Статистическая физика. Термодинамика

Владислав Дмитриевич Кочев, 2023.
Веб-сайт: *https://vdkochev.github.io*
Электронная почта: *vd.kochev@misis.ru, vd.kochev@gmail.com*

1. Первое начало ТД

$$\underline{\mathrm{d}E = \delta Q + \delta A} \tag{1}$$

Закон сохранения энергии: изменение внутренней энергии E складывается из сообщённого ей тепла Q и совершённой над ней работой A (для бесконечно малого равновесного процесса).

Под знаком полного дифференциала d стоят **функции состояния** — величины, которые зависят только от состояний системы в начале и в конце процесса, и не зависят от промежуточных состояний. Интеграл от полного дифференциала вычисляется по формуле Ньютона-Лейбница.

Пример. Внутренняя энергия E — функция состояния.

$$\int_i^f \mathrm{d}E = E_f - E_i \tag{2}$$

Под знаком неполного дифференциала δ стоят **функции процесса** — величины, зависящие от промежуточных состояний системы. Интеграл от неполного дифференциала зависит от пути интегрирования и, следовательно, не может быть выражен по формуле Ньютона-Лейбница.

Пример. Теплота Q и работа A — функции процесса. Чтобы продемонстрировать, что это значит, рассмотрим неполный дифференциал $\delta f(x, y)$ и проинтегрируем его от $(0, 0)$ до $(1, 1)$ двумя способами — через промежуточную точку $(0, 1)$ и через промежуточную точку $(1, 0)$.

$$\begin{gathered}
\delta f = 2y\ \mathrm{d}x + x\ \mathrm{d}y \\
\int_{(0,0)\to(0,1)\to(1,1)} \delta f = \int_0^1 \mathrm{d}x\,(2y)_{y=0} + \int_0^1 \mathrm{d}y\,(x)_{x=1} = 1 \\
\int_{(0,0)\to(1,0)\to(1,1)} \delta f = \int_0^1 \mathrm{d}x\,(2y)_{y=1} + \int_0^1 \mathrm{d}y\,(x)_{x=0} = 2
\end{gathered} \tag{3}$$

Видно, что интеграл зависит не только от начальной и конечной точек, но и от пути между ними.

Дифференциал работы A может зависеть от различных переменных, в частности, для простой системы объёмом V с переменным числом частиц N он выражается в виде

$$\delta A = -P\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N, \tag{4}$$

где P — давление, μ — химический потенциал (энергия добавления одной частицы в систему).

2. Второе начало ТД

$$\underline{\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} \geqslant 0} \tag{5}$$

Существует **энтропия** S — неубывающая функция состояния, связанная с функцией процесса Q через интегрирующий множитель $1/T$, где T — температура.

Пример. Для δf из (3) интегрирующим множителем будет являться x.

$$x\,\delta f = 2xy\ \mathrm{d}x + x^2\ \mathrm{d}y = \mathrm{d}\left(x^2 y\right) \tag{6}$$

Интегрирующий множитель позволил «занести» всё выражение под один дифференциал.

3. Третье начало ТД (тепловая теорема Нернста). Теплоёмкость

$$\underline{\lim_{T\to 0} S = 0} \tag{7}$$

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T} \tag{8}$$

Замечание. В выражении выше энтропия S можен являться как функцией объема $S(T, V)$, так и функцией, например, давления $S(T, P)$. Чтобы снять неоднозначность, нужно указывать, какие переменные являются фиксированными при дифференцировании (либо явно указывать все аргументы функции S, что неудобно).

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \tag{9}$$

Из третьего начала ТД следует $\lim_{T\to 0} C = 0$.

4. Термодинамические потенциалы. Принцип минимума потенциалов.

Уравнения (1), (4) и (5) вместе дают удобное выражение для дифференциала внутренней энергии $E(S, V, N)$ простой системы с переменным числом частиц N:

$$\mathrm{d}E = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N. \tag{10}$$

Можно показать, что равновесию системы с заданными S, V, N отвечает минимум внутренней энергии E (одного из ТД потенциалов). Однако, из экспериментальных или иных соображений может быть удобней задавать, например, не энтропию S, а температуру T, и т.д. Равновесию в таком случае будет соответствовать минимум другого ТД потенциала.

Переход от функции $f(x, \ldots)$ к функции $g(y, \ldots)$ называется **преобразованием Лежандра**:

$$g(y, \ldots) = f(x, \ldots) - xy. \tag{11}$$

Свободная энергия Гельмгольца (или просто свободная энергия):

$$\begin{gathered} F(T, V, N) = E - TS, \\ \mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N. \end{gathered} \tag{12}$$

Свободная энергия Гиббса:

$$\begin{gathered} G(T, P, N) = E - TS + PV, \\ \mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \mu\,\mathrm{d}N. \end{gathered} \tag{13}$$

Энтальпия:

$$\begin{gathered} H(S, P, N) = E + PV, \\ \mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P + \mu\,\mathrm{d}N. \end{gathered} \tag{14}$$

Большой ТД потенциал (потенциал Ландау):

$$\begin{gathered}\Omega(T, V, \mu) = E - TS - \mu N = F - \mu N, \\ \mathrm{d}\Omega = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V - N\,\mathrm{d}\mu.\end{gathered} \tag{15}$$

Если число частиц в системе полагается фиксированным, последнее слагаемое в выражениях дифференциалов ТД потенциалов не нужно, и $\Omega = F$. Будем считать так по умолчанию.

5. Приёмы преобразования ТД выражений

5.1. Тождества Максвелла

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \tag{16}$$

Например, дифференцируя (10), получаем следующее тождество Максвелла:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \tag{17}$$

Из выражений для других ТД потенциалов следуют аналогичные тождества. Из теоремы о производной обратной функции следует «перевёрнутое» тождество.

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \tag{18}$$

Пример. Рассмотрим производную теплоёмкости при постоянном объеме C_V (9) по объёму V:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T \tag{19}$$

Попробуем преобразовать эту формулу так, чтобы она не содержала энтропию S. Видим, что дифференцирование по переменным T, V, значит, соответствующее тождество Максвелла получается из свободной энергии $F(T, V)$ (12).

$$\begin{gathered}-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]_V = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V\end{gathered} \tag{20}$$

Получите аналогичную формулу для $\left(\partial C_P \,/\, \partial P\right)_T$.

5.2. Сложная функция

Пусть есть производная при одном фиксированном аргументе $(\partial f/\partial x)_y$, а требуется найти при другом $(\partial f/\partial x)_z$. Раскроем полный дифференциал $\mathrm{d}f(x, y)$ и продифференцируем его:

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \tag{21}$$

Пример. Попробуем выразить C_P через C_V, для этого раскроем производную энтропии.

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] \tag{22}$$

Воспользуемся тождеством Максвелла.

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{23}$$

5.3. Метод якобианов

Можно показать, что частные производные выражаются друг через друга следующим образом:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{\partial(x,z)}{\partial(y,z)} = \frac{\partial(z,x)}{\partial(z,y)} = -\frac{\partial(z,x)}{\partial(y,z)} = -\frac{\partial(x,z)}{\partial(z,y)}, \tag{24}$$

где использовано стандартное обозначение для **якобиана перехода** $(x,y) \to (X,Y)$:

$$\frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,y)} = \det\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \end{pmatrix}. \tag{25}$$

Такая запись визуально похожа на дробь, хотя ей, конечно, не является. Можно показать, что с якобианами можно обращаться, как с дробями — сокращать «числители» и «знаменатели», вставлять «единичный» якобиан, менять местами «множители».

Пример. В (23) распишем производную давления:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} = -\frac{\partial(P,V)}{\partial(V,T)} = -\frac{\partial(P,V)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \tag{26}$$

Итого получаем:

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \tag{27}$$

Мы свели выражение к удобным для эксперимента параметрам: **коэффициент термального расширения** α и **изотермическая сжимаемость** β_T.

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{28}$$

Часто бывает полезно следующее тождество:

$$\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)} = 1. \tag{29}$$

Докажите его. Попробуйте начать с тождества Максвелла, следующего из $F(T,V)$.

6. Пример доказательства ТД тождества

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \tag{30}$$

6.1. Способ 1

Напрашивается раскрывание производной в левой части по сложной функции.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \tag{31}$$

Из производной $(\partial T/\partial P)_S$ можно вытащить $C_P = T(\partial S/\partial T)_P$, используя метод якобианов.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,S)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = -\frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \tag{32}$$

Оставшуюся производную можно заменить по тождеству Максвелла, следующему из $G(T,P)$ (13).

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{33}$$

6.2. Способ 2

Раскроем левую часть через якобиан, и сразу попробуем вытащить C_P.

$$\begin{gathered}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,S)} = \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)} = \frac{T}{C_P}\frac{\partial(V,S)}{\partial(P,T)} = \\ \frac{T}{C_P}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\end{gathered} \tag{34}$$

В первом слагаемом появляется C_P и сокращается, во втором используется тождество Максвелла.

Докажите. Обратите внимание на вид левой части.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{35}$$