Московский физико-технический институт
(государственный университет)

Устный экзамен по физике
Вопрос по выбору

Thermodynamic stability

X
Группа Б01-X

Долгопрудный
2021

Содержание

1 Условие а)

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

2 Условие б)

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

Рассматривая давление как функцию объема и температуры $P = P(V, T)$ имеем $dP = (\partial P/\partial V)_T dV + (\partial P/\partial T)_V dT$, 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.

3 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 $(\boldsymbol{\partial P/\partial V})_{\boldsymbol{T}} > \mathbf{0}$. 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.