $A/Q = 4,185$  Дж/кал - механічний еквівалент тепла.

### **Термомеханічний еквівалент Майєра**

У 1842 році лікар з військового вітрильника Майєр, повернувшись з експедиції на Яву [6], зміг надрукувати статтю „Завваження про сили неживої природи” в маловідомому навіть у XIX столітті журналі „Аннали хімії та фармації” [24]. [До цього в 1841 році Майєр надіслав статтю „Про кількісне та якісне визначення сил” в журнал „Аннали фізики и хімії” (Annalen der Physik und Chemie). Проте, редактор журналу Поггендорф (Johann Christian Poggendorff, 1796 – 1877) не прийняв статтю до друку, а залишив рукопис у себе в письмовому столі. Цю статтю було знайдено після смерті Поггендорфа і Майєра і оприлюднено в 1881 році.]

Стаття [24] закінчується такими висновками:

”... якщо прийняти що відношення теплоємності повітря за сталого тиску до його теплоємності за сталого об’єму дорівнює 1.421, то нагрівання певної маси води від 0 до 1 градуса за Цельсієм відповідає падінню цієї ж маси з висоти близько трьохсот шістдесяти п’яти метрів. Якщо порівнювати з цим результатом роботу наших найкращих парових двигунів, ми

бачимо, що лише мала частина тепла, що нагріває котел, дійсно перетворюється на рух або підняття ваги; і це може служити підставою для спроб більш корисного виробництва руху якимось іншим способом, ніж за допомогою використання хімічної різниці між вуглецем і киснем, особливо шляхом перетворення у рух електричної енергії, отриманої хімічними засобами.”

Завдання для самостійної роботи. За допомогою формули

$$\frac{mgh}{Q} = 4.185 \frac{\text{Дж}}{\text{кал}} \quad (1.7)$$

перевірте наскільки точним є термомеханічний еквівалент Майєра:  $h = 365$  м/кал — висота, на якій потенціальна енергія одного грама води, дорівнює кількості тепла, що нагріває один грам води на один градус.

У 1843 р. Джоуль поміряв кількість тепла, яке виділяється внаслідок тертя води у вузьких трубах, і кількість тепла, що виникає в посудинах, коли рух води створюється колесом з лопатками (див. рис. 2 на с. 235 [2]). Для першого експерименту Джоуль знайшов, що тепла, яке підвищує температуру одного кілограма води на  $1^\circ\text{C}$ , достатньо для підйому 452 кг води на 1 м. В іншому випадку вага води дорівнювала 521 кг.

## 1.6 Перший принцип термодинаміки

З принципу еквівалентності роботи і теплоти можна зробити припущення, що й робота, й тепло є мірою однієї величини. Виявляється, що таке припущення добре узгоджується з великою кількістю дослідних даних. Отже, за допомогою першого принципу термодинаміки вводимо внутрішню енергію:

## Перший принцип термодинаміки

Внутрішня енергія ізольованої термодинамічної системи є однозначною функцією стану системи і може змінюватися лише внаслідок зовнішнього впливу. Величина, на яку змінюється внутрішня енергія ізольованої термодинамічної системи,  $dU$ , дорівнює різниці кількості тепла  $\delta Q$ , що надається системі, і механічної роботи  $\delta A = PdV$ , що виконується системою,

$$dU = \delta Q - PdV. \quad (1.8)$$

Згідно з означенням (1.8),  $U$  є термодинамічним потенціалом, тобто має властивості (1.1) і (1.2).

Зауваження. Не слід вважати, що рівняння (1.8) застосовне для будь-яких термодинамічних систем. Згідно з означенням воно визначає термодинамічний потенціал ізольованої, або замкненої системи, тобто системи, яка не обмінюється теплом і частинками з зовнішнім середовищем, на ізольовану систему не діють зовнішні сили. Якщо внутрішня енергія може змінюватися внаслідок зміни  $N$  —кількості частинок в системі, (1.8) модифікують, додаючи в праву частину член  $\mu dN$ . Якщо на систему впливають зовнішнє електричне або магнітне поле, в правій частині (1.8) враховують енергію взаємодії частинок з полем.

У 1850 р. Клаузіус вперше сформулював перший принцип термодинаміки у вигляді рівняння (1.8) і дав відповідне пояснення: „In a thermodynamic process involving a closed system, the increment in the internal energy is equal to the difference between the heat accumulated by the system and the work done by it” [26]. У літературі можна зустріти інші формулювання, наприклад, таке:

Якщо системі передати кількість тепла  $\delta Q$ , то, у загальному випадку, зміниться її внутрішня енергія  $U$  та може бути

виконана робота проти зовнішніх сил  $\delta A$ :

$$\delta Q = dU - \delta A. \quad (1.9)$$

Недолік цього формулювання полягає в тому, що воно не визначає величину, яка є параметром стану системи.

Перший принцип термодинаміки називають законом збереження енергії для термодинамічних систем. Проте, перший принцип термодинаміки і закон збереження енергії — дещо різні твердження. Перший принцип термодинаміки вводить термодинамічний потенціал  $U$ , а закон збереження — ні.

Також першим принципом термодинаміки називають твердження про неможливість створення вічного двигуна першого роду. Вічним двигуном першого роду називають такий періодично діючий пристрій, що виконує механічну роботу без запитань енергії зовні. Коефіцієнт корисної дії такого двигуна  $\eta > 1$ .

Тепловий двигун, у якому надане йому тепло повністю перетворюється у механічну роботу,  $\eta = 1$ , назвали вічним двигуном другого роду. Коефіцієнт корисної дії  $\eta = 1$  будемо мати, якщо  $Q_2 = 0$ , двигун працює без охолодження. Але, чи можна побудувати тепловий двигун без охолоджувача? Відповідь на це питання буде дано на наступній лекції.

## *Лекція 2. Основне рівняння термодинаміки*

### **1.7 Другий принцип термодинаміки**

Другим принципом термодинаміки називають

- а) твердження про існування параметру стану термодинамічної системи, який називають ентропією,
- б) закон зростання ентропії в ізольованих термодинамічних системах

в) наслідки існування ентропії і закону її зростання.

Робота по формулюванню другого принципу термодинаміки тривала дуже довго — майже століття, починаючи з публікації роботи Карно [23] і завершуючи формулюванням Планка у трактаті з термодинаміки [27].

Перші формулювання належать Карно. Його, видана у 1824 році, [23] робота розвиває нову теорію, що розглядає тепло як одну з форм енергії. Зараз ця теорія називається термодинамікою, а ідея про тепло як одну з форм енергії — першим принципом термодинаміки. Метою дослідження Карно є визначення максимально можливого коефіцієнта корисної дії  $\eta$  теплового двигуна. Для того, щоб обчислити  $\eta$ , потрібно скористатися не лише першим, але і другим принципом термодинаміки. Карно отримує такий результат: найбільшу ефективність має термодинамічний цикл що складається з двох адіабат і двох ізотерм. Ефективність цього циклу не залежить від властивостей робочого тіла і дорівнює

$$\eta_{\text{К}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.10)$$

де  $T_2$ ,  $T_1$  — найнижча та найвища абсолютна температура робочого тіла, відповідно. Формулу (1.10) можна розглядати як одне з формулювань другого принципу термодинаміки, хоча під час виведення цією формули ентропію введено не було. (Так само, Карно в 1824 р. не міг використовувати абсолютну температуру  $T$ , яку було визначено Кельвіним в 1848 році. Проте Карно дав докладний якісний опис температурної залежності  $\eta_{\text{К}}$  і навів кількісні оцінки. )

Існування ентропії було встановлено Клаузіусом в 1854 р., коли він сформулював другий принцип термодинаміки для рівноважних процесів. Термін ентропія було запропоновано Клаузіусом пізніше, в 1865 р., після формулювання другого принципу термодинаміки для нерівноважних процесів.

## Другий принцип термодинаміки для рівноважних процесів

Існує параметр стану  $S$  термодинамічної системи, зміна якого у рівноважному процесі дорівнює відношенню кількості тепла  $\delta Q$ , що передається системі або відводиться від неї, до температури системи  $T$  :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.11)$$

Параметр  $S$ , як і інші параметри стану, є потенціалом. Отже, для всіх оборотних циклічних процесів повинна виконуватися *рівність Клаузіуса*:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (1.12)$$

З означення (1.11) випливає, що ентропія зберігається в рівноважних адіабатичних процесах, коли  $\delta Q = 0$ .

Покажемо, що формула (1.11) випливає з (1.10). Згідно з означенням ККД  $\eta$  — це відношення роботи  $A$ , що виконується робочим тілом, до наданої цьому тілу кількості тепла  $Q_1$ :

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (1.13)$$

Відповідно до першого принципу термодинаміки, маємо

$$A = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2| \quad (1.14)$$

тут  $Q_2$  від'ємна величина. Підстановка роботи (1.14) в означення (1.13) дає

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad (1.15)$$

Припустимо спочатку, що перехід системи із стану 1 в стан 2 і повернення в стан 1 відбувається так як в циклі Карно: стан 1 — ізотермічний процес за температури  $T_1$  — адіабатичний

процес — стан 2 — ізотермічний процес за температури  $T_2$  — адіабатичний процес — стан 1. Ефективність цього циклу визначається формулою (1.10):

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Порівнюючи цей вираз з (1.15), знайдемо:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}.$$

Отримане співвідношення можна переписати наступним чином:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = 0$$

або

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Тут враховано, що на двох ділянках замкнутого контуру кількість накопиченого системою тепла не змінюється. Отже, ми отримали рівність Клаузіуса.

Розглянемо тепер циклічний процес, у якому параметри стану змінюються довільним чином. Цей процес можна розглянути як сукупність елементарних циклів Карно, в  $i$ -му циклі температура змінюється від  $T_i$  до  $T_{i+1}$ , де  $0 \leq i \leq M$ ,  $T_0 = T_{\min}$ ,  $T_M = T_{\max}$ . Крок  $\Delta T_i = T_{i+1} - T_i$  треба обирати так, щоб величини  $Q_1(T)$  та  $Q_2(T)$  на кожному з інтервалів можна було б вважати сталими. Фактично мова тут іде про обчислення інтегралу за допомогою найпростішого числового методу. Оскільки рівність Клаузіуса справджується для кожного елементарного циклу Карно, будемо мати

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

і для довільного оборотного циклічного процесу.



Поки що ми вивчали властивості системи, яка весь час перебуває в рівновазі. Що зміниться, якщо термодинамічна система буде нерівноважною? Мабуть, ми будемо втрачати частину енергії в процесах встановлення рівноваги, відповідно ККД теплового двигуна погіршиться. Порівнюючи, як і раніше,

$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

з

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

знайдемо

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Нерівність

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \tag{1.16}$$

називають *нерівністю Клаузіуса*. Якщо нуль в правій частині (1.16) замінити на  $\oint dS$ , отримаємо нерівність Клаузіуса в диференціальній формі:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \tag{1.17}$$

### Другий принцип термодинаміки для нерівноважних процесів

Відповідно до нерівності Клаузіуса (1.17), в ізольованій системі сталого об'єму ентропія в необоротних процесах встановлення термодинамічної рівноваги не може зменшуватися і набуває максимального значення в стані рівноваги.

Лише після дослідження особливостей нерівноважних процесів в 1865 р. Клаузіус запропонував назву величини  $S$  — ентропія, ентропія. Слово походить від двох грецьких слів:

єв, що вказує напрямок руху вперед (як в англійських словах enter, entrance). Слово тропи позначає поворот або переворот. Тобто ентропія — це те, що вказує напрямок змін.

Другий принцип термодинаміки узагальнює результати великої кількості спостережень. Ці результати можна описати по-різному. Отже, було запропоновано декілька різних формулювань другого принципу термодинаміки (див., наприклад, [6]).

Принцип Клаузіуса (1850): Неможливий процес, у якому тепло самодовільно переходить від холоднішого тіла до більш гарячого.

Принцип Томсона (Кельвіна) (1851): Неможливо створити неперервний двигун, охолоджуючи речовину нижче температури самої холодної частини зовнішнього середовища.

Принцип Оствальда (латиш. Vilhelms Ostvalds, нім. Wilhelm Friedrich Ostwald, 1853–1932) (1892): Неможливо побудувати вічний двигун другого роду.

Завдання для самостійної роботи:

Доповнити конспект лекцій формулюваннями другого принципу термодинаміки з підручників, якими Ви користуєтесь.

### **$\mathcal{H}$ -теорема Больцмана**

Майже одночасно з Клаузіусом, Больцман провів теоретичне дослідження встановлення рівноваги в молекулярному газі і ввів величину  $\mathcal{H}$ , яка зв'язана з  $S$  :  $S = -k_B \mathcal{H}$ . Больцман сформулював закон незворотного зменшення величини  $\mathcal{H}$ . Це твердження, відоме як  $\mathcal{H}$ -теорема Больцмана, має велике значення для обґрунтування методів статистичної фізики.

### Принцип Шиллера–Каратеодорі

У 1900 р. Шиллер дав означення, яке було розвинуто німецьким математиком Каратеодорі (Constantin Carathéodory, 1873–1950) (1909):

В околі будь якого стану, який можна досягнути в адиабатичному процесі, існує стан який неможливо досягнути адиабатичним і оборотнім шляхом, тобто стан якого неможливо досягнути у принципі, або можна досягнути лише внаслідок необоротного процесу.

Це твердження об'єднує формулювання другого принципу термодинаміки для рівноважних і нерівноважних процесів.

## 1.8 Основне рівняння термодинаміки

Отже, в основі термодинаміки лежать перший та другий принципи термодинаміки, які можна записати у вигляді диференціальних рівнянь (1.8) і (1.11):

$$dU = \delta Q - PdV,$$

$$\delta Q = TdS.$$

Підстановка  $\delta Q$  в формулу для  $dU$  дає

### Основне рівняння термодинаміки

$$dU = T dS - P dV + \mu dN. \quad (1.18)$$

Рівняння, що об'єднує перший та другий принципи термодинаміки, називається *основним рівнянням термодинаміки*. Воно визначає зміну внутрішньої енергії термодинамічної системи.

Тут доданок  $\mu dN$  враховує, що  $U$  може змінюватися внаслідок зміни кількості частинок у системі. У записі (1.18) не

враховано, що на систему може діяти зовнішнє електричне або магнітне поле.

Оскільки рівняння (1.18) визначає диференціал  $dU$ , то природними змінними  $U$  є  $S$ ,  $V$  і  $N$ . Згідно з означенням диференціала функції декількох змінних, маємо:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN. \quad (1.19)$$

Тут нижні індекси біля круглих дужок вказують величини, які під час обчислення похідної залишаються сталими. Порівнюючи (1.18) та (1.19), бачимо, що

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (1.20)$$

Використання  $S$  в якості незалежної змінної може бути незручним з декількох причин. По-перше, не існує приладів, які визначають ентропію так же просто, як термометри визначають температуру (або манометри визначають тиск). По-друге,  $S$ ,  $U$  є сенс використовувати для опису властивостей системи, яка не обмінюється теплом і частинками з зовнішнім середовищем. Таку систему важко створити, й не ясно для чого, як її можна використати на практиці. Інколи потрібно визначити властивості системи, що обмінюється теплом з іншою системою, яка має настільки велику теплоємність, що температуру можна вважати сталою. Цю велику систему називають термостатом, а енергію системи, яка перебуває у рівновазі з термостатом — вільною енергією Гельмгольца  $F$ . Закон зміни  $F$  визначають наступним чином. До правої частини (1.18) додаємо  $0 = S dT - S dT$  :

$$dU = T dS + S dT - S dT - P dV + \mu dN$$

Два доданки  $T dS$  та  $S dT$  об'єднуємо в  $d(TS)$  і переносимо в ліву частину рівності. Отримаємо

$$d(U - TS) = -S dT - P dV + \mu dN.$$

Тут

$$F = U - TS - \text{вільна енергія Гельмгольца.} \quad (1.21)$$

Еквівалентна до (1.18) форма основного рівняння термодинаміки:

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN. \quad (1.22)$$

З іншого боку

$$dF(T, V, N) = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} dN. \quad (1.23)$$

Тому

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad (1.24)$$

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}, \quad (1.25)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} \quad (1.26)$$

Для потенціалів результат обчислення другої мішаної похідної не залежить від порядку диференціювання. Наприклад,  $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$ , або точніше

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \right]_{V, N} = \frac{\partial}{\partial V} \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \right]_{T, N}. \quad (1.27)$$

Скориставшись формулами (1.25) і (1.24) для визначення похідних у квадратних дужках, отримаємо одне з багатьох *співвідношень Максвелла*:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, N} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N}. \quad (1.28)$$

Аналогічно тому, як ми „поміняли місцями”  $S$  і  $T$  в рівнянні (1.18), можна „поміняти місцями”  $V$  і  $P$ :

$$dU = TdS - PdV - VdP + VdP + \mu dN,$$

$$d(U + PV) = TdS + VdP + \mu dN.$$

Знайдемо

$$H = U + PV - \text{ентальпія або теплова функція}, \quad (1.29)$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN. \quad (1.30)$$

[Слово ентальпія —  $\epsilon\nu\theta\alpha\lambda\pi\omega$  складається з вже відомого нам  $\epsilon\nu$  і  $\theta\alpha\lambda\pi\omega$  — тепло.] І, нарешті,

$$G = U - TS + PV - \text{потенціал Гіббса}, \quad (1.31)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (1.32)$$

## 1.9 Фізичний зміст хімічного потенціалу. Співвідношення Дюгема-Гіббса

Серед розглянутих потенціалів  $U$ ,  $F$ ,  $H$  та  $G$  є один, а саме  $G$ , що залежить від двох інтенсивних параметрів стану  $T$ ,  $P$  і одного інтенсивного,  $N$  (див. табл. 1.2). З цього випливає, що потенціал  $G$  повинен мати наступний вигляд:

$$G = g(T, P) N, \quad (1.33)$$

де  $g = G/N$  — питомий потенціал Гіббса. Використаємо (1.33) під час обчислення  $\mu$ :

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} = g(T, P) \frac{dN}{dN} = g.$$

Звідси визначаємо

### Фізичний зміст хімічного потенціалу

$$\mu(T, P) = \frac{G}{N} \text{ — питомий потенціал Гіббса.} \quad (1.34)$$

Порівняємо далі (1.32):

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN$$

і

$$dG = d(\mu N) = N d\mu + \mu dN.$$

Отримаємо

### Співвідношення Гіббса-Дюгема

$$d\mu = -s dT + v dP, \quad (1.35)$$

де  $s = S/N$ ,  $v = V/N$ .

У таблиці 1.2 є ще один потенціал, що залежить від одного інтенсивного та двох інтенсивних параметрів стану. Це  $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$ , для диференціала якого маємо

$$d\Omega = -S dT - P dV - N d\mu. \quad (1.36)$$

У цьому випадку

$$\Omega = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} V = -PV. \quad (1.37)$$

Співвідношення Гіббса-Дюгема вказує на те, що між трьома параметрами стану таблиці 1.1 існує зв'язок, так що неза-

лежних змінних у рівняннях (1.18), (1.22), (1.30), (1.32) насправді не три, а дві. Цю ідею розвинуто в наступному розділі.

## 1.10 Залежність термодинамічних потенціалів від кількості частинок

Принцип Гіббса-Дюгема дозволяє спростити обчислення шляхом використання питомих величин. Зокрема, відповідно до (1.31) маємо

$$\mu = u - Ts + Pv, \quad (1.38)$$

де  $u = U/N$ . Обчислення диференціала лівої і правої частини рівності (1.38) і підстановка (1.35) дає

$$du = T ds - P dv \quad (1.39)$$

Це основне рівняння термодинаміки для питомої внутрішньої енергії. Рівняння (1.39) можна переписати наступним чином:

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv \quad (1.40)$$

Відповідно до (1.39) і (1.40) маємо такі залежності  $U$  та  $S$  від кількості частинок системи:

$$U = N u(s, v),$$

$$S = N s(u, v).$$

Для інших термодинамічних потенціалів:

$$F = N f(T, v).$$

$$H = N h(P, s).$$

$$G = N \mu(T, p).$$



# Бібліографія

- [1] *Дацюк В. В.* Термодинаміка і статистична фізика. / В. В. Дацюк, М. Ф. Ледней, І. П. Пінкевич : збір. задач для студ. фіз. ф-ту. – К. : Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2012.
- [2] *Федорченко А. М.* Теоретична фізика. Т. 2. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика / А. М. Федорченко. – К. : Вища шк., 1993.
- [3] *Сборник задач по теоретической физике* / Л. Г. Гречко, В. И. Сугаков, О. Ф. Томасевич, А. М. Федорченко. – М.: Высш. шк., 1984.
- [4] *Булавін Л. А.* Молекулярна фізика / Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сисоєв. – К. : “Знання”, 2006.
- [5] *Булавін Л. А.* Основи термодинаміки / Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сисоєв : навч. посіб. для студ. фіз. та інж.-фіз. ф-тів ун-тів. – К. : Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2004.
- [6] *Кубо Р.* Термодинамика / Р. Кубо. – М. : Мир, 1970.
- [7] *Кубо Р.* Статистическая механика / Р. Кубо. – М. : Мир, 1967.
- [8] *Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 1. Теория равновесных систем: термодинамика / И. А. Квасников. – М. : Едиториал УРСС, 2002.

- [9] *Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 2: Теория равновесных систем: статистическая физика / И. А. Квасников. – М.: Едиториал УРСС, 2002.
- [10] *Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 3. Теория неравновесных систем / И. А. Квасников. – М.: Едиториал УРСС, 2003.
- [11] *Ландау Л. Д.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1976.
- [12] *Базаров И. П.* Термодинамика и статистическая физика / И. П. Базаров, Э. В. Геворкян, П. Н. Николаев. – М.: Изд-во МГУ, 1986.
- [13] *Базаров И. П.* Термодинамика / И. П. Базаров. – М.: Высш. шк., 1991.
- [14] *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1977.
- [15] *Хуанг К.* Статистическая механика / К. Хуанг. – М.: Мир, 1966.
- [16] *Румер Ю. Б.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин. – М.: Наука, 1977.
- [17] *Ашкрофт Н.* Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979. – Т. 1.
- [18] *Spears B.* Britney Spears' Guide to Semiconductor Physics / <http://britneyspears.ac/lasers.htm>
- [19] *Гольдман А. Г.,* Михаил Петрович Авенариус и киевская школа экспериментальной физики / А. Г. Гольдман // УФН, 1951.- Т.44, № 8.- С.586–609.

- [20] *Авенаріус* Михайло Петрович. Матеріал з Вікіпедії — вільної енциклопедії. [https://uk.wikipedia.org/wiki/Авенаріус\\_Михайло\\_Петрович](https://uk.wikipedia.org/wiki/Авенаріус_Михайло_Петрович)
- [21] *Энциклопедический словарь Гранат*. т. 49 М.: Рус. библиогр. ин-т Гранат, 1926.
- [22] *Шиллер* Микола Миколайович. Матеріал з Вікіпедії — вільної енциклопедії. [https://uk.wikipedia.org/wiki/Шиллер\\_Микола\\_Миколайович](https://uk.wikipedia.org/wiki/Шиллер_Микола_Миколайович)
- [23] *Carnot S. Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance / S. Carnot // Paris: Bachelier Libraire, 1824; Reflections on the Motive Power of Heat. / R. H. Thurston (editor and translator) // New York: J. Wiley & Sons, 1890. Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу / Сади Карно // М.: Гос. Изд-во, 1923.- 78 с.*
- [24] *Mayer J. R. Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur/ J. R. Mayer // Annalen der Chemie und Pharmacie, 1842.- Vol. 42.- P. 233–240; English Translation: Remarks on the Forces of Inorganic Nature // Phil. Mag., Series 4, 1862.- Vol. 24.- P. 371–377.*
- [25] *von Helmholtz H. Über die Erhaltung der Kraft, eine physikalische Abhandlung, vorgetragen in der Sitzung der physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 23. Juli 1847 / Hermann von Helmholtz // Berlin: Reimer, 1847. English Translation: On the conservation of force / H. Helmholtz // Scientific Memoirs, Selected from the Transactions of Foreign Academies of Science and from Foreign Journals. Natural Philosophy. Ed by John Tyndall and William Francis. London: Taylor and Francis, 1853. - P. 114-162.*
- [26] *Clausius, R. Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Würmelehre selbst ableiten lassen / R. Clausius // Ann. Phys., 1850.- Vol. 79.-*

P. 368–397, 500–524; English Translation: On the Moving Force of Heat, and the Laws regarding the Nature of Heat itself which are deducible therefrom / R. Clausius // *Phil. Mag.*, Series 4, 1851.- Vol. 2.- P. 1–21, 102–119.

[27] *Planck M.* Treatise on thermodynamics / M. Planck // London: Longmans, Green and Co, 1903.