

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ФАКУЛЬТЕТ ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ
621 ГРУППА

ВОПРОС ПО ВЫБОРУ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ НЕРАВЕНСТВА
НЕУСТОЙЧИВЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА.**

Журавлев Владимир

1 Термодинамические неравенства

1.1 Закон возрастания энтропии

Согласно второму закону термодинамики энтропия системы, помещенной в жесткую адиабатическую оболочку будет нестрого возрастать:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0$$

при этом система находится в равновесии при максимальной энтропии (наиболее вероятном состоянии)

В дальнейшем будем рассматривать именно такие системы

1.2 Получение неравенств

Выделим из системы подсистему (важно, чтобы она оставалась макроскопической). По отношению к ней остальная часть системы будет внешней средой.

Согласно неравенству Клаузиуса для любых процессов

$$\delta Q \leq T_0 dS$$

И второму началу термодинамики:

$$dU = \delta A_{ext} + \delta Q_{ext}$$

$$0 = dU - \delta A_{ext} - \delta Q_{ext} = dU + P_0 dV - \delta Q \geq dU + P_0 dV - T_0 dS \equiv dZ$$

Где dZ - дифференциал функции $Z = Z(S, V) = U + P_0 V - T_0 S$ Для любых процессов $dZ \leq 0$ а в состоянии равновесия Z достигает минимума. Теперь проанализируем условия экстремальности и минимальности Z :

Условие экстремальности:

$$(\partial Z / \partial V)_S = 0 \quad (\partial Z / \partial S)_V = 0$$

В квазистатических процессах:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S + P_0 = -P + P_0 = 0 \Rightarrow P = P_0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V - T_0 = T - T_0 = 0 \Rightarrow T = T_0$$

Условие минимума:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V dS^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) dS dV + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S dV^2 > 0 \quad (1)$$

Выражение (1) это квадратичная форма. Условие ее положительной определенности - критерий Сильвестра: **Условие 1:**

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V > 0$$
$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V}$$

Или:

$$\boxed{C_V > 0} \quad (2)$$

Условие 2:

$$X \equiv \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0$$
$$- \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V > 0$$

Далее воспользуемся представлением

$$P = P(V, T)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

И подставив в X выражение, с учетом

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$X = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$$

Откуда:

$$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0}$$

$$\boxed{\beta_T = -V^{-1} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0}$$

Неравенства $C_V > 0$ и $\beta_T > 0$ называют **термодинамическими неравенствами**.

1.3 Применение неравенств

Используя оба неравенства можно так же оценить знак $C_P - C_V$:

$$C_P - C_V = -T \frac{(\partial V / \partial T)_P^2}{(\partial V / \partial P)_T} > 0$$

Значит, для любого состояния вещества $C_P \geq C_V > 0$, кроме того, показатель адиабаты $\gamma > 1$

Затронем так же теорию флуктуаций: вероятность флуктуации выражается через полное изменение энтропии системы следующим образом:

$$W \sim G \sim \exp(\Delta S_{full}/k) = \exp\left(\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}\right) \quad (3)$$

В этой формуле молчаливо подразумевается, что предэкспоненциальное выражение всегда отрицательно, попробуем это доказать опираясь на термодинамические неравенства.

Разложим ΔS и ΔP по степеням ΔV и ΔT :

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V$$

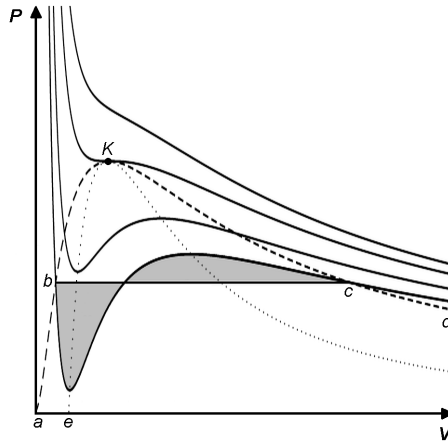
$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V$$

Подставив эти выражения в выражение (3) и приведя слагаемые получим:

$$W \sim \exp\left(-\frac{C_V}{2kT}(\Delta T)^2 + \frac{(\partial P / \partial V)_T}{2kT}(\Delta V)^2\right) \quad (4)$$

Оба слагаемых в формуле сверху отрицательны, поэтому такое определение имеет смысл.

1.4 Изотермы ван-дер-Ваальса



Изотермы реальных газов из уравнения
Ван-дер-Ваальса

На рисунке выше изображены изотермы ван-дер-Ваальса, которые делят плоскость на несколько агрегатных состояний веществ. Под колоколом *спинодали* eKf находятся абсолютно неустойчивые состояния вещества. Такие состояния не реализуются в природе, т.к. они переходят в более стабильные состояния при любых малых отклонениях.

Кроме того, несложно заметить, что производная $(\partial P/\partial V)_T$ на изотермах положительна что противоречит полученным выше неравенствам.

2 Физический смысл неравенств и принцип Ле-Шателье-Брауна

Положительность C_V является прямым следствием принципа Ле-Шателье-Брауна: пусть подсистема получила небольшое количество теплоты от других частей системы, то изменение температуры системы при постоянном объеме:

$$dT = \frac{\delta Q}{C_V}$$

имеет тот же знак, что и C_V . Если C_V отрицательна, то подсистема охладится, а значит поток тепла извне увеличится, система опять будет охлаждаться... и.т.д., что приведет к неостановимому падению температуры до нуля. Аналогично, если подсистема окажется чуть теплее окружающей среды, то это приведет к неограниченному росту температуры подсистемы. **Тепловое равновесие неустойчиво**

Отрицательность изотермической сжимаемости еще более очевидна: если бы это было не так, то вещество в случае увеличения внешнего давления неограниченно бы сжималось, или наоборот, при небольшом расширении давление подсистемы бы увеличивалось, что приводило к все более и более интенсивному расширению. **Механическое равновесие становится неустойчивым**

В действительности же все наоборот, система препятствует изменению своих параметров, в соответствии с принципом Ле-Шателье-Брауна.

Список литературы

- [1] Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. *Статистическая физика. Часть 1*, Наука, 1976. — 584 с.
- [2] Кириченко Н.А. *Термодинамика, статистическая и молекулярная физика* Физматкнига, 2005. -192 с.
- [3] Сивухин Д.В. *Термодинамика и молекулярная физика. Том II*, ФИЗМАТЛИТ, 2003. -572 с.