

# ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА 2

## Лекция 1 Законы термодинамики.

лектор: Образовский Евгений Гелиевич

4 февраля 2025 г.

# Введение

## Программа лекций

### “Физика конденсированного состояния вещества 2”

#### Раздел 1. Основные понятия термодинамики (3 часа)

*Температура и энтропия, второе начало термодинамики.*

*Термодинамические потенциалы при разных внешних условиях.*

*Термодинамика диэлектриков и магнетиков. Условия термодинамического равновесия. Демон Максвелла, роль термодинамики в анализе работы компьютеров. Диссипация тепла при стирании информации и предел Ландауэра.*

#### Раздел 2. Статистический подход к описанию макроскопических сред (3 часа).

*Плотность энергетических уровней макросистем, статистическая энтропия. Вывод термодинамических соотношений из микроканонического, канонического, и большого канонического распределений.*

# Введение

## Раздел 3. Статистическая механика классического идеального газа (3 часа).

*Критерий классического описания идеального газа. Статистическая сумма и вычисление термодинамических функций одно-, двух- и многоатомных идеальных газов. Системы с переменным числом частиц, реакции и химические равновесия. Ионизационное равновесие и формула Саха.*

## Раздел 4. Идеальный ферми-газ (3 часа).

*Характеристики одночастичных состояний в макроскопическом объеме. Функция распределения Ферми-Дирака при нулевой и конечной температуре. Теплоемкость ферми-газа с произвольным законом дисперсии. Роль поверхности Ферми.*

# Введение

## Раздел 5. Зонная структура спектра кристаллов. (5 часов).

*Зонная структура спектра кристаллических твердых тел в приближении слабой связи. Подсчет числа квантовых состояний. Металлы, полупроводники и изоляторы. Энергетический спектр и функции распределения электронов и дырок для полупроводников без примесей. Полупроводники с примесями. Оценка энергии ионизации донорных уровней, концентрация носителей, качественный анализ p-n перехода .*

## Раздел 6. Идеальный бозе-газ. (3 часа).

*Статистические и термодинамические свойства фотонного газа. Формула Планка для спектральной плотности. Бозе-газ частиц, число которых сохраняется, термодинамические функции газа. Конденсация Бозе-Эйнштейна для частиц идеального газа. Бозе-конденсация в реальных системах разреженных газов из щелочных металлов .*

# Введение

## Раздел 7. Базовые понятия теории кристаллических структур (3 часа).

*Базовые понятия теории кристаллических структур на примере кубических решеток. Прямая и обратная решетки, их базисные векторы. Рассеяние частиц на периодических структурах, формула Вульфа-Брэггов. Структурные факторы решетки, индексы Миллера.*

## Раздел 8. Колебания атомов в кристаллах. Фононы. Модель Дебая . (3 часа).

*Классическое рассмотрение колебаний атомов в цепочке в случае одного и двух атомов в элементарной ячейке. Квантование этих колебаний, фононы. Модель Дебая для решеточной теплоемкости кристаллов.*

# Введение

## Раздел 9. Термодинамические флуктуации. (3 часа).

*Формула Эйнштейна для плотности вероятности термодинамических флуктуаций макросистем. Гауссово распределение и его применение для расчетов флуктуаций и корреляционных функций термодинамических и механических величин. Пределы чувствительности измерительных приборов.*

## Раздел 10. Спектральное разложение флуктуаций (3 часа).

*Стационарные случайные процессы на примере броуновского движения. Случайные блуждания, диффузия и уравнение Ланжевена. Спектральное разложение и корреляционные функции случайных величин в разные моменты времени. Формула Найквиста и флуктуации в электрических цепях.*

# Введение

## Раздел 11. Неидеальные газы. (3 часа).

*Вириальное разложение и вириальное уравнение состояния. Уравнение Ван-дер-Ваальса, критическая точка. Условие равновесия фаз и фазовые переходы первого рода.*

## Раздел 12. Магнетизм вещества. (6 часов).

*Эффект Зеемана и магнитные моменты атомов. Парамагнетизм Паули. Диамагнетизм Ландау. Квантовый целочисленный эффект Холла. Обменное взаимодействие и физическая природа ферромагнетизма. Гамильтониан Гейзенберга, спиновые волны. Описание ферромагнитного перехода в теории среднего поля..*

# Введение

## Раздел 13. Элементы теории фазовых переходов второго рода (3 часа).

*Теория Ландау фазовых переходов второго рода как переходов с изменением симметрии системы. Параметр порядка. Скачок теплоемкости. Неоднородное упорядочивание и пространственный профиль доменной стенки .*

## Раздел 14. Кинетическое уравнение Больцмана. (4 часа).

*Теорема Лиувилля. Уравнение Больцмана с интегралом столкновения. Вывод равновесных бозе- и ферми-распределений из условия обращения в ноль интеграла столкновений. Интеграл столкновений в случае рассеяния на примесях,  $\tau$ -приближение и электропроводность электронного газа. Теплопроводность электронного газа и закон Видемана-Франца.*



# Введение

Предмет рассмотрения – макроскопические системы.

Термодинамика использует феноменологический подход, т. е. основана на обобщении опытных данных в законы термодинамики.

Статистическая физика описывает макроскопические системы на основе законов микромира (классическая или квантовая механика).

Каждый подход имеет свои преимущества и недостатки.

# Введение

Соотношения между различными термодинамическими величинами являются точными, однако термодинамика не является замкнутой наукой, т.е. ее средствами нельзя получить, например, уравнение состояния или теплоемкость. Термодинамика игнорирует флуктуации в равновесии, не позволяет ответить на вопрос о причинах той или иной зависимости (например, почему при нагревании металлический стержень удлиняется, а резиновая полоска сжимается и т.д.).

Статистическая физика в принципе (!) позволяет рассчитать все макроскопические характеристики, однако поскольку она основана на модельных представлениях о микроскопическом строении вещества, то ее выводы являются приближенными.

Оптимальный подход состоит в сочетании статистической физики и термодинамики.

# Введение

Термодинамика создавалась как “наука о паровозе”, т.е. исследовался вопрос о наиболее рациональном преобразовании тепла в работу. Однако в дальнейшем методы термодинамики были распространены и на другие области науки, например

термодинамика стержней, диэлектриков, магнетиков, излучения, плазмы,

Методы термодинамики и статистической физики применяются в физике полимерных молекул, рассматриваемых как отдельная макроскопическая система с относительно небольшим числом частиц  $N \sim 10^4 - 10^9$ ,

моделях атомов и ядра, ядерных реакций, множественного рождения частиц при столкновениях ядер с большой энергией (начиная с Ферми Э. (кстати, автор учебника по классической термодинамике), Ланау Л.Д. и др.).

# Введение

Астрофизика и космология ранней вселенной (Гамов Г.).

Ускорительная физика: охлаждение пучка антипротонов электронным пучком (Будкер Г.И.)

Совсем неожиданное применение в физике черных дыр (Bekenstein J.D. (энтропия черной дыры), Hawking S.W. (тепловое излучение черной дыры), см. Новиков И.Д., Фролов В.П. Физика черных дыр, гл. 11. Термодинамика черных дыр.)

Экзотические применения. Mimkes J. Thermodynamic Formulation of Economics,

Sergeev V. The thermodynamic approach to market, arXiv:0803.3432v1.

# термодинамические системы

Термодинамические системы состоят из большого числа частиц  $N \sim N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$  и описываются макроскопическими параметрами, например, давлением, температурой и т.д.

При фиксированных внешних условиях любая термодинамическая система самопроизвольно достигает состояния теплового равновесия. В этом состоянии макроскопические параметры постоянны и нет потоков числа частиц, энергии и т.д.

Нулевой закон термодинамики основан на свойстве транзитивности – если одна система может находиться в равновесии как со второй, так и с третьей системой, то вторая и третья системы будут находиться в равновесии между собой. Следствие – существование важной функции состояния, эмпирической температуры.

# аддитивность термодинамических величин

Все термодинамические величины либо экстенсивны

$$Q_{1+2} = Q_1 + Q_2, \quad (1)$$

например, внутренняя энергия

$$Q(T, V, N) = Nq(T, V/N), \quad (2)$$

либо интенсивны

$$q_{1+2} = q_1 = q_2, \quad (3)$$

например, давление

$$q(T, V, N) = q(T, V/N) \quad (4)$$

# первый закон термодинамики

В термодинамике рассматриваются в основном квазистатические процессы: последовательность бесконечно малых возмущений равновесных состояний, приводящие к бесконечно малым изменениям равновесных значений термодинамических параметров.

Изменение внешних параметров – работа термодинамической системы

$$\delta A = Xdx = PdV \quad (\text{для газа}), \quad (5)$$

Тепловое воздействие через теплопроводящие стенки – количество тепла  $\delta Q$ .

Внутренняя энергия  $U$  есть функция равновесного состояния термодинамической системы, тогда как работа и количество переданного тепла зависят от способа перехода от одного равновесного состояния к другому.

Изменение внутренней энергии

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (6)$$

Это первый закон термодинамики

# идеальный газ

Простейшая термодинамическая система – идеальный газ. Уравнение состояния связывает давление  $P$  с температурой  $T$  объемом  $V$  и числом частиц  $N$

$$PV = Nk_B T = \nu RT, \quad (7)$$

$\nu$  – число молей,  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/град, – постоянная Больцмана,  $R = 8.3$  Дж/град · моль – универсальная газовая постоянная.

Теплоемкость  $C$  определяется как

$$C_x = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_x \quad (8)$$

и зависит от условий теплопередачи.



# идеальный газ

Уравнение состояния

$$PV = \nu RT, \quad (9)$$

служит для определения шкалы температур идеального газа

$$T = \frac{PV}{\nu R}. \quad (10)$$

Для градуировки шкалы в качестве реперных точек Кельвин выбрал точки замерзания и кипения воды и интервал между этими точками содержит 100 единиц.

## идеальный газ

Если постоянен объем  $V$ , то работа не производится и

$$C_v = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v. \quad (11)$$

Согласно эксперименту Джоуля энергия идеального газа не зависит от объема. Тогда первый закон термодинамики можно переписать в виде

$$\delta Q = C_v dT + PdV. \quad (12)$$

Отсюда теплоемкость при постоянном давлении равна

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = C_v + R \quad (13)$$

для одного моля газа  $\nu = 1$ .

## идеальный газ

Для теплоизолированной системы  $\delta Q = 0$ . Из первого закона термодинамики получим

$$C_v dT + PdV = C_v dT + RT \frac{dV}{V} = 0 \quad (14)$$

Отсюда при условии постоянства  $C_v$ ,

$$C_v \ln T + R \ln V = \text{Const} \quad (15)$$

Имеем

$$TV^{R/C_v} = TV^{\gamma-1} = \text{Const}, \quad PV^{\gamma} = \text{Const}, \quad (16)$$

где

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1. \quad (17)$$

## идеальный газ

Работа при изотермическом процессе  $T = \text{Const}$ , при увеличении объема газа от  $V_1$  до  $V_2$  равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (18)$$

Работа при адиабатическом процессе  $\delta Q = 0$ , при таком же изменении объема газа, равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1^\gamma dV}{V^\gamma} = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right], \quad (19)$$

где  $T_1$  – начальная температура. При  $\gamma \rightarrow 1$  получаем изотермический процесс и последнее выражение для работы переходит в предыдущее.

# Цикл Карно

Работа машины Карно (обратимой).

От термостата с температурой  $T_2$  забирается количество тепла  $Q_2$ , термостату с  $T_1$  ( $T_1 < T_2$ ) передается  $Q_1$  и совершается работа

$A = Q_2 - Q_1$ . Машина возвращается в исходное состояние - циклическая. Цикл состоит из двух изотерм и двух адиабат.

Можно обратить цикл: от термостата с  $T_1$  забирается тепло  $Q_1$  и передается термостату с  $T_2$  тепло  $Q_2$ , затрачивая работу  $A = Q_2 - Q_1$ .

# Цикл Карно

Для машины Карно, с идеальным газом в качестве рабочего тела, количество тепла  $Q_2$ , получаемое от термостата с температурой  $T_2$ , равно работе при расширении газа от начального объема  $V_1$  до конечного  $V_2$

$$Q_2 = \int_{V_1}^{V_2} P dV = RT_2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (20)$$

поскольку энергия рабочего тела есть функция только температуры. Количество тепла  $Q_1$ , отданное термостату с температурой  $T_1$ , равно работе, затраченной на сжатие газа от начального объема  $V_3$  до конечного  $V_4$

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (21)$$

# Цикл Карно

Но на адиабатах выполняется

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1}, \quad T_2 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1}. \quad (22)$$

Отсюда

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}, \quad (23)$$

и значит

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}. \quad (24)$$

## второй закон термодинамики

Формулировка Кельвина

*Не существует процессов, единственным результатом которых является полное превращение тепла в работу.*

Формулировка Клаузиуса

*Не существует процессов, единственным результатом которых является перенос тепла от холодного тела к горячему.*

Эквивалентность формулировок:

1) Если не верен первый постулат, то можно забрать какое-то количество тепла от термостата с низкой температурой и превратить его в работу. Эту работу можно превратить в тепло (трением) и передать более горячему телу. В итоге нарушится второй постулат.



## второй закон термодинамики

Если неверен второй постулат, то можно перенести количество тепла  $Q$  от термостата с температурой  $T_1$  к термостату с  $T_2 > T_1$ . Затем с помощью машины Карно забрать то же количество тепла  $Q$  от термостата с температурой  $T_2$ , совершить работу  $A$  и отдать термостату с  $T_1$  какое-то количество тепла  $Q_1 < Q$ . В итоге: было взято от термостата с  $T_1$  количество тепла  $Q - Q_1$  и полностью превращено в работу, без каких-то других изменений.

## второй закон термодинамики

КПД ( $\eta$ ) машины Карно максимальный.

$$\eta = \frac{A}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (25)$$

Допустим есть другая машина, которая забирает у термостата с  $T_2$  тоже количество теплоты  $Q_2$  (если это не так, то можно использовать большое количество циклов той и другой машины чтобы эти величины сравнялись), а отдает  $T_1$  меньшее количество теплоты  $Q'_1 < Q_1$  и совершает работу  $A' = Q_2 - Q'_1$ . Запустив машину Карно в режиме холодильника, получим, что у термостата  $T_1$  забрали тепло и превратили его в работу без каких-либо других изменений, Это нарушает принцип Кельвина.

Если вторая машина тоже обратима, то получим равенство КПД с машиной Карно. Все обратимые машины работают с одним КПД, т.е.

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q'_1}{Q'_2}. \quad (26)$$

## второй закон термодинамики

Таким образом отношение  $Q_1/Q_2$  зависит только от температур  $T_1, T_2$  как универсальная функция

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2). \quad (27)$$

Рассмотрим три термостата с температурами  $T_1, T_2, T_3$  и две обратимые циклические машины,  $C_1$  работает между термостатами с  $T_1, T_3$ ,  $C_2$  работает между термостатами с  $T_2, T_3$ ,  $C_1$  поглощает количество тепла  $Q_1$  при  $T_1$  и отдает  $Q_3$  при  $T_3$ . Тогда

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(T_1, T_3). \quad (28)$$

$C_2$  поглощает количество тепла  $Q_2$  при  $T_2$  и отдает  $Q_3$  при  $T_3$ . Тогда

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(T_2, T_3). \quad (29)$$

Отсюда

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(T_1, T_3)}{f(T_2, T_3)}. \quad (30)$$

## второй закон термодинамики

Объединим две машины в одну, так что первая работает в прямом направлении, а вторая в обратном. При этом количество тепла у термостата с температурой  $T_3$  не меняется. Тогда объединенная обратимая машина работает только между термостатами с  $T_1$  и  $T_2$ . Значит

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(T_1, T_3)}{f(T_2, T_3)} = f(T_1, T_2). \quad (31)$$

В силу произвольности  $T_3$  получаем

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(T_1)}{f(T_2)}. \quad (32)$$

и тогда можно переопределить термодинамическую температуру как отношение

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (33)$$

Это определение температуры совпадает с определением температуры газового термометра.

# теорема Клаузиуса

Рассмотрим замкнутый процесс  $O$  и докажем, что

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (34)$$

Представим интеграл как предел суммы

$$\oint \frac{dQ}{T} \rightarrow \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}. \quad (35)$$

Рассмотрим  $n$  машин Карно, которые работают между температурами  $T_i$  и  $T_0$  ( $T_0 > T_i$ ).  $i$ -я машина Карно поглощает тепло  $Q_i^{(o)}$  от термостата с  $T_0$  и отдает точно количество тепла  $Q_i$ , которое было забрано на  $i$ -ом участке процесса  $O$ . Тогда

$$\frac{Q_i^{(o)}}{T_0} = \frac{Q_i}{T_i}. \quad (36)$$

# теорема Клаузиуса

Итогом совместного процесса будет поглощение тепла

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_i^{(o)} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \quad (37)$$

и совершение работы. Но по второму закону термодинамики это возможно только если  $Q_0 \leq 0$ , то есть

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (38)$$

# энтропия

Если цикл обратим, то в обратном направлении все  $Q_i$  меняют знак и получаем

$$-\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \geq 0. \quad (39)$$

Значит выполнение двух условий дает для обратимого цикла

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (40)$$

# энтропия

Для обратимого процесса из равенства

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (41)$$

следует, что интеграл между какими-то точками цикла не зависит от пути, и следовательно можно определить функцию состояния  $A$

$$S(A) - S(o) = \int_o^A \frac{dQ}{T}, \quad (42)$$

– энтропию с точностью до константы  $S(o)$ .



# энтропия

Образует цикл, связывающий два состояния  $A$  и  $B$  двумя путями:  
один обратимый

$$\left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_R = S(A) - S(B), \quad (43)$$

другой необратимый

$$\left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I. \quad (44)$$

Поскольку весь цикл необратимый, имеем

$$\oint \frac{dQ}{T} = \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_R + \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I \leq 0 \quad (45)$$

# энтропия

В итоге для необратимого процесса от состояния  $A$  до состояния  $B$  получается

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad (46)$$

Если система изолирована,  $dQ = 0$ , то

$$S(B) \geq S(A), \quad (47)$$

— для любого процесса для изолированной системы энтропия конечного состояния не меньше энтропии начального состояния.

# энтропия

Для обратимого процесса

$$\delta Q = TdS \quad (48)$$

Тогда первый закон термодинамики для газа (жидкости) можно написать в виде

$$dU = TdS - PdV. \quad (49)$$

Отсюда можно получить выражение для энтропии 1 моля идеального газа ( $C_v = \text{Const}$ )

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (50)$$

или

$$S(T, V) = C_v \ln T + R \ln V + \text{Const} = C_v \ln (TV^{\gamma-1}) + \text{Const}, \quad (51)$$

а также

$$S(P, T) = C_p \ln T - R \ln P + \text{Const} = C_p \ln (TP^{1/\gamma-1}) + \text{Const}, \quad (52)$$

$$S(P, V) = C_v \ln (PV^\gamma) + \text{Const}. \quad (53)$$

# энтропия

Перепишем выражение

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} \quad (54)$$

в виде

$$dS = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + PdV \right]. \quad (55)$$

Из равенства смешанных производных

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} + P \right) \right] \quad (56)$$

получим

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P. \quad (57)$$

# термодинамические потенциалы: внутренняя энергия

Первый закон термодинамики для газа (жидкости) можно написать в виде

$$dU = TdS - PdV. \quad (58)$$

Внутренняя энергия есть функция состояния и определяется как функция объема  $V$  и энтропии  $S$

$$U = U(S, V). \quad (59)$$

Отсюда можно найти температуру и давление

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (60)$$

По аналогии с механикой величину  $U$  называют термодинамическим потенциалом.

## термодинамические потенциалы: энтальпия

С помощью преобразования Лежандра можно перейти к другим переменным  $P, S$ , определив  $H = U + PV$  (энтальпия):

$$dH = d(U + PV) = TdS + VdP \quad (61)$$

и значит

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S. \quad (62)$$

# термодинамические потенциалы: свободная энергия

Переменные  $V, S$  не самые удобные для описания состояния системы. С помощью преобразования Лежандра можно перейти к другим переменным, например к  $V, T$ .

Определим новый термодинамический потенциал  $F = U - TS$ , называемый свободной энергией. Тогда

$$dF = d(U - TS) = -SdT - PdV \quad (63)$$

и значит

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (64)$$

# термодинамические потенциалы: потенциал Гиббса

Наконец введем термодинамический потенциал  $\Phi = U - TS + PV$ , потенциал Гиббса. Тогда

$$d\Phi = -SdT + VdP \quad (65)$$

и значит

$$S = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T. \quad (66)$$

Используя равенство смешанных производных, получим соотношения Максвелла

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V. \quad (67)$$



# термодинамические потенциалы

Аналогично равенство смешанных производных других потенциалов дают

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (68)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S, \quad (69)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial P} \rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (70)$$

# термодинамические потенциалы: внутренняя энергия

Рассмотрим пример: расширение газа в пустоту. Теплообмена нет, работа не совершается и тогда  $U = \text{Const}$ ,  $dU = 0$ :

$$TdS - PdV = 0. \quad (71)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} > 0, \quad (72)$$

то есть энтропия газа возрастает при необратимом процессе расширения газа в пустоту.

# термодинамические потенциалы: внутренняя энергия

Записывая

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_v}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (73)$$

получим из условия  $dU = 0$

$$C_v dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV - P dV = 0 \quad (74)$$

Тогда изменение температуры газа при малом изменении объема есть

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{1}{C_v} \left[ P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]. \quad (75)$$

## термодинамические потенциалы: энтальпия

Другой пример: процесс Джоуля-Томсона. Газ стационарно прокачивается через пористую перегородку, с одной стороны давление  $P_2$ , с другой давление  $P_1 < P_2$ . Теплообмена нет, и объем газа  $V_2$  при давлении  $P_2$  переходит через перегородку, занимая объем  $V_1$  при давлении  $P_1$ . Тогда изменение внутренней энергии газа есть

$$U_1 - U_2 = P_2 V_2 - P_1 V_1 \quad (76)$$

Значит  $H = U + PV = \text{Const}$  и

$$dH = TdS + VdP = 0. \quad (77)$$

Отсюда

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_H = -\frac{V}{T} < 0, \quad (78)$$

то есть энтропия газа возрастает при необратимом процессе перехода газа к меньшему давлению.

# термодинамические потенциалы: энтальпия

Записывая

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (79)$$

получим из условия  $dH = 0$

$$C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + V dP = 0 \quad (80)$$

Тогда изменение температуры газа при малом изменении давления есть

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right]. \quad (81)$$

# термодинамические потенциалы

Другой способ вывода соотношений между производными термодинамических величин состоит в использовании якобианов.

$$J = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} \quad (82)$$

Напоминание: якобиан дает изменение площади при преобразованиях координат. При переходе от одной пары декартовых координат  $x, y$  к другой  $u, v$  прямоугольник  $dx, dy$  переходит в параллелограмм, образованный векторами

$$\vec{du} = \left( \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y dx, \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x dy \right), \quad \vec{dv} = \left( \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y dx, \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x dy \right)$$

с площадью

$$\vec{du} \times \vec{dv} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} dx dy =$$

## термодинамические потенциалы

$$= \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)_x - \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \right] dx dy.$$

Легко проверить, что выполняются соотношения

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)}, \quad \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y. \quad (83)$$

Другое важное свойство

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \cdot \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)} \quad (84)$$

позволяет переходить от одних переменных к другим.

## термодинамические потенциалы

На прошлой лекции показали, что в цикле Карно работа  $A$  равна количеству полученного тепла от термостата с температурой  $T_2$ , умноженного на КПД  $\eta = 1 - T_1/T_2$ . Для бесконечно малого цикла с разностью температур  $\Delta T = T_2 - T_1$  и количеством полученного тепла  $Q_2$  работа  $\Delta P \Delta V$  равна

$$\Delta P \Delta V = Q_2 \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right) \approx \frac{Q_2}{T_2} \Delta T = \Delta T \Delta S,$$

где  $\Delta S$  – изменение энтропии при изотермическом процессе расширения, то есть якобиан преобразования от координат  $(P, V)$  к координатам  $(T, S)$  равен единице.

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1. \quad (85)$$



# термодинамические потенциалы

Это же заключение

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1. \quad (86)$$

можно сделать из любого соотношения Максвелла Например, из

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (87)$$

имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)}, \quad (88)$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)}, \quad (89)$$

то есть

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1. \quad (90)$$

## экстремальные свойства

Прошлый раз получили неравенство Клаузиуса

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (91)$$

Образует цикл, связывающий два состояния  $A$  и  $B$  двумя путями:  
один обратимый

$$\left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_R = S(A) - S(B), \quad (92)$$

другой необратимый

$$\left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I. \quad (93)$$

Поскольку весь цикл необратимый, имеем

$$\oint \frac{dQ}{T} = \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_R + \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I \leq 0 \quad (94)$$

## экстремальные свойства

В итоге для необратимого процесса от состояния  $A$  до состояния  $B$  получается

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad (95)$$

Если система изолирована,  $dQ = 0$ , то

$$S(B) \geq S(A), \quad (96)$$

—для любого процесса для изолированной системы энтропия конечного состояния не меньше энтропии начального состояния.

## экстремальные свойства

Для обратимого процесса

$$\delta Q = TdS \quad (97)$$

Тогда первый закон термодинамики для газа (жидкости) можно написать в виде

$$dU = TdS - PdV. \quad (98)$$

Для необратимого процесса

$$\delta Q \leq TdS \quad (99)$$

Тогда

$$dU \leq TdS - PdV. \quad (100)$$

## экстремальные свойства

1. Внутренняя энергия. Если  $\delta Q = 0, \delta A = 0$ , то

$$\delta S \geq 0. \quad (101)$$

Энтропия возрастает и в равновесии достигает максимума.

2. Свободная энергия. Если  $V = \text{Const}, T = \text{Const}$ , то

$$\delta F \leq 0. \quad (102)$$

Свободная энергия минимальна в равновесии.

3. Энтальпия. Если  $\delta Q = 0, P = \text{Const}$ , то

$$\delta H \leq 0. \quad (103)$$

В равновесии минимальна энтальпия.

4. Потенциал Гиббса. Если  $P = \text{Const}, T = \text{Const}$ , то

$$\delta \Phi \leq 0. \quad (104)$$

В равновесии минимален потенциал Гиббса.

# экстремальные свойства

Пример использования минимальности свободной энергии в равновесии.

Сосуд с газом общим объемом  $V$  разделен подвижным поршнем на две части с объемами  $V_1, V_2$ . При постоянных значениях полного объема  $V = V_1 + V_2$  и температуры  $T = T_1 = T_2$  из условия минимума свободной энергии имеем

$$\frac{\partial F}{\partial V_1} = \frac{\partial F_1}{\partial V_1} + \frac{\partial F_2}{\partial V_1} = P_1 - P_2 = 0, \quad (105)$$

т.е. равенство давлений.

# термодинамика диэлектриков

Рассмотрим простую систему: конденсатор ёмкости  $\tilde{C}$ , заполненный диэлектриком, диэлектрическая проницаемость которого зависит от температуры:  $\varepsilon(T)$ . Конденсатор находится в термостате и медленно заряжается до напряжения  $\varphi$ .

Изменение энергии конденсатора при увеличении заряда на одной из пластин на  $dq$  (и уменьшении на столько же — на другой) равно

$$dU = TdS + \varphi dq,$$

где  $dQ = TdS$  — теплота, полученная в этом процессе от термостата. Удобно рассматривать процесс зарядки при постоянной температуре. Для этого перейдем к свободной энергии  $F = U - TS$ ,

$$dF = -SdT + \varphi dq. \quad (106)$$

Уравнение состояния имеет вид

$$\varphi = q/\tilde{C}(T), \quad \tilde{C}(T) = \tilde{C}_0 \varepsilon(T),$$

где  $\tilde{C}_0$  — электрическая емкость конденсатора.

# термодинамика диэлектриков

Находим

$$\Delta F = F(T, q) - F(T, 0) = \frac{q^2}{2\tilde{C}(T)}. \quad (107)$$

Согласно (120),  $S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_q$ , так что из (121)

$$\Delta S = S(T, q) - S(T, 0) = - \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_q = - \frac{q^2}{2} \frac{d}{dT} \frac{1}{\tilde{C}(T)} = \frac{q^2}{2\tilde{C}_0} \frac{\varepsilon'(T)}{\varepsilon^2}. \quad (108)$$

Получили энтропию как функцию температуры  $T$  и заряда  $q$ :

$$S = S(T, q) = S(T, 0) + \frac{q^2}{2\tilde{C}_0} \frac{\varepsilon'(T)}{\varepsilon^2}. \quad (109)$$

Используя уравнение состояния, находим

$$S = S(T, \varphi) = S(T, 0) + \frac{\tilde{C}_0 \varphi^2}{2} \varepsilon'(T). \quad (110)$$



# термодинамика диэлектриков

Теплоемкости равны

$$C_q = T \left( \frac{\partial S(T, q)}{\partial T} \right)_q = C_0(T, 0) + T \frac{q^2}{2\tilde{C}_0} \left( \frac{\varepsilon''}{\varepsilon^2} - \frac{2(\varepsilon')^2}{\varepsilon^3} \right), \quad (111)$$

$$C_\varphi = T \left( \frac{\partial S(T, \varphi)}{\partial T} \right)_\varphi = C_0(T, 0) + T \frac{\phi^2}{2\tilde{C}_0} \varepsilon'' = C_0(T, 0) + T \frac{q^2}{2\tilde{C}_0} \frac{\varepsilon''}{\varepsilon^2} > C_q. \quad (112)$$

Из (120) имеем

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_q, \quad \varphi = \left( \frac{\partial F}{\partial q} \right)_T. \quad (113)$$

Тогда из равенства смешанных производных

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial q \partial T} \right) = - \left( \frac{\partial S}{\partial q} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial q} \right) = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_q \quad (114)$$

получаем

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(q, \varphi)} = 1. \quad (115)$$

# термодинамика диэлектриков

Найдем изменение температуры диэлектрика при адиабатической зарядке конденсатора:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \varphi}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(\varphi, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(\varphi, T)} \frac{\partial(\varphi, T)}{\partial(\varphi, S)} = \frac{\partial(q, \varphi)}{\partial(\varphi, T)} \frac{T}{C_\varphi} = -\frac{T}{C_\varphi} \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_\varphi. \quad (116)$$

Для полярного диэлектрика с

$$\varepsilon = 1 + \frac{A}{T}, \quad (117)$$

и уравнения состояния  $q = \varphi \tilde{C}_0 \varepsilon(T)$  получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \varphi}\right)_S = -\frac{T \varphi \tilde{C}_0 \varepsilon'(T)}{C_\varphi} = \frac{\varphi \tilde{C}_0 A}{T C_\varphi} > 0. \quad (118)$$

# термодинамика диэлектриков

Полезно также ввести термодинамические потенциалы

$$\tilde{U} = U - \phi q, \quad \tilde{F} = F - \phi q, \quad (119)$$

для которых

$$d\tilde{U} = TdS - qd\phi, \quad d\tilde{F} = -SdT - qd\phi, \quad (120)$$

так что

$$S = - \left( \frac{\partial \tilde{F}}{\partial T} \right)_{\phi}. \quad (121)$$

Из неравенства

$$dU \leq TdS + \phi dq \quad (122)$$

следует, что при постоянных  $T$  и  $q$  минимальна свободная энергия

$$d(U - TS) = dF \leq \phi dq (= 0), \quad (123)$$

тогда как при постоянных  $T$  и  $\phi$  минимальна  $\tilde{F}$

$$d(F - \phi q) = d\tilde{F} \leq 0. \quad (124)$$

## термодинамика диэлектриков

Перейдем к общему случаю изотропного диэлектрика. Если расстояние между пластинами плоского конденсатора равно  $h$ , а площадь пластин –  $A$ , то

$$\varphi = Eh, \quad D = \frac{4\pi q}{A}, \quad (125)$$

так что

$$\varphi dq = \frac{hA}{4\pi} EdD = \frac{V}{4\pi} EdD, \quad (126)$$

где  $E$  – электрическое поле в диэлектрике,  $D$  – электрическая индукция,  $V$  – объем диэлектрика. Тогда

$$dU = TdS + \frac{V}{4\pi} EdD, \quad (127)$$

# термодинамика диэлектриков

Выразим электрическую индукцию через дипольный момент  $P$

$$D = E + \frac{4\pi P}{V}, \quad (128)$$

Тогда определим

$$U^* = U - \frac{VE^2}{8\pi} \quad (129)$$

и

$$dU^* = TdS + EdP, \quad (130)$$

а также

$$dF = -SdT + EdP. \quad (131)$$

Для слабых полей

$$P = \kappa_e(T)E, \quad (132)$$

где восприимчивость  $\kappa$  для полярных диэлектриков имеет вид

$$\kappa_e(T) = \frac{A}{T}. \quad (133)$$

# термодинамика диэлектриков

Свободная энергия равна

$$F(P, T) = F(0, T) + \int_0^P \frac{P}{\kappa_e(T)} dP = F(0, T) + \frac{P^2}{2\kappa_e(T)}. \quad (134)$$

Энтропия как функция  $P, T$

$$S(P, T) = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_P = S_0(0, T) + \frac{\kappa'_e(T) P^2}{2\kappa_e^2(T)}. \quad (135)$$

Отсюда теплоемкость

$$C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = C_0(0, T) + \frac{TP^2}{2\kappa_e^2(T)} \left( \kappa''_e(T) - \frac{(\kappa'_e(T))^2}{2\kappa_e^2(T)} \right). \quad (136)$$

Для  $\kappa_e = A/T$

$$S(P, T) = S_0(0, T) - \frac{P^2}{2A}, \quad C_P = C_0. \quad (137)$$

# термодинамика диэлектриков

Энтропия как функция  $E, T$

$$S(E, T) = S_0(0, T) + \frac{\kappa'_e(T)E^2}{2}. \quad (138)$$

Отсюда теплоемкость

$$C_E = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_E = C_0(0, T) + \frac{TE^2\kappa''_e(T)}{2} > C_P. \quad (139)$$

Для  $\kappa_e = A/T$

$$S(E, T) = S_0(0, T) - \frac{E^2 A}{2T^2}, \quad C_E = C_0 + \frac{E^2 A}{T^2}. \quad (140)$$