

Лекция 1.

Термодинамический (феноменологический) метод описания физических явлений в природе. Термодинамические потенциалы.

Введение.

Молекулярная физика изучает строение и свойства веществ исходя из молекулярно-кинетических представлений. Любое тело – твердое, жидкое, газообразное – состоит из большого числа частиц – молекул. Молекулы всякого вещества находятся в беспорядочном, хаотическом, не имеющем какого-либо преимущественного направления движения. Его интенсивность зависит от температуры вещества. Существуют два способа описания процессов, происходящих в макроскопических телах (т.е. телах, состоящих из очень большого числа частиц – атомов или молекул) – **статистический и термодинамический**.

Статистической физикой называется раздел физики, посвященный изучению свойств макроскопических тел исходя из свойств образующих тело частиц и взаимодействий между ними. Однако, в 1 см³ газа содержится примерно $3 \cdot 10^{19}$ молекул. Поэтому количественно решить задачу с помощью законов механики не возможно.

Вместе с тем состояние газа определяется заданием всего лишь трех макроскопических параметров: температуры, давления и объема. В огромной совокупности молекул возникают качественно новые закономерности, называемые статистическими. Эти закономерности утрачивают смысл при переходе к системам с малым числом частиц.

Статистическая физика пользуется вероятностными методами и истолковывает свойства тел, непосредственно наблюдаемые на опыте (давление, температура), как суммарный, усредненный результат действия отдельных молекул.

В отличие от статистической физики, **термодинамика** изучает свойства макроскопических тел и протекающие в них процессы, не вдаваясь в микроскопическую природу тел. Не вводя в рассмотрение атомы и молекулы, не входя в микроскопическое рассмотрение процессов, термодинамика позволяет делать ряд выводов относительно их протекания.

Термодинамические потенциалы (функции). Канонические уравнения состояния вещества.

Термодинамический метод или термодинамический способ описания свойств веществ позволяет во первых установить связь между различными термодинамическими свойствами в состоянии термодинамического равновесия системы, а во вторых, установить условия, определяющие это состояние равновесия.

Первая задача решается с помощью **дифференциальных уравнений** термодинамики, которые **получаются** на основе объединенного **уравнения первого и второго законов** термодинамики для равновесного процесса. В простейшем случае теплового и механического воздействия окружающей среды на закрытую систему будет

$$dU = T dS - p dV \quad (1)$$

Если ввести энтальпию $I = U + pV$, то можно исключить U и получить

$$dI = T dS + V dp \quad (2)$$

Т.к. $TdS = \delta Q$, то при постоянном давлении ($dp = 0$) $dI = \delta Q$.

Т.е. энтальпия I есть функция состояния, приращение которой в равновесном процессе при постоянном давлении дает количество теплоты, полученное системой. Поэтому энтальпию называют тепловой функцией или теплосодержанием.

Важное значение имеют две функции состояния: **свободная энергия F** , введенная Гельмгольцем, и **термодинамический потенциал Φ** , введенный Гиббсом. Эти функции состояния определяются выражениями:

$$F = U - TS,$$

$$\Phi = F + pV = U - TS + pV$$

Для их дифференциалов легко получить

$$dF = -SdT - pdV, \quad (3)$$

$$d\Phi = -SdT + Vdp. \quad (4)$$

При изотермическом процессе $dT = 0$ поэтому

$$dF = -pdV = -\delta A \quad (5) \quad \text{при интегрировании}$$

$$A = F_1 - F_2 \quad \text{т.е.}$$

свободная энергия есть функция состояния системы, убыль которой в равновесном изотермическом процессе дает работу, произведенную системой.

Соотношения (1), (2), (3), (4) для простейших термодинамических систем позволяют рассматривать внутреннюю энергию U как функцию аргументов S и V , энтальпию I – как функцию S и p , свободную энергию F – как функцию T и V , термодинамический потенциал Φ – как функцию T и p :

$$U = U(S,V); \quad I = I(S,p); \quad F = F(T,V); \quad \Phi = \Phi(T,p). \quad (6)$$

Эти соотношения называются каноническими уравнениями состояния вещества.

Они были введены в термодинамику Гиббсом. Он отметил, что каждое из канонических уравнений состояния дает более богатую информацию о свойствах вещества, чем термическое или калорическое уравнения в отдельности. Каноническое уравнение состояния, в какой бы из четырех форм (6) оно ни было взято, содержит полные сведения о термических и калорических свойствах вещества.

Общий вид дифференциальных уравнений термодинамики. Термодинамические функции для систем с переменной массой и находящиеся во внешнем силовом поле.

Если система имеет переменную массу или находится во **внешнем силовом поле** (магнитном, электрическом), то в правой части уравнения (1) появляются дополнительные члены вида $Y dx$, характеризующие виды энергий, передаваемой системе из окружающей среды.

$$dU = T dS - p dV + Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2 + \dots \quad (1a)$$

Например, 1) $H dM$ - работа магнитного поля (H – напряженность магнитного поля (внешнего), M – вектор намагниченности магнетика (магнитный момент (в системе)));

2) $E d\mu = U_{\text{потенц. энерг.}}$, где E - напряженность электрического поля, μ – дипольный момент (в системе).

В уравнении (1a) величины стоящие перед дифференциалами, называются **обобщенными силами**, а под знаком дифференциала – **обобщенными координатами**.

Можно так же получить выражения еще для трёх характеристических функций. Энтальпии I , свободной энергии F , термодинамического потенциала Φ :

$$dI = T dS + V dp + Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2 + \dots \quad (2a)$$

$$dF = -S dT - p dV + Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2 + \dots \quad (3a)$$

$$d\Phi = -S dT + V dp + Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2 + \dots \quad (4a)$$

В общем виде уравнения (1a – 4a) записываются

$$d\psi = \sum Y_i dx_i, \quad \text{где } \psi \text{ – одна из характеристических функций}$$

Y_i – обобщенные силы (в том числе T и p)

x_i – обобщенные координаты (в том числе V и S).

При выводе дифференциальных уравнений исходят из того, что характеристические функции являются **функциями состояния**, следовательно, их дифференциалы являются **полными дифференциалами**. Тогда

$$Y_i = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{x, x, x, \dots, x} \quad (\text{кроме } x_i).$$

И соответственно можно получить

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_{x, x, x, \dots, x, \dots, x} = \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_{x, x, x, \dots, x, \dots, x}$$

Уравнения Гиббса – Гельмгольца.

Из уравнений (6)

$$U = U(S, V); \quad I = I(S, p); \quad F = F(T, V); \quad \Phi = \Phi(T, p). \quad (6)$$

получаем

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV, \quad dU = T dS - p dV \quad (1)$$

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_s dp, \quad dI = T dS + V dp \quad (2)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV, \quad dF = -SdT - pdV, \quad (3)$$

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T dp. \quad d\Phi = -SdT + Vdp. \quad (4)$$

Сравнение этих соотношений с соотношениями (1-4) даст

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s \quad (7),$$

$$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_s \quad (8),$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (9),$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T \quad (10).$$

Отметим два следствия выведенных уравнений. Из определения функций F и Φ
 $U = F + TS$ и $I = \Phi + TS$,
 подставив выражения для энтропии из формул (9) и (10), получим
 следует

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v \quad (11), \quad I = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p \quad (12).$$

Эти уравнения называются уравнениями **Гиббса – Гельмгольца**. Отметим пользу, которую можно извлечь из этих уравнений. Часто бывает легко найти свободную энергию F с точностью до слагаемого, зависящего только от температуры. Это можно сделать, вычислив изотермическую работу по формуле (5), совершаемую системой. Тогда формула (11) позволяет с той же неопределенностью найти и внутреннюю энергию системы U .

Далее по известной функции $U = U(S, V)$, при дифференцировании ее по S и V (уравнение (7)), можно найти температуру T и давление p системы, т.е. получить полные сведения о её термических свойствах. Затем по формуле первого начала термодинамики

$$\delta Q = dU + pdV$$

можно найти δQ и соответствующие теплоемкости, т.е. получить полные сведения также и о калорических свойствах системы. То же самое можно сделать с помощью любого из оставшихся трёх канонических уравнений состояния (6).

Соотношения Максвелла.

Вторичным дифференцированием из уравнений (7) $[T = (\frac{\partial U}{\partial S})_v, \quad p = -(\frac{\partial U}{\partial V})_s]$

находим

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_s = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}; \quad (\frac{\partial p}{\partial S})_v = -\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}.$$

Согласно теореме анализа о перемене порядка дифференцирования следует

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_s = -(\frac{\partial p}{\partial S})_v \quad (13)$$

Аналогично из (8)

$$(\frac{\partial T}{\partial p})_s = (\frac{\partial V}{\partial S})_p \quad (14)$$

Из (9)

$$(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial p}{\partial T})_V \quad (15)$$

Из (10)

$$(\frac{\partial S}{\partial p})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_p \quad (16)$$

Уравнения (13) - (16) известны под названием уравнений Максвелла. Они часто используются для вывода различных соотношений между величинами, характеризующими термодинамические состояния системы. Такой метод называется методом термодинамических функций, или термодинамических потенциалов.

Поясним на примерах.

1. Рассмотрим бесконечно малый **изотермический** процесс. Поделив соотношение (1) на dV , найдём

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial S}{\partial V})_T - p \quad (\text{изотермический})$$

далее на основании (15) получим

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p \quad (\text{изотермический}) \quad (17).$$

2. Для такого же **изотермического** процесса делением на dp из формулы (2) получим

$$(\frac{\partial I}{\partial p})_T = T(\frac{\partial S}{\partial p})_T + V,$$

и учитывая (16) получим

$$(\frac{\partial I}{\partial p})_T = V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_p \quad (18).$$

Эти уравнения справедливы как для общих, так и для удельных величин. Уравнения (17) и (18) позволяют, используя данные о термических свойствах вещества (удельный объём в зависимости от температуры и давления), находить калорические величины – внутреннюю энергию и энтальпию, а также решить и обратную задачу – по известным калорическим величинам вычислять термические свойства вещества. Величину энтальпии вещества при данных давлении p и температуре T находим, интегрируя уравнение (18):

$$i(p, T) = i(p_0, T) + \int_{p_0}^p \left[u - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (19),$$

здесь $i(p_0, T)$ - удельная энтальпия вещества в некотором начальном состоянии, имеющем ту же температуру T , но другое значение давления p_0 .

Располагая данными о термических свойствах вещества, можно вычислить интегралы, стоящие в правой части уравнения (19). При этом предварительно нужно вычислить величины производной $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$. Интегрирование ведётся вдоль изотермы.

Следует подчеркнуть, что уравнение (19) позволяет вычислить не абсолютное значение i в данном состоянии – эта задача неразрешима методами одной только термодинамики – а лишь разность между значением i в данном состоянии и значением этой функции в любом другом состоянии (начальном) на той же изотерме.

Общие условия равновесия (устойчивости) термодинамической среды с окружающей средой.

Равновесное состояние называется устойчивым, если по устранении возмущения, вызвавшего некоторое отклонение системы от этого состояния, система сама по себе возвращается в первоначальное состояние равновесия.

Если в результате возмущения (возникшая разность температур, давлений и т.п.) система отклонилась от состояния устойчивого равновесия, то после того, как она представлена сама себе, в ней возникают и протекают различные необратимые процессы, заключающиеся в выравнивании температур, давлений, и т.д. Со временем система в результате этих процессов достигнет состояния термодинамического равновесия, при котором необратимые процессы уже протекать не могут.

Рассмотрим условия равновесия простейших систем, состояние которых определяются лишь двумя независимыми переменными, при различных условиях сопряжения с окружающей средой.

Из курса термодинамики известно, что объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики имеет вид

$$TdS \geq dU + pdV \quad (20)$$

Знак неравенства относится к случаю необратимых процессов, т.е. для системы не находящейся в равновесии. Знак равенства для процесса достигшего состояния равновесия. Из соотношения (20) в виде

$$dU \leq TdS - pdV$$

получаем, что критерием равновесия системы, у которой $V = \text{const}$ ($dV=0$) и $S = \text{const}$ ($dS=0$), является условие

$$dU \leq 0 \quad \text{при } V, S = \text{const} \quad (21)$$

т.е. с приближением к состоянию равновесия внутренняя энергия системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия.

Для остальных, введенных нами термодинамических функций (или термодинамических потенциалов) можно записать

$$\begin{aligned} dI &\leq Vdp + TdS \\ dF &\leq -pdV - SdT \\ d\Phi &\leq Vdp - SdT \end{aligned}$$

и аналогично, если система характеризуется неизменными двумя параметрами, то из них следует

$$\text{при } p, S = \text{const} \quad dI \leq 0 \quad (22)$$

$$\text{при } V, T = \text{const} \quad dF \leq 0 \quad (23)$$

$$\text{при } P, T = \text{const} \quad d\Phi \leq 0. \quad (24)$$

Т.к. знаки неравенств в (21-24) относятся к необратимым процессам, соответствующая характеристическая функция может только убывать. Поэтому представленная само себе неравновесная система должна в конце концов привести систему к равновесию. И соответствующая характеристическая функция достигнет для данных условий своего **минимального значения**. Т.е. можно записать

$$\text{при } V, S = \text{const} \quad dU = 0, \quad d^2U > 0$$

$$\text{при } p, S = \text{const} \quad dI = 0, \quad d^2I > 0 \quad (25)$$

$$\text{при } V, T = \text{const} \quad dF = 0, \quad d^2F > 0$$

$$\text{при } P, T = \text{const} \quad d\Phi = 0, \quad d^2\Phi > 0.$$

Уравнения (25) выражают общие условия равновесия простейших систем с заданными условиями сопряжения с окружающей средой.

Можно вывести другие **критерии равновесия** в зависимости от того, какие два параметра системы принимаются постоянными.

Анализ показывает, что из соображений термодинамической устойчивости системы для любого вещества должны выполняться неравенства

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (26) \quad \text{и} \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V > 0 \quad (27)$$

т.е. во-первых, изохорная теплоёмкость C_V всегда положительна и, во-вторых, в изотермическом процессе увеличение давления всегда приводит к уменьшению объема вещества. Условие (27) называется условием **термической устойчивости**, а условие (26) – условием **механической устойчивости**.

Условия (26) и (27) можно объяснить принципом **Ле-Шателье-Брауна**:

Если система находится в устойчивом равновесии, то всякий процесс, вызванный в ней внешним воздействием или другим первичным процессом, всегда бывает направлен таким образом, что он стремится уничтожить изменения, произведенные внешним воздействием или первичным процессом.