Московский физико-технический институт
(государственный университет)

Устный экзамен по физике (термодинамика)
Вопрос по выбору

Thermodynamic stability

X
Группа Б01-X

Долгопрудный
2021

Содержание

1 Что такое термодинамическое равновесие?

Предоставленная самой себе, изолированная система приходит в состояние термодинамического равновесия, характеризуемое тем, что в нем все макроскопические процессы прекращаются, скорости прямых и обратных реакций сравниваются, давление и температура принимают постоянные по объему системы значения.

Сформулированное утверждение есть обобщение опыта, и принимается в качестве постулата — основного или общего начала термодинамики. Состояние, близкое к термодинамически равновесному, может устанавливаться и в открытой системе. Для этого необходимо, чтобы ее энергои массообмен с окружающей средой был мал. Тогда данная система будет вести себя почти как изолированная. Состояние равновесия является динамическим: на молекулярном (микроскопическом) уровне непрерывно происходят сложные движения, а на макроскопическом уровне — никаких видимых изменений. Если параметры системы меняются от точки к точке и с течением времени, то ее состояние — неравновесное.

2 Условия термодинамической устойчивости

2.1 Термодинамические неравенста.

Рассмотрим систему «тело + термостат» или, иначе, «подсистема + окружающая среда», причем вся система помещена в жесткую адиабатическую оболочку. Пусть тело характеризуется параметрами (T, P, V), а термостат — (T_0, P_0, V_0). Первое начало термодинамики для тела записывается в виде:

$$dU = \delta A^{\swarrow} + \delta Q^{\swarrow}$$

где $\delta A^{\swarrow}$ – работа совершенная окружающей средой над телом, а $\delta Q^{\swarrow}$ – теплота, полученная телом из окружающей среды.
Так как оболочка жесткая, то

$$dV = -dV_0, \delta A^{\swarrow} = p_0 dV_0 = -p_0 dV$$

Согласно неравенству Клаузиуса

$$\delta Q^{\swarrow} \leq T_0 dS$$

где S — энтропия тела, T_0 — температура резервуара, с которым происходит теплообмен (температура окружающей среды). С учетом этого имеем

$$0 = dU - \delta A^{\swarrow} - \delta Q^{\swarrow} = dU + p_0 dV - \delta Q^{\swarrow} \geq dU + p_0 dV - T_0 dS \equiv dZ$$

где введено обозначение $Z = U + p_0 V - T_0 S$. Следовательно, эволюция протекает так, что $dZ \leq 0$.
В состоянии равновесия величина Z достигает минимума. Рассмотрим Z как функцию объема и энтропии:

$$Z = Z(V, S)$$

2.2 Условие экстремальности

$$Z : \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_S = 0, \left(\frac{\partial Z}{\partial S}\right)_V = 0$$

Имея ввиду, что для квазистатических процессов $dU = TdS - pdV$, находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + p_0 = -p + p_0 = 0 \Rightarrow p = p_0$$

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

В левой части неравенства стоит квадратичная форма относительно dS и dV. Условия ее положительной определенности есть

$$\text{а)} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V > 0$$

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

Эти неравенства преобразуются с учетом соотношений

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

3 Условие а)

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \quad \text{т. е.} \quad C_V > 0$$

4 Условие б)

$$\begin{aligned} X = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right)\left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right) = \\ = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V > 0. \end{aligned} \tag{1}$$

Рассматривая давление как функцию объема и температуры $P = P(V, T)$ имеем $dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$, откуда

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

Подстановка последнего равенства в (1) дает

$$X = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\right] + \\ + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \\ - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V .$$

Имея в виду, что

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

получим

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

Вследствие неравенства $C_V > 0$ получаем, что $(\partial P/\partial V)_T < 0$. Таким образом, независимо от уравнения состояния вещества изотермическая сжимаемость

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

Поскольку

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

то из полученного неравенства следует, что всегда $C_P > C_V$. Имея в виду также, что $C_V > 0$, заключаем, что показатель адиабаты $\gamma = C_P/C_V > 1$. Для положительной определенности квадратичной формы в (1.5.1**(СДЕЛАТЬ ССЫЛКУ НА ФОРМУЛУ СТАСИКА)**) можно было бы условие **а)** заменить условием $\left(\partial^2 U/\partial V^2\right)_S > 0$ или $\left(\partial^2 U/\partial V^2\right)_S = -(\partial P/\partial V)_S > 0$. Последнее означает, что адиабатическая сжимаемость также положительна:

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

Условия термодинамической устойчивости $C_V > 0$ и $\beta_T > 0$ называют термодинамическими неравенствами.

5 Смысл условий устойчивости

Предположим, что подсистема находится в тепловом и механическом равновесии с внешней средой, т. е. $T = T_0$, $P = P_0$. Покажем, что при нарушении найденных условий состояние равновесия не может быть устойчивым.

1) Допустим, что $C_V < 0$. Пусть температура подсистемы случайно уменьшилась, $T < T_0$. Тогда в соответствии со вторым началом термодинамики в эту подсистему потечет тепловой поток из внешней среды. Поскольку $\delta Q = C_V dT > 0$, то в результате температура T еще более уменьшится.

Аналогично, случайное увеличение температуры подсистемы приведет к ее дальнейшему увеличению. Следовательно, тепловое равновесие неустойчиво.

2) Допустим, что $(\partial \boldsymbol{P}/\partial \boldsymbol{V})_{\boldsymbol{T}} > \mathbf{0}$. Пусть объем подсистемы случайно уменьшился. Тогда давление в ней также уменьшилось, $P < P_0$. В результате внешнее давление P_0 оказывается больше, чем внутреннее. Поэтому объем подсистемы будет и дальше уменьшаться. Аналогично, при случайном увеличении объема подсистемы ее объем будет продолжать увеличиваться. Следовательно, механическое равновесие оказывается неустойчивым.