

# ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

## Лекция 2 Термодинамические потенциалы.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

План лекции:

## План лекции:

- Термодинамические потенциалы

## План лекции:

- Термодинамические потенциалы
- Экстремальные свойства термодинамических потенциалов

## План лекции:

- Термодинамические потенциалы
- Экстремальные свойства термодинамических потенциалов
- Термодинамические неравенства

# термодинамические потенциалы: внутренняя энергия

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

$$dU = TdS - PdV. \quad (64)$$

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

$$U = U(S, V). \quad (65)$$

Отсюда можно найти температуру и давление

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (66)$$

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

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

$$dH = d(U + PV) = TdS + VdP \quad (67)$$

и значит

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S. \quad (68)$$

# 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

$$dF = d(U - TS) = -SdT - PdV \quad (69)$$

и значит

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (70)$$



# термодинамические потенциалы: потенциал Гиббса

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

$$d\Phi = -SdT + VdP \quad (71)$$

и значит

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right)_T. \quad (72)$$

Используя равенство смешанных производных, получим соотношения Максвелла

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V. \quad (73)$$

Аналогично равенство смешанных производных других потенциалов дают

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (74)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S, \quad (75)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial P} \rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (76)$$

# термодинамические потенциалы: внутренняя энергия

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

$$TdS - PdV = 0. \quad (77)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} > 0, \quad (78)$$

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

# термодинамические потенциалы: внутренняя энергия

Записывая

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (79)$$

получим из условия  $dU = 0$

$$C_V dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV - P dV = 0 \quad (80)$$

Тогда изменение температуры газа при малом изменении объема есть

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{1}{C_V} \left[ P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]. \quad (81)$$

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

$$U_1 - U_2 = P_2 V_2 - P_1 V_1 \quad (82)$$

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

$$dH = TdS + VdP = 0. \quad (83)$$

Отсюда

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_H = -\frac{V}{T} < 0, \quad (84)$$

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

Записывая

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (85)$$

получим из условия  $dH = 0$

$$C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + V dP = 0 \quad (86)$$

Тогда изменение температуры газа при малом изменении давления есть

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right]. \quad (87)$$

# термодинамические потенциалы

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

$$J = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} \quad (88)$$

Напоминание: якобиан дает изменение площади при преобразованиях координат. При переходе от одной пары декартовых координат  $u, v$  к другой  $x, y$  прямоугольник  $\vec{du}, \vec{dv}$  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

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

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

Легко проверить, что выполняются соотношения

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)}, \quad \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y. \quad (89)$$

Другое важное свойство

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \cdot \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)} \quad (90)$$

позволяет переходить от одних переменных к другим.



На прошлой лекции показали, что в цикле Карно работа равна количеству полученного тепла умноженное на КПД. Для бесконечно малого цикла с разностью температур  $\Delta T$  и количеством полученного тепла  $\Delta Q$  работа  $\Delta P \Delta V$  равна

$$\Delta P \Delta V = \Delta Q \frac{\Delta T}{T} = \Delta T \Delta S,$$

то есть якобиан преобразования от координат  $(P, V)$  к координатам  $(T, S)$  равен единице.

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1. \quad (91)$$

Это же заключение

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1. \quad (92)$$

можно сделать из любого соотношения Максвелла Например, из

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (93)$$

имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)}, \quad (94)$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)}, \quad (95)$$

то есть

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1. \quad (96)$$

# экстремальные свойства

Прошлый раз получили неравенство Клаузиуса

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (97)$$

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

$$\left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_R = S(A) - S(B), \quad (98)$$

другой необратимый

$$\left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I. \quad (99)$$

Поскольку весь цикл необратимый, имеем

$$\oint \frac{dQ}{T} = \left( \int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_R + \left( \int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I \leq 0 \quad (100)$$

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

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad (101)$$

Если система изолирована,  $dQ = 0$ , то

$$S(B) \geq S(A), \quad (102)$$

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

Для обратимого процесса

$$\delta Q = TdS \quad (103)$$

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

$$dU = TdS - PdV. \quad (104)$$

Для необратимого процесса

$$\delta Q \leq TdS \quad (105)$$

Тогда

$$dU \leq TdS - PdV. \quad (106)$$

# экстремальные свойства

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

$$\delta S \geq 0. \quad (107)$$

Энтропия возрастает и в равновесии достигает максимума.

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

$$\delta F \leq 0. \quad (108)$$

Свободная энергия минимальна в равновесии.

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

$$\delta H \leq 0. \quad (109)$$

В равновесии минимальна энтальпия.

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

$$\delta \Phi \leq 0. \quad (110)$$

В равновесии минимален потенциал Гиббса.

# термодинамические неравенства

Рассмотрим небольшую (но макроскопическую) часть системы, находящуюся в равновесии при температуре  $T_0$  и давлении  $P_0$ . В равновесии должен быть минимален потенциал Гиббса и при малом отклонении должна быть положительной величина

$$\delta U - T_0 \delta S + P_0 \delta V. \quad (111)$$

Раскладывая изменение энергии до второго порядка малости по изменениям объема и энтропии, получим условие устойчивости равновесия

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \delta V + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S - T_0 \delta S + P_0 \delta V + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) \delta V \delta S \right] > 0. \quad (112)$$

Линейные члены сокращаются. Запишем

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V, \quad (113)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \quad (114)$$

Квадратичная форма

$$ax^2 + 2bxy + cy^2 = a \left( x^2 + 2x \frac{by}{a} + \frac{b^2 y^2}{a^2} \right) + \left( c - \frac{b^2}{a} \right) y^2 \quad (115)$$

является положительно определенной если

$$a > 0, \quad ac > b^2. \quad (116)$$



# термодинамические неравенства

В нашем случае  $x = \delta S$ ,  $y = \delta V$ ,

$$a = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \quad (117)$$

$$b^2 - ac = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S - \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V < 0. \quad (118)$$

Последнее выражение перепишем в виде

$$\begin{vmatrix} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V & \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V & \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \end{vmatrix} = \frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} \quad (119)$$

Тогда

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \frac{T}{C_V} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0. \quad (120)$$

Поскольку  $C_V > 0$ , имеем

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0. \quad (121)$$

Другой способ. Выражение

$$\left[ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \delta V^2 + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \delta S^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) \delta V \delta S \right] > 0. \quad (122)$$

перепишем в виде

$$\begin{aligned} \delta V \left[ - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \delta V - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \delta S \right] + \delta S \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \delta S + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \delta V \right] = \\ = -\delta P \delta V + \delta T \delta S > 0. \end{aligned} \quad (123)$$

# термодинамические неравенства

Выберем в качестве независимых переменных  $V, T$ . Тогда

$$\delta P = \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \delta V + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \delta T, \quad \delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \delta V + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \delta T. \quad (124)$$

Получим

$$-\delta P \delta V + \delta T \delta S = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \delta V^2 + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \delta T^2 > 0, \quad (125)$$

поскольку

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (126)$$

Условие устойчивости принимает вид

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \quad - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0. \quad (127)$$

Если было бы  $C_v < 0$ , то любые флуктуации температуры увеличивались: в одних областях происходил разогрев, в других - охлаждение.

Если было бы  $(\frac{\partial P}{\partial V})_T > 0$ , то любые флуктуации плотности увеличивались: при флуктуационном сжатии некоторой области давление в ней уменьшилось и внешнее давление еще больше сжимало эту область, и наоборот при расширении давление возрастало и расширение продолжалось.

# термодинамические коэффициенты

Термодинамические коэффициенты характеризуют различные свойства газа (или жидкости), например, коэффициенты объемного расширения

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \alpha_S = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S, \quad (128)$$

коэффициенты сжимаемости

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad K_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S, \quad (129)$$

теплоемкости

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (130)$$

и т.д.

Представим все возможные термодинамические коэффициенты в виде таблицы

$$\begin{vmatrix} (\partial V/\partial P)_T & (\partial P/\partial T)_V & (\partial T/\partial V)_P \\ (\partial S/\partial T)_V & (\partial T/\partial V)_S & (\partial V/\partial S)_T \\ (\partial S/\partial T)_P & (\partial T/\partial P)_S & (\partial P/\partial S)_T \\ (\partial V/\partial P)_S & (\partial P/\partial S)_V & (\partial S/\partial V)_P \end{vmatrix} \quad (131)$$

Между коэффициентами имеется девять соотношений.

1. Произведение коэффициентов в каждой строке равно  $-1$ , всего 4 соотношения.

Например, для  $P(V, T)$  из соотношений

$$dP = (\partial P / \partial V)_T dV + (\partial P / \partial T)_V dT, \quad (132)$$

$$dV = (\partial V / \partial P)_T dP + (\partial V / \partial T)_P dT \quad (133)$$

получаем

$$dP = (\partial P / \partial V)_T [(\partial V / \partial P)_T dP + (\partial V / \partial T)_P dT] + (\partial P / \partial T)_V dT. \quad (134)$$

Значит

$$(\partial P / \partial V)_T (\partial V / \partial P)_T = 1, \quad (\partial P / \partial T)_V = -(\partial P / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_P. \quad (135)$$

Отсюда

$$(\partial V / \partial P)_T (\partial P / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_P = -1. \quad (136)$$

2. Еще 4 соотношения Максвелла

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V. \quad (137)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (138)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S, \quad (139)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial P} \rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (140)$$

3. И одно соотношение дает

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_T - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = 1. \quad (141)$$

Остается три независимых коэффициента.