Московский физико-технический институт
(государственный университет)

Устный экзамен по физике (термодинамика)
Вопрос по выбору

Thermodynamic stability

X
Группа Б01-X

Долгопрудный
2021

Содержание

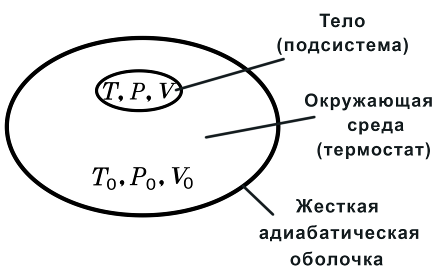
1 Что такое термодинамическое равновесие?

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

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

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

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

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

2.3 Условие минимума Z

В точке экстремума $d^2 Z \geq 0$ или, вследствие постоянства P_0 и T_0, $d^2 U \geq 0$. Последнее означает

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

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

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

2.3.1 Условие а)

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

2.3.2 Условие б)

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

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

4 Общие критерии термодинамической устойчивости

4.1 Критерий термодинамической устойчивости.

Допустим, что адиабатически изолированная система находится в термодинамическом равновесии, причем ее энтропия S в рассматриваемом состоянии максимальна, т. е. больше энтропии всех возможных бесконечно близких состояний, в которые система может перейти без подвода или отвода тепла.

Тогда можно утверждать, что самопроизвольный адиабатический переход системы во все эти состояния невозможен, т. е. система находится в устойчивом термодинамическом равновесии.

Действительно, если бы такой переход был возможен, то энтропии начального 1 и конечного 2 состояний были бы связаны соотношением $S_1 > S_2$. Но это соотношение находится в противоречии с принципом возрастания энтропии, согласно которому при адиабатических переходах должно быть $S_1 < S_2$. Таким образом, мы приходим к следующему критерию термодинамической устойчивости.

Если система адиабатически изолирована и ее энтропия в некотором равновесном состоянии максимальна, то это состояние является термодинамически устойчивым. Это значит, что система, оставаясь адиабатически изолированной, не может самопроизвольно перейти ни и как;е другие состояние.

В приложениях термодинамики к конкретным вопросам часто бывает удобно вместо адиабатической изоляции системы накладывать на ее поведение другие ограничения. Тогда критерии термодинамической устойчивости изменятся. Особенно удобны два критерия.

1. Пусть система окружена средой, температура которой поддерживается постоянной. Кроме того, объем системы V также поддерживается постоянный, например, система заключена в жесткую оболочку. В этих условиях работа системы A всегда равна нулю, и соотношение

$$A \leqslant Y_1 - Y_2,$$

где $Y = U - T_0 S$, а само соотношение – следствие из неравенства Клаузиуса, переходит в $Y_1 - Y_2 \geqslant 0$. Следовательно, функция $Y \equiv U - T_0$. может только уменьшаться или оставаться неизменной. Отсюда, рассуждая, как и раньше, получаем следующий критерий термодинамической устойчивости.

Если температира окружающей среды T_0 и объем системы V поддерживают постоянными и в рассматриваемом состоянии функция $Y = U - T_0$ минимальна, то состояние системы термодинамически устойчиво. В частности, если температура среды равна температуре системы, роль функции Y выполняет свободная энергия $\Psi = U - TS$.

2. Допустим теперь, что система со всех сторон окружена средой, температура T_0 и давленне P_0 которой поддерживаются постоянными. Никакой работы, помимо работы против внешнего давления P_0 система совершать не может. Иными словами, полезная работа системы всегда равна нулю, так что соотношение

$$A^{\text{полезное}} \leqslant Z_1 - Z_2,$$

где

$$Z = Y + P_0 V = U - T_0 S + P_0 V,$$

дает $Z_2 \leqslant Z_1$. Все самопроизвольные процессы в системе могут идти только с уменьшением функции $Z \equiv Y + P_0 V$. Поэтому, *если финкция Z В некотором равновесном состоянии достигла минимума, то равновесие будет устойчивым. В частности, когда $P = P_0$, это утверждение относится к термодинамическому потенциалу системы $\Phi = F + PV$.*

Приведем еще два, менее употребительные, условия термодинамической устойчивости. В них роль потенциальных функций выполняют внутренняя энергия U и энтальпия I.

3. Перепишем неравенство Клаузиуса в виде

$$S_2 - S_1 \geq \int \frac{dU + \delta A}{T}$$

Пусть энтропия и объем системы поддерживаются постоянными. Тогда $S_2 - S_1 = 0$ и $\delta A = PdV = 0$, поэтому предыдущее неравенство дает

$$\int \frac{dU}{T} \leq 0$$

Так как $T > 0$, то отсюда следует, что $dU \leq 0$. Если объем и энтропию системы поддерживать постоянными, то самопроизвольные процессы в ней могут идти лишь с уменьшением внутренней энергии. Если внутренняя энергия системы достигла минимума, то дальнейшие процессы в системе становятся невозможными. Это приводит к следующему критерию термодинамической устойчивости.

Если объем и энтропия системы поддерживаются постоянными и система в некотором равновесном состоянии достигла минимума внутренней энергии, то равновесие термодинамически устойчиво.

4. Если давление и энтропия системы поддерживаются постоянными и система, в некотором равновесном состоянии достигла минимума энтальпии, то равновесие термодинамически устойчиво. Для доказательства этого положения следует переписать неравенство Клаузиуса в виде

$$S_2 - S_1 \geq \int \frac{dU - V dP}{T}$$

и повторить предыдущие рассуждения.