

Статистическая физика. Термодинамика

Владислав Дмитриевич Кочев, 2023.

Веб-сайт: <https://vdkochev.github.io>

Электронная почта: vd.kochev@mis.ru, vd.kochev@gmail.com

1. Первое начало ТД

$$dE = \delta Q + \delta A \quad (1)$$

Является **законом сохранения энергии**. Изменение внутренней энергии E складывается из общего 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.

$$\int_i^f dE = E_f - E_i \quad (2)$$

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, т.е. их дифференциалы неполные. 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 $(1, 0)$.

$$\begin{aligned} \delta f &= 2y \, dx + x \, dy \\ \int_{(0,0) \rightarrow (0,1) \rightarrow (1,1)} \delta f &= \int_0^1 dx (2y)_{y=0} + \int_0^1 dy (x)_{x=1} = 1 \\ \int_{(0,0) \rightarrow (1,0) \rightarrow (1,1)} \delta f &= \int_0^1 dx (2y)_{y=1} + \int_0^1 dy (x)_{x=0} = 2 \end{aligned} \quad (3)$$

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

$$\delta A = -P \, dV + \mu \, dN, \quad (4)$$

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

2. Второе начало ТД

$$\underline{dS = \frac{\delta Q}{T} \geq 0} \quad (5)$$

Существует **энтропия** — неубывающая функция состояния, т.е. всегда существует интегрирующий множитель, связывающий функцию процесса Q и функцию состояния S . **Температура T** , таким образом, формально определена через второе начало ТД вместе с энтропией S .

Пример. Для δf из (3) интегрирующим множителем будет являться x .
$$x \delta f = 2xy \, dx + x^2 \, dy = d(x^2y) \tag{6}$$
Интегрирующий множитель позволил «занести» всё выражение под один дифференциал.

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

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \tag{7}$$

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = T \frac{dS}{dT} \tag{8}$$

Замечание. Осмысленна только такая производная, в которой ровно одна переменная зафиксирована. В выражении выше энтропия S может 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.
$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \tag{9}$$

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

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 :

$$dE = T \, dS - P \, dV + \mu \, dN. \tag{10}$$

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 удобнее задавать, например, не энтропию S , а температуру T , и т.д. Равновесию в таком случае будет соответствовать минимум другого ТД потенциала.

Свободная энергия Гельмгольца (или просто свободная энергия):

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= E - TS, \\ dF &= -S \, dT - P \, dV + \mu \, dN. \end{aligned} \tag{11}$$

Свободная энергия Гиббса:

$$\begin{aligned} G(T, P, N) &= E - TS + PV, \\ dG &= -S \, dT + V \, dP + \mu \, dN. \end{aligned} \tag{12}$$

Энтальпия:

$$\begin{aligned} H(S, P, N) &= E + PV, \\ dH &= T \, dS + V \, dP + \mu \, dN. \end{aligned} \tag{13}$$

Большой ТД потенциал (потенциал Ландау):

$$\begin{aligned}\Omega(T, V, \mu) &= E - TS - \mu N = F - \mu N, \\ d\Omega &= -S dT - P dV - N d\mu.\end{aligned}\quad (14)$$

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

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (15)$$

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

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \quad (16)$$

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

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

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

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T \quad (18)$$

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 $F(T, V)$ (11).

$$\begin{aligned}-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]_V = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V\end{aligned} \quad (19)$$

Получите аналогичную формулу для $(\partial C_P / \partial P)_T$ самостоятельно.

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 $df(x, y)$ и продифференцируем его:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \quad (20)$$

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

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \quad (21)$$

Воспользуемся тождеством Максвелла.

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (22)$$

5.3. Метод якобианов

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

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{\partial(x, z)}{\partial(y, z)} = \frac{\partial(z, x)}{\partial(z, y)} = - \frac{\partial(z, x)}{\partial(y, z)} = - \frac{\partial(x, z)}{\partial(z, y)}, \quad (23)$$

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

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = \det \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y & \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x \\ \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y & \left(\frac{\partial Y}{\partial y} \right)_x \end{pmatrix}. \quad (24)$$

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 (22) распишем производную давления:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = - \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, T)} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (25)$$

Итого получаем:

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \quad (26)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \beta_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (27)$$

Часто бывает полезно следующее тождество:

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} = 1. \quad (28)$$

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

6. Пример доказательства ТД тождества

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \quad (29)$$

6.1. Способ 1

Напрашивается раскрытие производной в левой части по сложной функции.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad (30)$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = -\frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (31)$$

Оставшуюся производную можно заменить по тождеству Максвелла, следующем из $G(T, P)$ (12).

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (32)$$

6.2. Способ 2

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S &= \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} = \frac{T}{C_P} \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, T)} = \\ &= \frac{T}{C_P} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] \end{aligned} \quad (33)$$

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

Докажите самостоятельно:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (34)$$