

Лекция 2.

Начала термодинамики фиксируют функцию состояния энтропию, которая определяется соотношением

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV)$$

Если рассматривать энтропию как функцию экстенсивных параметров, то имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$$

Вообще говоря, энтропия может зависеть от большего числа параметров. Например в системе может меняться число частиц N , могут быть частицы разных сортов N_1, N_2, N_3, \dots , у частиц может быть электрический заряд и магнитный момент и т.д.

Таким образом мы можем в общем виде можем записать

$$dS = \sum_i \frac{\partial S}{\partial X_i} dX_i \quad (*)$$

$$S = S(\{X_i\}) \quad (**)$$

Экстенсивные переменные X_i имеют смысл обобщённых координат, а соответствующие частные производные энтропии, интенсивные величины f_i , - сопряженных им сил.

Соответственно, сумму их произведений за исключением члена с внутренней энергией, мы будем включать в обобщенную работу. Например, для газа с переменным числом частиц запишем

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV - \mu dN)$$

где $\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U, V}$ - химический потенциал.

Для магнитной системы:

$$dS = \frac{1}{T} (dU - \vec{H} d\vec{M}) \quad \text{где } \vec{H} - \text{магнитное поле, а } \vec{M} - \text{полный}$$

магнитный момент системы.

Обобщенные силы f_i в свою очередь являются функциями обобщенных координат:

$$f_i = f(\{X_i\})$$

Уравнения задающие зависимость интенсивных обобщенных сил от экстенсивных обобщенных координат называются уравнениями состояния. Их нельзя вывести в рамках термодинамики. Это феноменологические законы, получаемые из эксперимента.

Примеры.

Идеальный одноатомный газ

$$pV = Nk_B T \quad U = \frac{3}{2} k_B T N$$

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad T = \frac{2}{3k_B} \frac{U}{N}$$

$$(V-b)(p + \frac{a}{V^2}) = Nk_B T.$$

Газ Ван-дер-Ваальса:

Когда заданы уравнения состояния можно проинтегрировать (*) и найти функцию (**). Эта функция содержит исчерпывающую информацию о термодинамике системы.

Поскольку

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} > 0$$

можно обратить функцию $S(U, \{X_i\})$ относительно U .

В результате получим функцию $U(S, \{X_i\})$, для которой имеем

$$dU = T dS - p dV + \mu dN + \vec{H} d\vec{M}. \quad (3)$$

Таким образом мы имеем функции энергии $U(S, \{X_i\})$ и энтропии $S(U, \{X_i\})$ которые содержат всю информацию о системе. Если энергия или энтропия заданы как функции экстенсивных переменных, все физические величины могут быть получены из них с помощью дифференцирования по соответствующим переменным. Первые производные, обобщённые силы, - это интенсивные величины, такие как

температура $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N, \dots}$, давление $p = -\frac{\partial U}{\partial V}$ химический потенциал $\mu = \frac{\partial U}{\partial N}$

магнитное поле $\vec{H} = \frac{\partial U}{\partial \vec{M}}$.

Вторые производные связаны с восприимчивостями, функциями реакции системы на внешние поля, которые измеряются на эксперименте.

В частности это теплоёмкость при постоянном объёме

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V^{-1} = T \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V^{-1}$$

теплоёмкость при постоянном давлении

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P,$$

адиабатическая сжимаемость

$$\kappa_S = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S^{-1} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S^{-1}$$

и изотермическая сжимаемость

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

магнитная восприимчивость, адиабатическая или изотермическая,

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j},$$

где производные берутся при постоянных энтропии и температуре,

соответственно, и т.д..

Как мы видим, в термодинамике возникает множество различных физических величин. Однако их разнообразия не следует пугаться. Все они возникают как производные одной единственной функции - энтропии, или, эквивалентно, энергии. Этот факт порождает множество соотношений между ними, а простые физические предположения позволяют сделать глубокие выводы об их свойствах.

1) Экстенсивность энтропии и энергии позволяет выписать их интегральные формулы:

$U(\{X_i\})$ - однородная функция своих переменных степени 1:

$$U(\lambda X_1, \dots, \lambda X_N) = \lambda U(X_1, \dots, X_N)$$

к которой применима Т теорема Эйлера:

$$U(X_1, \dots, X_N) = \sum_i \frac{\partial U}{\partial X_i} X_i$$

Получаем:

$$U = TS - PV + \mu N$$

Основной вопрос термодинамики - какое термодинамическое равновесие установится после того, как две или более систем будут приведены в тепловой, материальный или другой контакт? Этот вопрос можно сформулировать так: пусть дан сосуд, состоящий из двух частей, разделенных перегородкой. Какое состояние равновесия установится после того как, перегородку уберут.

Мы уже знаем, что процессами приводящими к равновесию управляет второй закон термодинамики. Исследуем что следствия для энтропии как функции своих переменных.

Выпуклость энтропии.

$$\lambda(V_1, N_1, U_1) \quad (1-\lambda)(V_2, N_2, U_2)$$

Рассмотрим сосуд, разделённый стенкой. После удаления стенки энтропия не убывает

$$S(\lambda\{x_1\} + (1-\lambda)\{x_2\}) \geq S(\lambda\{x_1\}) + S((1-\lambda)\{x_2\}) = \lambda S(\{x_1\}) + (1-\lambda)S(\{x_2\})$$

Следствие супераддитивности энтропии и экстенсивности энтропии и энергии:

Энтропия - выпуклая функция экстенсивных переменных.

Следствия выпуклости: вторые производные отрицательны, Гессин не положителен:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x_i^2} \leq 0, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial u^2} \leq 0, \quad \sum \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \Delta x_i \Delta x_j \leq 0$$

Аналогично **энергия - вогнутая функция экстенсивных переменных:**

т.к. $T > 0$, т.е. $\frac{\partial U}{\partial S} > 0$, и пользуясь тем, что $U(S(u, x), x) = U$,

а энтропия выпукла, запишем

$$\lambda U_1(S_1, x_1) + (1-\lambda)U_2(S_2, x_2) =$$

$$= U(S(\lambda U_1(S_1, x_1) + (1-\lambda)U_2(S_2, x_2)), \lambda x_1 + (1-\lambda)x_2) \geq$$

$$\geq U(\lambda S_1 + (1-\lambda)S_2, \lambda x_1 + (1-\lambda)x_2)$$

Условия термодинамического равновесия.

Рассмотрим диатермальную стенку. Пусть перенос тепла через нее происходит настолько медленно, что процесс в обеих частях будем считать квазистационарным. Припишем двум частям температуры T_1 и T_2 , соответственно. Запишем малое изменение энтропии, равное сумме изменений в обеих частях.

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2$$

В силу закона сохранения энергии, имеем

$$dU_1 = -dU_2$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1$$

В силу второго начала, процесс должен происходить с ростом энтропии.

$$dS \geq 0$$

Таким образом $dU_1 > 0$ если $T_1 > T_2$

Другими словами теплоперенос Происходит от более нагретого тела к менее нагретому.

Перенос тепла прекращается, когда $T_1 = T_2$

В состоянии равновесия все части системы имеют одинаковую температуру (нулевое начало).

Рассматривая обмен веществом и объемом, получим

$$P_1 = P_2, \mu_1 = \mu_2$$

Принцип максимума энтропии

Рассмотрим энтропию в задаче с диатермальную стенкой, которая обсуждалась выше, как функцию экстенсивных переменных всей системы и одного ящика (экстенсивные переменные, характеризующие второй ящик даются их разностью)

$$S_2 = S - S_1$$

$$S = S(U, V, N, U_1, V_1, N_1), \quad U_2 = U - U_1, \quad N_2 = N - N_1, \quad V_2 = V - V_1.$$

Когда стенка становится диатермальную, параметр U_1 становится свободным и принимает значения, обеспечивающее отсутствие теплообмена, т.е. состояние термодинамического равновесия:

$$T_1 = T_2 \Rightarrow \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_U = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_U = \left(\frac{\partial (S - S_1)}{\partial (U - U_1)} \right)_U = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_U - \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_U$$

откуда имеем $\left(\frac{\partial S}{\partial U_1} \right)_U = 0$.

Таким образом, значение свободной экстенсивной переменной U_1 точка экстремума функции $S(U, V, N, u, v, n)$. Аналогичное заключение можно сделать, если объявить свободными параметрами N, U, V . Из выпуклости энтропии по экстенсивным переменным следует, что экстремум является максимумом.

Мы пришли к принципу максимума энтропии:

В состоянии термодинамического равновесия при постоянной полной энергии значения свободных экстенсивных переменных максимизируют энтропию.

Аналогично, пользуясь вогнутостью энергии, можно сформулировать принцип минимума энергии:

В состоянии термодинамического равновесия при постоянной полной энтропии значения свободных экстенсивных переменных минимизируют энергию.

Устойчивость вещества.

Физически принцип максимума энтропии (минимума энергии) - это выражение второго закона термодинамики. Действительно, все процессы приводящие к равновесному состоянию повышают энтропию. Поэтому в состоянии равновесия энтропия максимальна, и любое изменение параметров приводит к ее уменьшению. Достижимость максимума энтропии, а следовательно и устойчивость системы по отношению к изменению экстенсивных переменных, обеспечивается её выпуклостью, т.е. отрицательностью вторых производных:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x_i^2} \leq 0. \quad \text{В более общем случае матрица Гессеана должна быть неотрицательна:}$$

$$\delta^2 S = \sum_{i,j} \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \Delta x_i \Delta x_j \leq 0.$$

Вторые производные связаны с функциями обобщенных восприимчивостей, знакостоянство которых обеспечивает устойчивость вещества.

Примеры.

Положительность теплоемкости: $C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial u} \right)_V \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = T \cdot \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)_V^{-1} =$

$$= \left[-T^2 \left(\frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial u} \right)_V \right]^{-1} = -T^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial u^2} \right)^{-1} \geq 0$$

Положительность сжимаемости: $\alpha_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S^{-1} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)^{-1} \geq 0$

Примечание: выше все неравенства не строгие. В ситуации, когда имеет место равенство, т.е. выпуклость отсутствует, идёт образование новых фаз. Это ситуация фазового перехода. Пока мы не рассматриваем такие ситуации и ограничиваемся ситуацией общего положения, где неравенства строгие.

Еще одна группа соотношений между термодинамическими величинами следует из правил дифференцирования.

Правила Максвелла.

Перекрестная симметрия вторых производных:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_j \partial x_i}$$

Пример:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 S}{\partial x_j \partial x_i}$$

Правила цепного дифференцирования

Пусть величины x, y, z соотношением $f(x, y, z) = 0$. Тогда

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

Термодинамические потенциалы.

Тогда как в изолированной системе естественными переменными являются обобщенные экстенсивные координаты, часто в конкретных задачах удобнее интенсивные силы, такие как температура, давление и хим. потенциал. При этом подразумевается, что система сообщается с бесконечным резервуаром тепла (термостатом), частиц, или имеет свободно смещающуюся границу, которые фиксируют значения температуры, хим. потенциала или давления соответственно. Интенсивные обобщенные силы являются производными энтропии или энергии по обобщенным экстенсивным координатам. Переход от функции некоторой переменной к функции от производной по этой переменной осуществляется с помощью преобразования Лежандра.

$$f(x) \xrightarrow{\mathcal{L}} \hat{f}(v) = \sup_x (xv - f(x))$$

Преобразование Лежандра иволютивно на множестве выпуклых функций и в области

дифференцируемости имеет вид: $\delta = \frac{\partial f}{\partial x}$ $\hat{f}(v) = v X(v) - f(x(v))$

Применяя преобразование Лежандра (со знаком минус) к функции энергии, получим набор термо динамических потенциалов:

Свободная энергия Гельмгольца (закрытая система с диатермальной границей в термостате):

$$F(T, V, N) = U - TS \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}$$
$$dF = dU - d(TS) = -SdT - pdV + \mu dN$$

Свободная энергия Гиббса (закрытая система с подвижной границей в термостате):

$$G(T, p, N) = F + pV \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}$$
$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

Энтальпия (изолированная система с подвижной границей):

$$H(S, p, N) = U + pV \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}$$
$$dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

Большой термодинамический потенциал (открытая система в термостате и резервуаре частиц):

$$\Omega(T, V, \mu) = F - \mu N \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}$$
$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

Требование экстенсивности (однородности степени 1) вместе с теоремой Эйлера дают:

$$U = TS - pV + \mu N \quad H = TS + \mu N$$
$$F = -pV + \mu N \quad \Omega = -pV$$
$$G = \mu N$$

Преобразование Лежандра энергии по всем переменным приводит потенциалу, тождественно равному нулю, дифференцирование которого приводит к соотношению Гиббса - Дюгема, связывающему изменение интенсивных переменных.

$$U + pV - TS - \mu N = 0$$
$$d(U + pV - TS - \mu N) = -SdT + Vdp - Nd\mu = 0$$

Аналогично можно получить термо динамические потенциалы применяя преобразование Лежандра к энтропии вместо внутренней энергии.

Свойства термодинамических потенциалов.

1. Преобразование Лежандра сохраняет выпуклость. Поэтому

Потенциалы, полученные из внутренней энергии вогнуты по экстенсивным переменным и выпуклы по интенсивным.

2. Принцип экстремальности термодинамических потенциалов.

Этот принцип - следствие принципа минимума энергии (максимума энтропии). Выше мы видели, что экстенсивные переменные минимизируют энергию, тогда как равенство интенсивных переменных во всех подсистемах есть условие равновесия. Комбинация этих двух принципов и есть принцип экстремальности термодинамических потенциалов:

В состоянии термодинамического равновесия свободные экстенсивные переменные принимают значения, при которых соответствующий потенциал достигает минимума на многообразии, заданном фиксированными значениями интенсивных переменных, равными их значениями в резервуарах.

Пример: Свободная энергия Гельмгольца закрытой системы в термостате минимальна, а температура равна температуре термостата.