

1. Первое начало ТД

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

Закон сохранения энергии: изменение внутренней энергии E складывается из сообщённого ей тепла Q и совершённой над ней работы A [§§5, 7 в [1]].

Под знаком полного дифференциала d стоят **функции состояния** — величины, однозначно определяемые состоянием системы. Их изменение зависит только от начального и конечного состояний, т.е. 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 пути между состояниями. Интеграл от неполного дифференциала зависит от контура интегрирования.

Пример. $\delta A = -P dV$, где работа A — функция процесса. Рассмотрим два равновесных процесса¹ между состояниями (P_0, V_0) и (P_1, V_1) .

Первый путь: $(P_0, V_0) \rightarrow (P_1, V_0) \rightarrow (P_1, V_1)$.

$$A_1 = - \int_{V_0}^{V_1} P_1 dV = -P_1(V_1 - V_0), \quad (3)$$

Второй путь: $(P_0, V_0) \rightarrow (P_0, V_1) \rightarrow (P_1, V_1)$.

$$A_2 = - \int_{V_0}^{V_1} P_0 dV = -P_0(V_1 - V_0). \quad (4)$$

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

$$A_1 \neq A_2 \Rightarrow \delta A \neq dA. \quad (5)$$

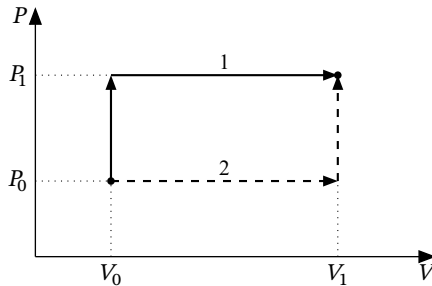


Рис. 1. Два пути из (P_0, V_0) в (P_1, V_1) .

Для квазистатического процесса δA может зависеть от различных переменных, в частности, для простой системы объёмом V с переменным числом частиц N он выражается в виде

$$\delta A = -P dV + \mu dN, \quad (6)$$

¹Определения квазистатического, обратимого и равновесного процессов даны ниже, после формулировки второго начала.

где P — давление, μ — **химический потенциал** (энергия добавления одной частицы в систему).
 Вообще, для учёта параметров λ_i добавляется $\sum_i \Lambda_i d\lambda_i$, где Λ_i — сопряжённые функции состояния.

Пусть $\delta Q = C_V dT + P dV$. Рассмотрите нагрев идеального газа от (T_0, V_0) до (T_1, V_1) двумя способами: 1) нагрев при постоянном объёме, затем изотермическое расширение, 2) изотермическое расширение, затем нагрев при постоянном объёме; и найдите разность между двумя теплотами. Подсказка: используйте уравнение состояния $PV = NT$.

2. Второе начало ТД. Энтропия. Равновесные процессы

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (7)$$

1. Существует **энтропия** S — функция состояния, при равновесном процессе связанная с теплотой интегрирующим множителем $1/T$, где T — **температура**.
 2. В изолированной системе энтропия не убывает $\Delta S \geq 0$, достигая максимума в ТД равновесии.
- См. [§§13–14, 17 в [1]].

Пример. Неполный дифференциал теплоты идеального газа (при $C_V = \text{const}$):

$$\delta Q = C_V dT + P dV = C_V dT + \frac{NT}{V} dV. \quad (8)$$

Умножим на интегрирующий множитель $1/T$:

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{N}{V} dV = d(C_V \ln T + N \ln V) = dS. \quad (9)$$

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

Квазистатистический процесс — последовательность бесконечно близких равновесных состояний.
Обратимый процесс — квазистатистический процесс без производства энтропии². Квазистатистический процесс не обязательно обратим³, поэтому обратимые процессы далее для краткости будем называть **равновесными**. **Адиабатический** процесс происходит без теплообмена: $\delta Q = 0$; равновесный адиабатический процесс изоэнтропийный: $dS = 0$.

3. Третье начало ТД и его следствия. Теорема Нернста. Теплоёмкость

Хотя в феноменологической термодинамике энтропия определена с точностью до константы, квантовое статистическое определение энтропии (как увидим) такой неоднозначности лишено.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0, \quad (10)$$

где S_0 не зависит от V, P и других параметров [§21 в [1]], [§23 в [2]]. Третье начало можно записать в форме для любых конечных значений внешнего параметра λ :

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, \lambda_2) - S(T, \lambda_1)] = 0 \quad (11)$$

либо в дифференциальной форме⁴

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_T = 0. \quad (12)$$

Для идеального кристалла с невырожденным основным состоянием имеет место **теорема Нернста** — остаточная энтропия равна нулю:

²Энтропия отдельной подсистемы при этом может меняться; постоянна энтропия всей изолированной системы.

³Например, медленное сжатие газа поршнем при наличии трения поршнем и цилиндром необратимо.

⁴Можно показать [§§21–22 в [1]], что все производные вида $(\partial \lambda / \partial T)_\lambda$ или $(\partial \Lambda / \partial T)_\lambda$ аннулируются при $T \rightarrow 0$ — задача с формулой (34). Но третье начало не определяет в общем случае поведение производных $(\partial S / \partial T)_\lambda$ при $T \rightarrow 0$.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (13)$$

Теплоёмкость по определению:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = T \frac{\partial S}{\partial T}. \quad (14)$$

Замечание. В выражении выше энтропия S может являться как функцией объёма $S(T, V)$, так и функцией, например, давления $S(T, P)$. Чтобы снять неоднозначность, в ТД принято указывать, какие переменные являются фиксированными при дифференцировании (такая нотация позволяет не выписывать явно каждый раз все аргументы функции S).

$$C_V = T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = T \frac{\partial S(T, P)}{\partial T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (15)$$

3.1. Недостижимость нуля

Температура $T = 0$ недостижима за конечное число равновесных процессов с конечными изменениями внешних параметров.

Любой равновесный процесс охлаждаемой подсистемы локально можно представить как последовательность изотерм $dT = 0$ и адиабат $dS = 0$.

Все состояния при $T = 0$ имеют одну и ту же энтропию S_0 , поэтому только предельная адиабата $S = S_0$ достигает $T = 0$. При $T \rightarrow 0$ конечное изменение параметра λ даёт сколь угодно малое изменение S , а конечное изменение S потребовало бы неограниченного изменения λ . Поэтому до $S = S_0$ можно добраться лишь за бесконечное число шагов.

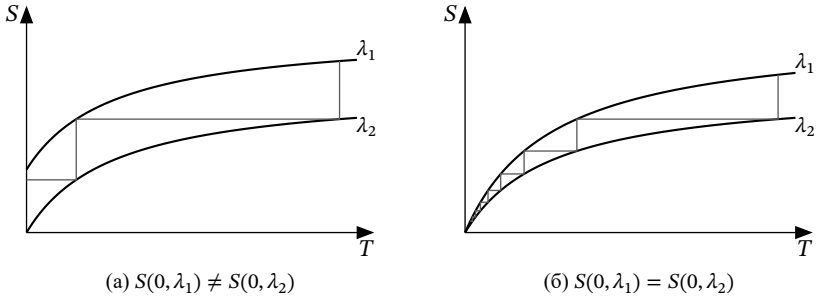


Рис. 2. Охлаждение чередованием изотерм ($\lambda_1 \rightarrow \lambda_2$, вниз) и адиабат ($\lambda_2 \rightarrow \lambda_1$, влево). (а) Если бы $S(0, \lambda)$ зависела от λ , нуль достигался бы за конечное число шагов. (б) По третьему началу кривые сходятся при $T \rightarrow 0$, и шаги неограниченно уменьшаются.

3.2. Зануление теплоёмкости в нуле

При $T \rightarrow 0$ теплоёмкости обращаются в нуль. Действительно,

$$S(T) - S_0 = \int_0^T \frac{C}{T'} dT'. \quad (16)$$

Конечность S_0 требует сходимости этого интеграла на нижнем пределе, поэтому (если предел существует)

$$\lim_{T \rightarrow 0} C = 0. \quad (17)$$

4. Термодинамические потенциалы. Принцип минимума потенциалов

Уравнения (1), (6) и (7) вместе дают удобное выражение для дифференциала внутренней энергии $E(S, V, N)$ простой системы с переменным числом частиц N :

$$dE = T dS - P dV + \mu dN. \quad (18)$$

Можно показать [§§15, 20 в [2]], 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 $f(x, \dots)$ к функции $g(y, \dots)$ называется **преобразованием Лежандра**:

$$g(y, \dots) = f(x, \dots) - xy, \quad y = \frac{\partial f}{\partial x}. \quad (19)$$

Свободная энергия Гельмгольца (или просто свободная энергия):

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= E - TS, \\ dF &= -S dT - P dV + \mu dN. \end{aligned} \quad (20)$$

Свободная энергия Гиббса:

$$\begin{aligned} G(T, P, N) &= E - TS + PV, \\ dG &= -S dT + V dP + \mu dN. \end{aligned} \quad (21)$$

Энтальпия:

$$\begin{aligned} H(S, P, N) &= E + PV, \\ dH &= T dS + V dP + \mu dN. \end{aligned} \quad (22)$$

Если N в системе фиксировано, μdN в выражениях для dE, dF, dG, dH обращается в нуль.

Большой ТД потенциал (потенциал Ландау):

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= E - TS - \mu N = F - \mu N, \\ d\Omega &= -S dT - P dV - N d\mu. \end{aligned} \quad (23)$$

При малых изменениях параметров λ_i очевидна т.н. **теорема о малых добавках** [§15 в [2]]⁵:

$$(\delta E)_{S,V,N} = (\delta F)_{T,V,N} = (\delta G)_{T,P,N} = (\delta H)_{S,P,N} = (\delta \Omega)_{T,V,\mu}. \quad (24)$$

Энергия экстенсивна: при увеличении S, V, N в одно и то же число раз E увеличивается во столько же раз. По теореме Эйлера⁶ об однородных функциях первой степени, с учётом (18),

$$E = S \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} + V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} + N \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = TS - PV + \mu N, \quad (25)$$

откуда

$$G = \mu N, \quad \Omega = -PV. \quad (26)$$

Вычитая (18) из дифференциала $E = TS - PV + \mu N$, получаем **уравнение Гиббса–Дюгема**:

$$S dT - V dP + N d\mu = 0. \quad (27)$$

4.1. Термодинамические неравенства

Из условия минимума ТД потенциала (устойчивости равновесия) следуют **термодинамические неравенства** [§21 в [2]]:

$$C_V > 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0. \quad (28)$$

Первое означает, что подвод тепла при постоянном объёме повышает температуру, второе — что изотермическое сжатие повышает давление. Вместе с полученной ниже формулой для $C_P - C_V$ отсюда следует $C_P \geq C_V > 0$. В статистической физике эти неравенства получают простой смысл: они выражают неотрицательность флуктуаций энергии и числа частиц.

⁵ Ниже имеется в виду вариация при малом изменении внешнего параметра, а не неполный дифференциал.

⁶ Для однородной функции первой степени $f(kx_1, kx_2, \dots) = kf(x_1, x_2, \dots)$ выполняется $\sum_i x_i \partial f / \partial x_i = f$ (продифференцируйте по k при $k = 1$).

5. Приёмы преобразования ТД выражений

См. также [§ 16 в [2]].

5.1. Тождества Максвелла

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (29)$$

Например, дифференцируя (18), получаем следующее тождество Максвелла:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \quad (30)$$

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

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \quad (31)$$

Пример. Рассмотрим производную теплоёмкости при постоянном объёме C_V (15) по объёму V :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T \quad (32)$$

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 $F(T, V)$ (20).

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]_V = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \end{aligned} \quad (33)$$

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

Используя третье начало и соотношения Максвелла для выражения $dF = -S dT + \Lambda d\lambda$, где λ, Λ — любые сопряжённые параметры, докажите

$$\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial T}\right)_\lambda \rightarrow 0, \quad \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_\Lambda \rightarrow 0 \quad \text{при } T \rightarrow 0. \quad (34)$$

Докажите, что коэффициент теплового расширения $\alpha = (\partial V / \partial T)_P / V \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

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:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \quad (35)$$

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

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \quad (36)$$

Воспользуемся тождеством Максвелла.

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (37)$$

5.3. Метод якобианов

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

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{\partial(x, z)}{\partial(y, z)} = \frac{\partial(z, x)}{\partial(z, y)} = -\frac{\partial(z, x)}{\partial(y, z)} = -\frac{\partial(x, z)}{\partial(z, y)}, \quad (38)$$

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

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = \det \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \end{pmatrix}. \quad (39)$$

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», вставляя «единичный» якобиан, менять местами «множители».

Пример. В (37) распишем производную давления:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = -\frac{\partial(P, V)}{\partial(V, T)} = -\frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \quad (40)$$

Итого получаем:

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\alpha^2}{\beta_T} TV. \quad (41)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (42)$$

Замечание. Очень полезным является следующее тождество:

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} = 1. \quad (43)$$

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

6. Пример доказательства ТД тождества

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (44)$$

6.1. Способ 1

Напрашивается раскрытие производной в левой части по сложной функции.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad (45)$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = -\frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (46)$$

Оставшуюся производную можно заменить по тождеству Максвелла, следующему из $G(T, P)$ (21).

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (47)$$

6.2. Способ 2

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} = \frac{T}{C_p} \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, T)} = \frac{T}{C_p} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] \quad (48)$$

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

Докажите. Обратите внимание на вид левой части.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (49)$$

Большое количество тождеств есть в пособии [стр. 3–7 в [3]].

Библиография

- [1] И. П. Базаров, *Термодинамика*, 4-е изд. (Высш. шк., М., 1991).
- [2] Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Статистическая физика. Ч. 1*, 4-е изд., Т. 5 (Физматлит, М., 1995).
- [3] М. В. Комарова и Т. Ю. Новожилова, *От термодинамики к статистической физике*, <http://stat.phys.spbu.ru/Method/metstat/metstat.pdf>.