

Лекція 5.

Термодинамічні характеристики макроскопічних систем.

Стани великих систем характеризують екстенсивними (адитивними) величинами. Термін “адитивна” в даному випадку означає, що коли до однієї системи приєднати подібну їй, то такі величини як енергія, кількість частинок, об’єм, імпульс тощо $(E, N, V, \vec{P}, \dots)$ стають рівними сумі відповідних величин у цих системах

$$E = E_1 + E_2, N = N_1 + N_2, V = V_1 + V_2, \vec{P} = \vec{P}_1 + \vec{P}_2, \dots, \quad (1)$$

де індекси 1,2 стосуються двох систем. Таку властивість систем, яка узгоджується з результатами спостережень, можна аргументувати тим, що впливом однієї з них на іншу можна знехтувати, оскільки він поширюється лише на прикордонну область, розміри якої малі у порівнянні з розмірами кожної.

Отже, вважаємо, що існує набір макроскопічних фізичних величин (термодинамічних потенціалів), які визначають стан системи. Серед них виділяється енергія E . Логічно припустити, що, будучи адитивною величиною, енергія характеризується іншими адитивними величинами. Коли кількість частинок незмінна, а повний імпульс та момент імпульсу системи дорівнюють нулю (нерухома система), то можна вважати, що енергія є функцією лише об’єму V та ентропії S

$$E \equiv E(S, V). \quad (2)$$

Обидві величини S, V характеризують взаємне розташування частинок, від якого залежить енергія системи. Якщо функція (2) відома, то її диференціал дорівнює

$$dE = \frac{\partial E}{\partial S|_V} dS + \frac{\partial E}{\partial V|_S} dV, \quad (3)$$

де індекси внизу показують, яка із величин вважається фіксованою при знаходженні похідної. Рівність (3) є основою термодинаміки. Коефіцієнти при диференціалах у правій частині дорівнюють

$$\frac{\partial E}{\partial S|_V} = T, \quad \frac{\partial E}{\partial V|_S} = -P, \quad (4)$$

де T – температура в одиницях постійної Больцмана, P – тиск. Отже

$$dE = TdS - PdV. \quad (5)$$

Перший член у правій частині (5) описує зміну кількості тепла в системі, а другий – виконану над системою роботу. Похідна $\frac{\partial E}{\partial V|_S}$ характеризує зміну енергії при незмінній ентропії. Процес переходу системи із одного стану в інший при незмінній ентропії називається адіабатичним. При такому процесі

не повинно відбуватись теплообміну із зовнішнім середовищем (швидкий процес). В той же час, такий перехід має відбуватися досить повільно, щоб у системі встигали завершуватись релаксаційні процеси і саму систему завжди можна було вважати рівноважною (точніше квазірівноважною).

Якщо в якийсь момент макроскопічний стан замкнутої системи відрізняється від рівноважного, то в наступні моменти в ній превалюватимуть процеси зі збільшенням ентропії. Таке зростання ентропії називають другим началом термодинаміки. Відкриття цього закону належить Клаузіусу (1865 р.), а його статистичне обґрунтування – Больцману (1870-і роки). Очевидно, що в рівноважному стані ентропія досягає максимуму. В цьому випадку значення температур у різних місцях системи стають однаковими.

Для доведення останнього твердження знову розглянемо ситуацію, коли замкнута система складається з двох частин, які характеризуються індивідуальними величинами S_1, S_2, E_1, E_2 , причому значення

$$S = S_1 + S_2, E = E_1 + E_2, \text{ де } S \text{ і } E - \text{ ентропія і енергія повної системи.}$$

Нехай енергія в системі 1 зміниться на величину dE_1 . Екстремальність

$$S \text{ означає, що похідна } (dS / dE_1) = 0, \text{ якщо } E = E_1 + E_2 = \text{const}.$$

Отже

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_1} = 0. \quad (6)$$

Враховуючи, що $E_1 = E - E_2$, одержимо з (6)

$$\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0, \quad (7)$$

оскільки $dE_1 = -dE_2$. Підставляючи в (7) значення $\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{1}{T_1}, \frac{dS_2}{dE_2} = \frac{1}{T_2}$,

одержимо, що в рівноважному стані $T_1 = T_2$.

Якщо кількість частинок у системі є змінною величиною, то $E \equiv E(S, V, N)$ і тоді диференціал енергії дорівнює

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (8)$$

де похідна

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N}_{|S, V} \quad (9)$$

називається хімічним потенціалом. Вираз для енергії як функції ентропії $E \equiv E(S)$ не завжди зручний при порівнянні теоретичних та експериментальних результатів. Тому часто використовують інший термодинамічний потенціал, а саме – вільну енергію $F \equiv F(T, V, N)$.

Перехід від змінних S, V, N до змінних T, V, N здійснюється формальним шляхом. Для цього досить записати диференціал для енергії у вигляді

$$dE = TdS - PdV + \mu dN = d(TS) - SdT - PdV + \mu dN, \quad (10)$$

звідки одержимо

$$d(E - TS) \equiv dF = -SdT - PdV + \mu dN. \quad (11)$$

Як бачимо, величина $F = E - TS$ є функцією змінних T, V, N , з яких лише V і N є адитивними змінними. Вільну енергію F називають ще й вільною енергією Гельмгольца. Отже,

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN. \quad (12)$$

З виразу для диференціалу (12) одержуємо

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}_{|V,N}, P = -\frac{\partial F}{\partial V}_{|T,N}, \mu = \frac{\partial F}{\partial N}_{|V,T}. \quad (13)$$

Тепер можна встановити співвідношення між похідними деяких термодинамічних величин. Зокрема

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\frac{\partial S}{\partial V}_{|T,N} = -\frac{\partial P}{\partial T}_{|V,N}; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N} = -\frac{\partial P}{\partial N}_{|T,V} = \frac{\partial \mu}{\partial V}_{|T,N}. \quad (14)$$

Вимірюючи одні термодинамічні величини, можна знайти інші за допомогою співвідношень (14).

Якщо відоме значення вільної енергії F , то можна легко знайти енергію E :

$$E = TS + F = -T \frac{\partial F}{\partial T}_{|V,N} + F = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}_{|V,N}. \quad (15)$$

Отже

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}_{|V,N}. \quad (16)$$

Крім вільної енергії Гельмгольца $F(T, V, N)$, використовується ще й так званий термодинамічний потенціал $\Phi(T, P, N)$ (вільна енергія Гіббса). Перехід до змінних T, P, N здійснюється по аналогії з переходом від змінних S, V, N до змінних T, V, N

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN = -SdT - d(PV) + VdP + \mu dN. \quad (17)$$

Звідси одержуємо, що диференціал функції

$$\Phi = F + PV \quad (18)$$

дорівнює

$$d\Phi \equiv d(F + PV) = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (19)$$

Формула, що пов'язує F і Φ (аналогічна (16)), має вигляд:

$$F = -P^2 \frac{\partial \Phi}{\partial P} \frac{1}{P_{|T,N}} \quad (20)$$

Використовуючи адитивність величин E, S, V, N та диференціал енергії (8), можна вважати, що

$$E = TS - PV + \mu N. \quad (21)$$

Дійсно, оскільки параметри T, P, μ не залежать від розмірів системи (є “інтенсивними” величинами), то лінійна залежність енергії від екстенсивних фізичних величин S, V, N забезпечує адитивність енергії E . При збільшенні розмірів системи (наприклад, у λ разів), у стільки ж разів збільшаться і ліва, і права частини (21).

З означення вільної енергії F та термодинамічного потенціалу Φ одержимо

$$F = -PV + \mu N, \quad \Phi = \mu N. \quad (22)$$

Тоді

$$\mu = (\Phi / N) = \mu(T, P). \quad (23)$$

Отже, як і слід було чекати, μ не залежить від N , а лише від параметрів T, P . Диференціал інтенсивної величини μ дорівнює

$$d\mu = \frac{\partial \mu}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu}{\partial P} dP. \quad (24)$$

Диференціал (9.24) можна переписати у вигляді, що часто використовується в літературі. Оскільки

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu}{\partial T} &= \frac{\partial^2 \Phi}{\partial N \partial T} = -\frac{\partial S}{\partial N} = -s_0, \\ \frac{\partial \mu}{\partial P} &= \frac{\partial^2 \Phi}{\partial N \partial P} = \frac{\partial V}{\partial N} = v_0, \end{aligned} \quad (25)$$

де s_0 і v_0 - ентропія і об’єм, що припадають на одну частинку, то

$$d\mu = -s_0 dT + v_0 dP. \quad (26)$$

Співвідношення (26) відоме в літературі як рівняння Гіббса-Дюгема.

Отже, ми ввели термодинамічні потенціали E, F, Φ , похідні від яких визначають величини P, T, μ, V, N ... Потенціалами їх називають по

аналогії з потенціалами φ, \vec{A} , що використовуються для опису електричних і магнітних явищ. Далі покажемо, що вільну енергію Гельмгольца використовують при побудові статистичної теорії систем багатьох частинок. З цією ж метою використовується ще один потенціал – великий

термодинамічний потенціал $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$. Він вводиться подібно до попередніх:

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN = -SdT - PdV + d(\mu N) - Nd\mu, \quad (27)$$

звідки

$$\begin{aligned} d\Omega &\equiv d(F - \mu N) = -SdT - PdV - Nd\mu, \\ \Omega &= F - \mu N = -PV. \end{aligned} \quad (28)$$

Значення вільної енергії виражається через великий термодинамічний потенціал як

$$F = -\mu^2 \frac{\partial \Omega}{\partial \mu \mu}. \quad (29)$$

Досі ми нехтували явищами, пов'язаними з існуванням поверхонь, що знаходяться на межі розділу двох тіл (чи різних фаз однієї речовини). Чим більший розмір тіл, тим більш виправданим здається такий підхід, оскільки відношення кількості частинок в об'ємі до тих, що знаходяться в приповерхневій області, зростає. Проте існує багато явищ, що пов'язані саме з наявністю поверхонь.

Нехай, площа поверхні, що обмежує тіло, дорівнює ζ . Якщо площу поверхні збільшити на $d\zeta$, то необхідна для цього робота, буде пропорційною $d\zeta$:

$$dR = \alpha d\zeta. \quad (30)$$

Вираз (9.30) схожий на той, що описує вплив зміни об'єму на енергію системи $dR = -PdV$. Величина α , яка називається коефіцієнтом поверхневого натягу, відіграє таку ж роль, як і тиск P при зміні об'єму. На одиницю довжини контуру, що обмежує будь-яку ділянку поверхні, діє сила α . Вона дотична до поверхні і направлена всередину ділянки, тобто $\alpha > 0$. Якщо одна ізотропна фаза занурена в іншу, то вона набуває форми кулі (звичайно, коли можна знехтувати впливом гравітації). У випадку $\alpha < 0$ реалізувалась би протилежна тенденція: фаз взагалі не існувало б внаслідок взаємного перемішування.

Диференціал енергії, в якому враховані поверхневі ефекти, дорівнює

$$dE = TdS + \mu dN + \alpha d\zeta, \quad (31)$$

де об'єм системи вважається заданим.

В рівновазі температури і хімічні потенціали різних фаз однакові. Останнє можна довести таким же чином, як і рівність температур (див. вирази (6),(7)). У цьому випадку для дослідження двофазних систем замість енергії використовують великий термодинамічний потенціал Ω , який, як видно з (28), є функцією незалежних змінних T, μ (при постійному об'ємі). Загальний вираз для диференціала Ω , в якому враховано і поверхневий член, дорівнює

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu + \alpha d\zeta, \quad (32)$$

де ζ - площа поверхні, що розділяє фази. Коли T і μ постійні, то з (32) одержимо простий вираз

$$d\Omega = \alpha d\zeta. \quad (33)$$

Висновки.

Співвідношення між адитивними величинами, записані у формі диференціалів (3),(8),(31) та принцип зростання ентропії, є фундаментом для побудови математичного апарату термодинаміки. На їх основі встановлено взаємозв'язок між різними фізичними величинами (див., наприклад, співвідношення (14),(16),(20)), умови рівноваги систем. В наступному розділі буде встановлено зв'язок між статистичними характеристиками (функціями розподілу) систем та термодинамічними потенціалами.

Література.

Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика, ч.1.
М.: Наука 1976 –584 с.