

Принцип Больцмана

$$S = k \ln \Omega$$

Ω - термодинамическая вероятность состояния. Этот принцип связывает понятие энтропии данного состояния с вероятностью его реализации.

Увеличение энтропии есть результат перехода в процессе установления равновесия системы от менее вероятного состояния системы к более вероятному

Математическая вероятность:

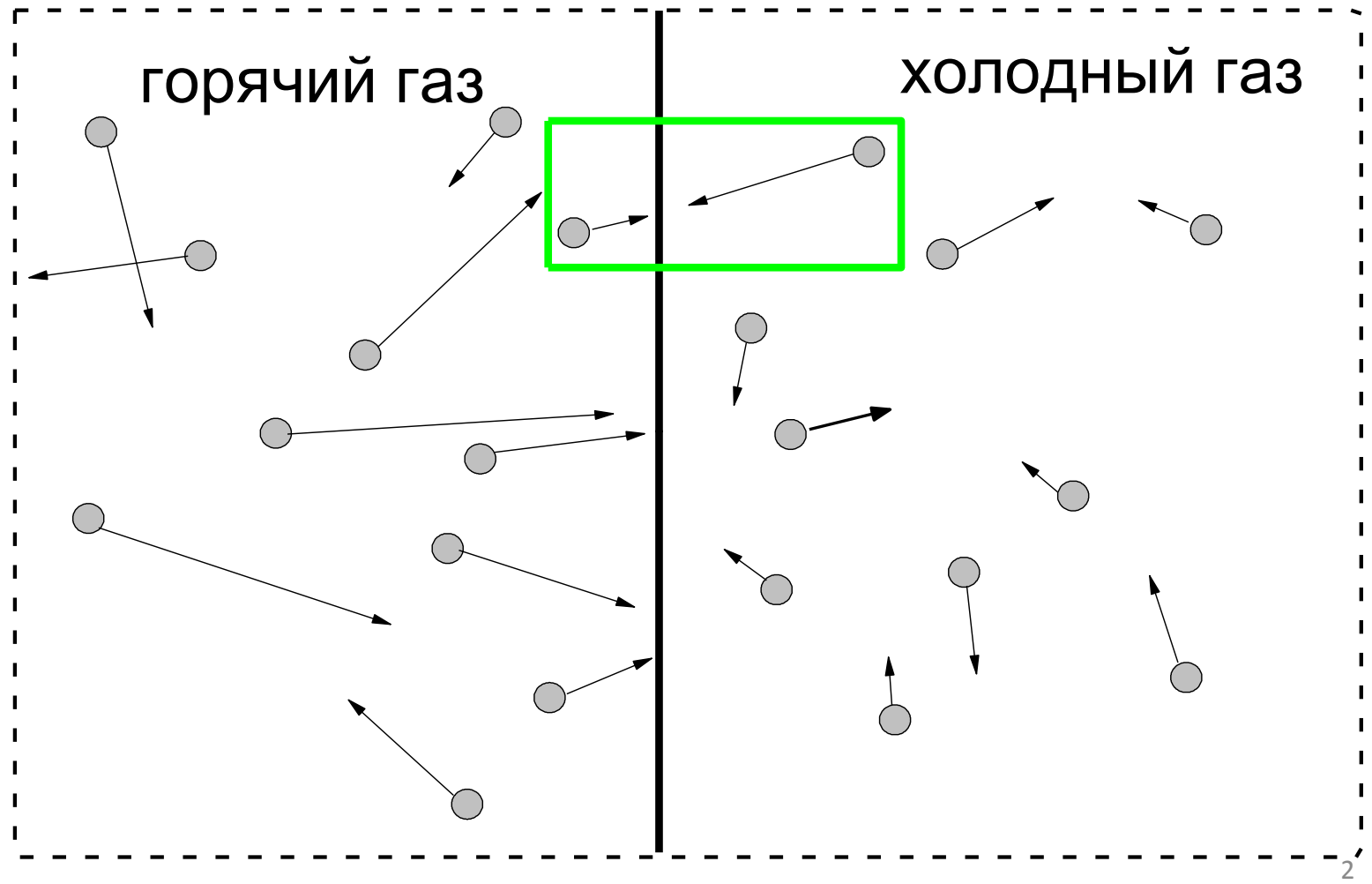
$$p = \frac{1}{2^N} \Omega$$



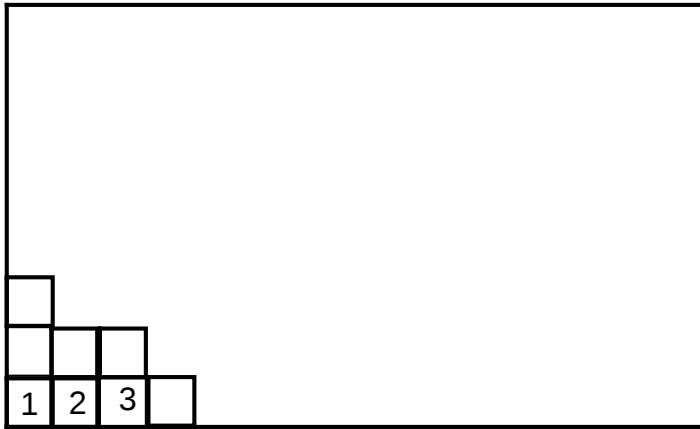
Л. Больцман
1844 - 1906

Таким образом, второе начало термодинамики имеет чисто вероятностный характер.

Тепловой контакт двух тел



Принцип Больцмана для М одинаковых отсеков в сосуде с газом.



$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!}$$

$$\sum_{i=1}^M N_i - N = 0$$

Условный экстремум (неопределенный множитель Лагранжа)

$$\Phi(N_1, N_2, \dots, N_M) = (\sum N_i) \ln(\sum N_i) - \sum N_i \ln N_i + \alpha (\sum N_i - N)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \ln N + 1 - \ln N_i - 1 + \alpha = 0, \quad (1 \leq i \leq M)$$

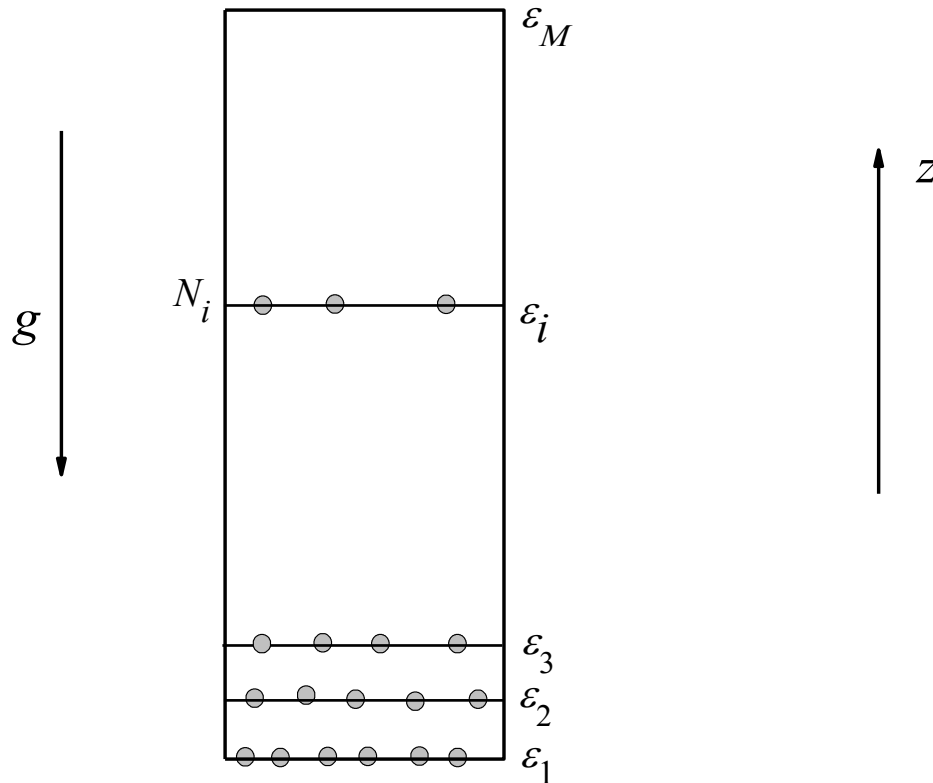
$$\ln N_i = \ln N + \alpha \quad \frac{N_i}{N} = e^\alpha$$

$$\sum_{i=1}^M \frac{N_i}{N} = M e^\alpha \quad \longrightarrow \quad e^\alpha = \frac{1}{M} \quad \longrightarrow \quad N_i = \frac{N}{M}$$

Получаем
равномерное
распределение
по отсекам

Распределение Максвелла-Больцмана как наиболее вероятное распределение

Вместо отсеков теперь M уровней с разной энергией ε_i . Полная энергия U



$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!}$$

Теперь 2 условия:

$$\sum_{i=1}^M N_i - N = 0$$

$$\sum_{i=1}^M N_i \varepsilon_i - U = 0$$

$$\Phi(N_1, N_2, \dots, N_M) = (\sum N_i) \ln(\sum N_i) - \sum N_i \ln N_i + \alpha(\sum N_i - N) - \beta(\sum_{i=1}^M N_i \varepsilon_i - U)$$

Максимум находится из M уравнений:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \ln N + 1 - \ln N_i - 1 + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0, \quad (1 \leq i \leq M)$$



$$\frac{N_i}{N} = e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

Суммируем обе части по i : $1 = e^{\alpha} \sum_{i=1}^M e^{-\beta \varepsilon_i}$

$$Z = e^{-\alpha}$$

$$Z = \sum_{i=1}^M e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Распределение Максвелла-Больцмана
как наиболее вероятное распределение по
отсекам с разной энергией

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

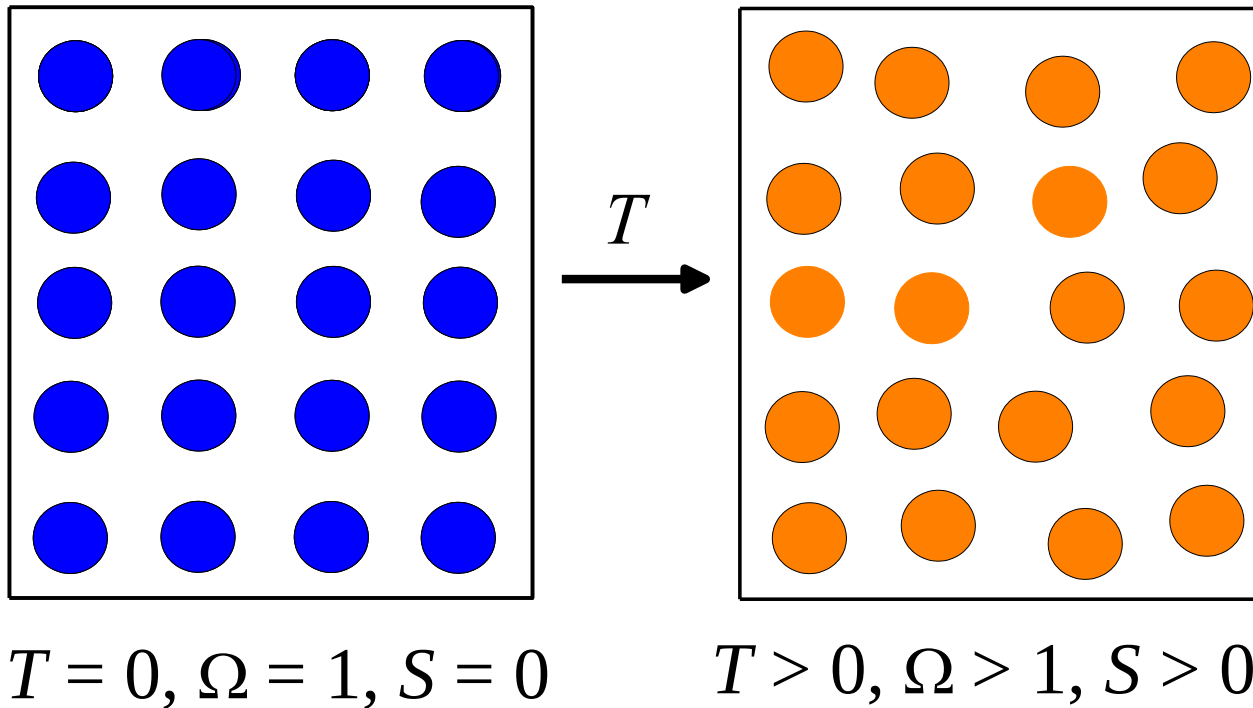
Энтропия при приближении к нулевой температуре

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\varepsilon_i/kT}$$

При $T \rightarrow 0$ населенным будет только самый нижний уровень:
 $N_1 \approx N$. Тогда

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!} \cong \frac{N!}{N! 0! \dots 0!} = 1 \Rightarrow S = k \ln \Omega = 0$$

Равенство S нулю есть третье начало термодинамики, или **теорема Нернста**.



Теорема Нернста была доказана в термодинамике из экспериментальных данных о теплоемкости: установлено, что при $T \rightarrow 0$ энтропия любой системы стремится к некоторому постоянному значению, не зависящему давления или объема. Это постоянное значение можно принять равным нулю.

Термодинамические потенциалы

Внутренняя энергия как потенциал

Всего мы рассмотрели 5 термодинамических параметров – p , V , T , U , S . И есть полученные опытным путем уравнения, определяющие связь между ними. Эту связь удобно устанавливать с помощью так называемых термодинамических потенциалов. Один из них – внутренняя энергия U .

$$dU = TdS - pdV \qquad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \qquad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Если известна зависимость $U(S, V)$, то все другие параметры определяются. То есть, всего 2 параметра из 5 являются независимыми.

Говорят, что параметры S и V являются естественными переменными для энергии U .

Есть и другие потенциалы

$$dU = TdS - pdV - Vdp + Vdp = TdS - d(pV) + Vdp.$$

Отсюда $d(U + pV) = dH = TdS + Vdp,$

вводится новый потенциал $H = U + pV$

Называется **энтальпией** (теплосодержанием, тепловой функцией)

Естественные переменные – энтропия S и давление p

$$H = H(S, p)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

Энтальпия определяет количество тепла, получаемое (или выделяемое) системой при постоянном давлении. Многие важные тепловые процессы происходят при постоянном атмосферном давлении.

$$U(S, p) = H(S, p) - p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

$$dU = TdS - pdV + SdT - SdT = d(TS) - SdT - pdV$$

$$d(U - TS) = dF = -SdT - pdV,$$

где $F = U - TS$

есть новый термодинамический потенциал, который называют **свободной энергией или потенциалом Гельмгольца**.

Естественными переменными здесь являются температура и объем, т.е. если известна зависимость

Если знаем $F = F(T, V)$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (\text{уравнение состояния})$$

При изотермических процессах работа совершается за счет уменьшения свободной энергии: $\delta A = pdV = -(dF)_{T=\text{const}}$

Так как

$$S = - \left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial T} \right)_V$$

Внутренняя энергия из потенциала F определяется как

$$U(T, V) = F(T, V) + TS = F - T(\partial F / \partial T)_V .$$

Это уравнение называется уравнением Гиббса-Гельмгольца.

$$d(U - TS) = -SdT - pdV + Vdp - Vdp = -SdT - d(pV) + Vdp ,$$

Отсюда

$$d(U - TS + pV) = dG = -SdT + Vdp ,$$

Где $G = U - TS + pV = H - TS = F + pV$

потенциал Гиббса. Его естественными переменными являются температура и давление, т.е.

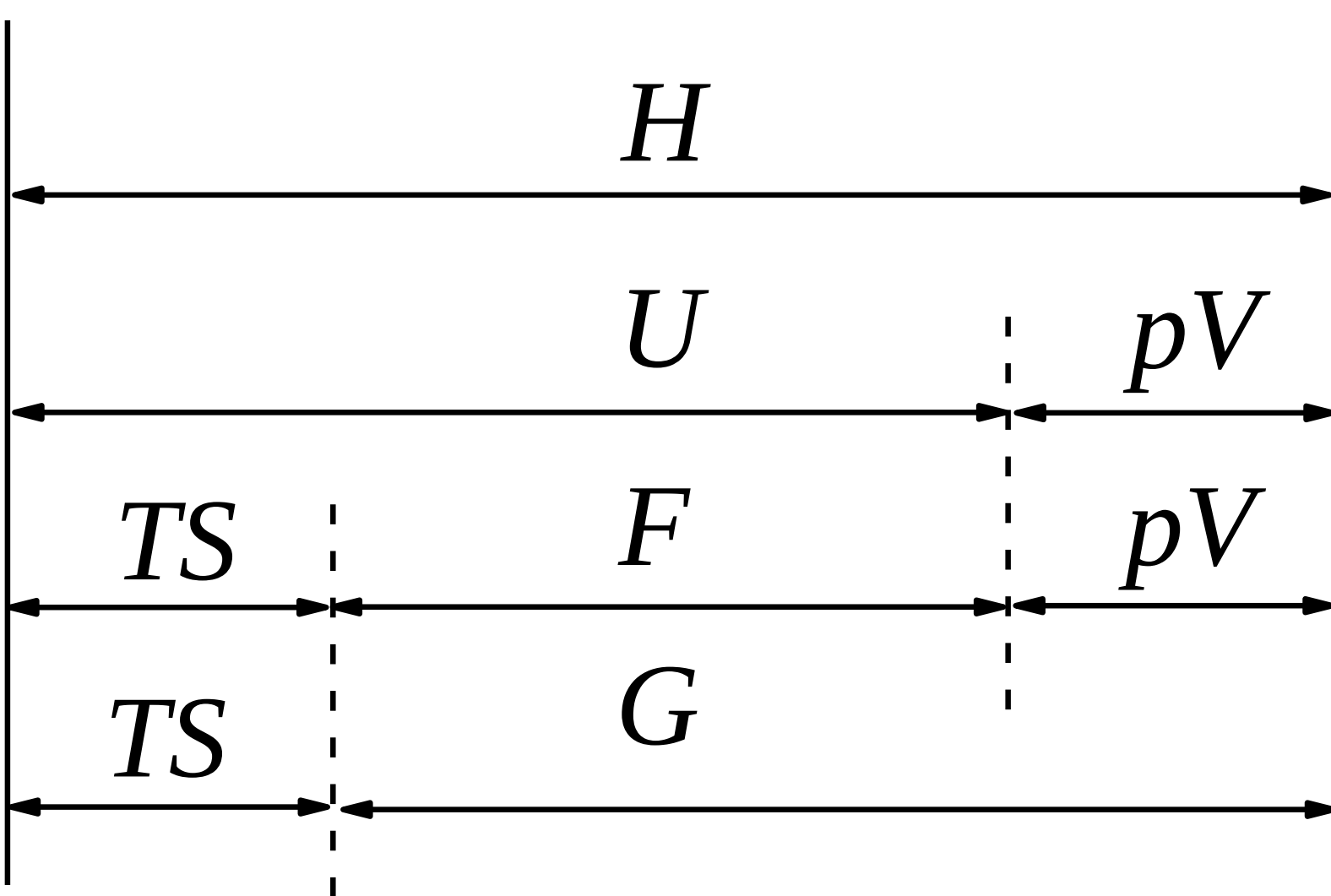
$$G = G(T, p) \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (\text{тоже уравнение состояния})$$

Еще одно уравнение Гиббса–Гельмгольца):

$$H(T, p) = G(T, p) + TS = G - T(\partial G(T, p) / \partial T)_p.$$

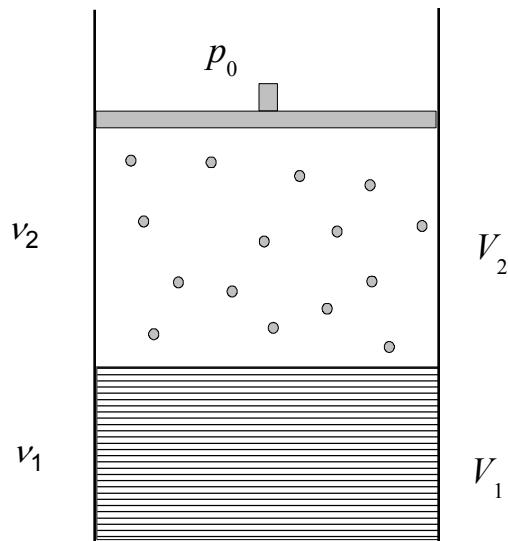
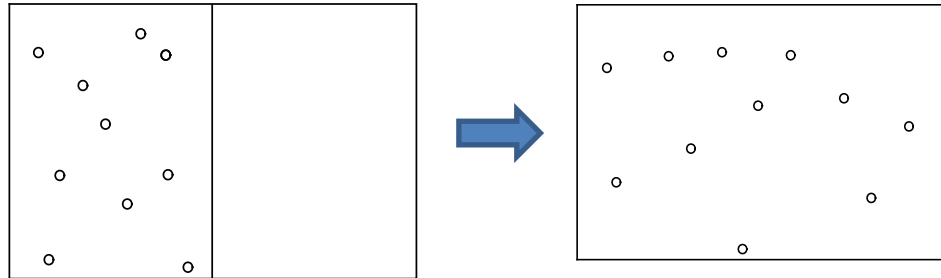
Термодинамические потенциалы как функции своих естественных параметров полностью определяют все термодинамические параметры

Внутренняя энергия	$U(S,V)$	$dU = TdS - pdV$
Энтальпия	$H(S,p) = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$
Свободная энергия (потенциал Гельмгольца)	$F(T,V) = U - TS$	$dF = -SdT - pdV$
Потенциал Гиббса	$G(T,p) = U - TS + pV$	$dG = -SdT + Vdp$



Условия термодинамической устойчивости

Термодинамическая система является неустойчивой, если она способна к необратимому переходу в другое состояние. Пример – процесс Гей-Люссака.



Пересыщенный пар, перегретая или переохлажденная жидкость:
необратимый переход в другое состояние

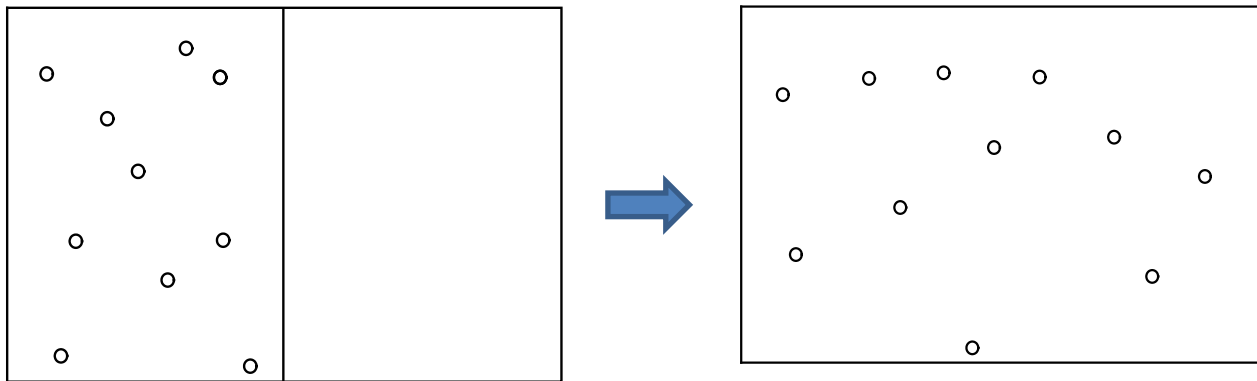
Для выяснения устойчивости
используется неравенство

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Адиабатически изолированная система

$\delta Q = 0$, тогда $S_2 \geq S_1$.

Таким образом, в изолированной системе устойчивым
является состояние с максимальной энтропией.



Система при постоянной температуре (то есть в термостате)

$$S_2 - S_1 \geq Q/T,$$

$$Q = U_2 - U_1 + A$$

$$U_2 - TS_2 - U_1 + TS_1 + A \leq 0$$

$$F_2 - F_1 + A \leq 0$$

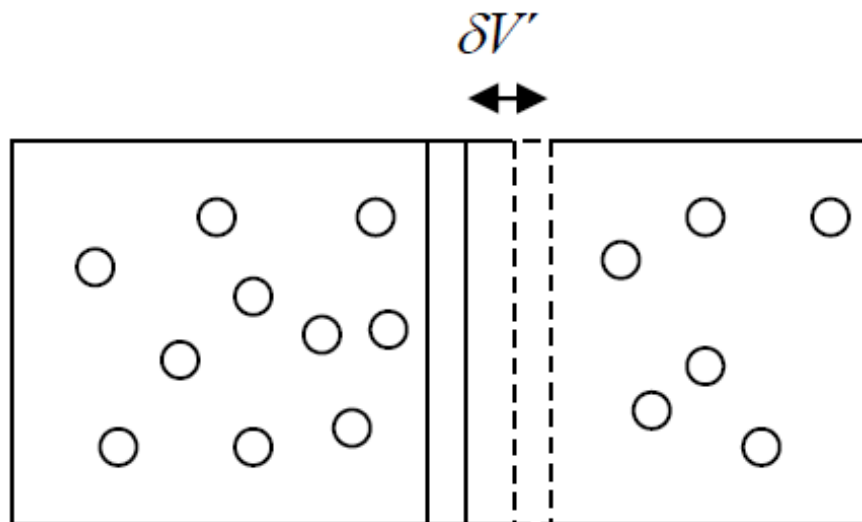
Постоянные температура и объем

$$A = 0$$

$$F_2 - F_1 \leq 0$$

$$F_2 \leq F_1$$

Все самопроизвольные процессы идут с уменьшением F .



Пример: сосуд с подвижной перегородкой

Ищем минимум F

$$\delta V'' = -\delta V'$$

V'

V''

$$(V' + V'' = V = \text{const})$$

$$dF = (dF' + dF'')|_{T=\text{const}} = -p'\delta V' - p''\delta V'' = (p'' - p')\delta V'$$

$$\downarrow$$
$$p'' = p'$$

Постоянные температура и давление

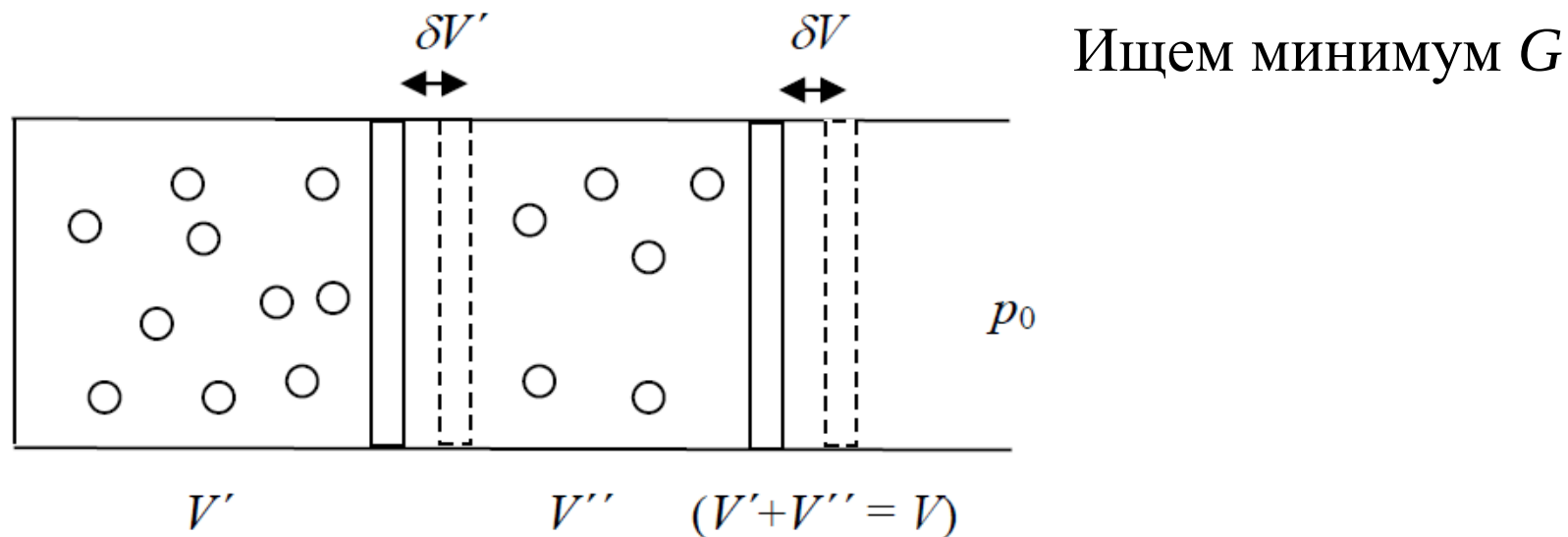
$$A = \int p_0 dV = p_0(V_2 - V_1)$$

$$F_2 + p_0 V_2 - F_1 - p_0 V_1 \leq 0$$

$$G_2 \leq G_1$$

Все самопроизвольные процессы идут в сторону уменьшения потенциала Гиббса G

Пример: сосуд с двумя подвижными перегородками, под внешним давлением p_0



$$dG = dF + d(p_0 V) = dF' + dF'' + d(p_0 V) =$$

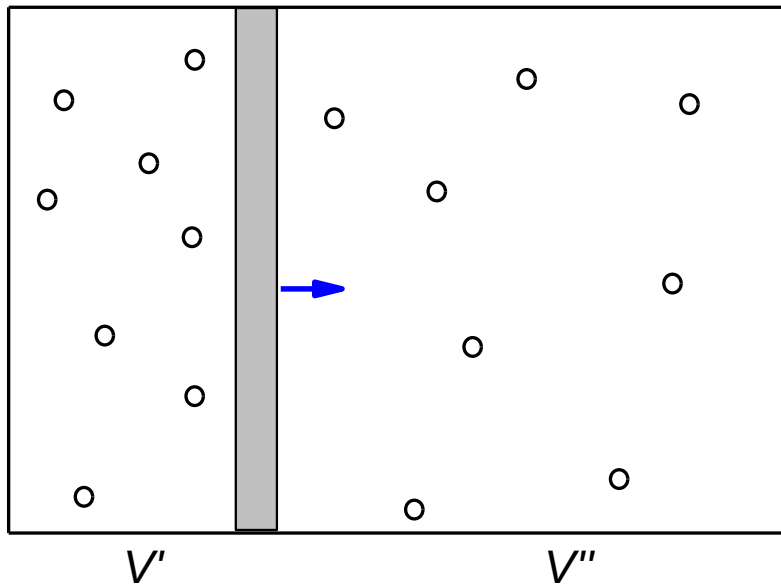
$$-p' \delta V' - p''(\delta V - \delta V') + p_0 \delta V = (p'' - p') \delta V' + (p_0 - p'') \delta V$$



$$p'' = p' = p_0$$

Наибольшая возможная работа в изотермическом процессе

При $V = \text{const}$ $A_{\text{внешн}} = 0$. Но перемещение внутренней перегородки приводит к полезной работе.



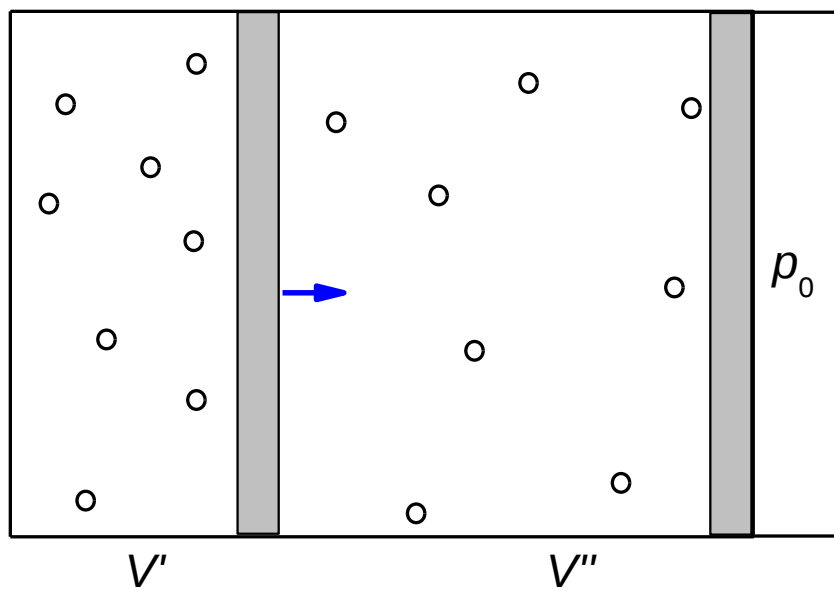
$$F_2 - F_1 + A \leq 0$$

$$A_{\text{внутр}} \leq -\Delta F$$

При перемещении в равновесие $\Delta F \leq 0$, то есть $A_{\text{внутр}}$ положительная, с максимальным значением $-\Delta F$.

Итак, спонтанные процессы в системе можно использовать для извлечения полезной работы; при этом наибольшая работа получается в обратимых процессах.

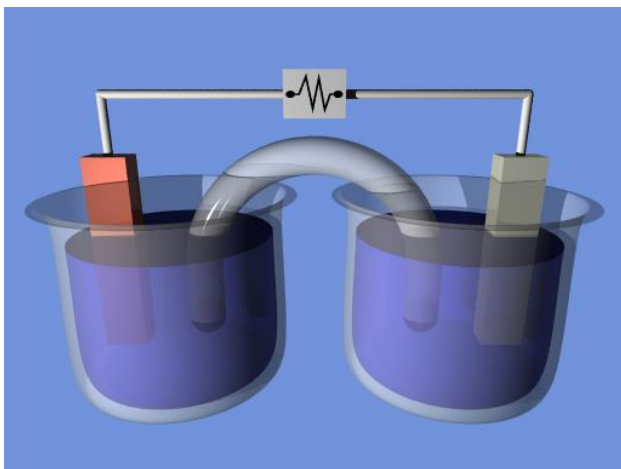
При $p = \text{const}$ $A_{\text{внешн}} = -p_0 \Delta V$



$$A_{\text{внутр}} \leq -\Delta F - p_0 \Delta V = -\Delta G$$

$$A_{\text{внутр}} \leq -\Delta G$$

Работу при постоянных температуре, объеме или давлении можно получать электрохимически – в батарейках и аккумуляторах.



$$A_{\text{внутр}} = -\Delta G$$



$$A_{\text{внутр}} = -\Delta F$$



Принцип наибольшей полезной работы является еще одной формулировкой второго начала термодинамики — из него можно вывести все остальные формулировки.

Химический потенциал

Пусть число частиц изменяется (фазовый переход, химическая реакция) на малую величину молей dv . Тогда

$$dU(S, V, v) = TdS - pdV + \mu dv,$$

где коэффициент пропорциональности μ называется **химическим потенциалом**. Также

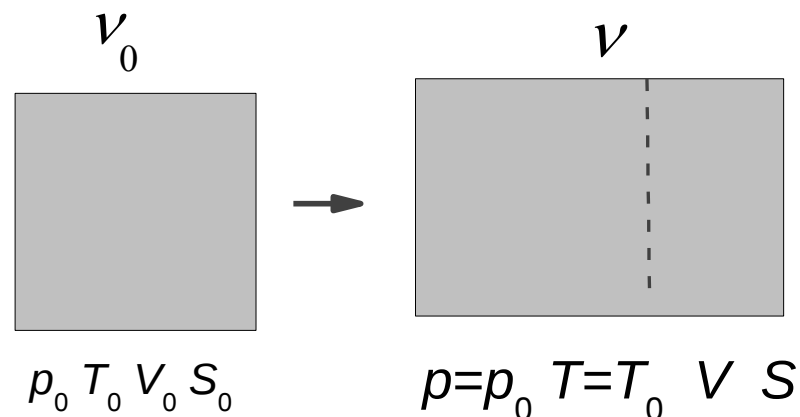
$$dH(S, p, v) = TdS + Vdp + \mu dv,$$

$$dF(T, V, v) = -SdT - pdV + \mu dv$$

$$dG(T, p, v) = -SdT + Vdp + \mu dv$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{S, V} = \left(\frac{\partial H}{\partial v} \right)_{S, p} = \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial G}{\partial v} \right)_{T, p}$$

Рассмотрим систему из ν_0 молей, с потенциалами $U_0(S_0, V_0)$, $H_0(S_0, p_0)$, $F_0(T_0, V_0)$, $G_0(T_0, p_0)$. Добавим к ней аналогичную систему так, чтобы изменилось только количество молей — их стало ν .



$$U(S, V, \nu) = \nu/\nu_0 \cdot U_0(S_0, V_0) = \nu/\nu_0 \cdot U_0(\nu_0/\nu \cdot S, \nu_0/\nu \cdot V).$$

Получилась сложная функция числа молей ν

$H(S, p, \nu)$ = тоже сложная функция числа молей ν

$F(T, V, \nu)$ =

$$G(p, T) = \nu/\nu_0 \cdot G_0(p_0, T_0) = \nu/\nu_0 \cdot G_0(p, T).$$

Потенциал G является простой функцией ν : он ей пропорционален

$$\mu(p, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial \nu} \right)_{p, T} = \frac{G_0(p, T)}{\nu_0} = \frac{G(p, T)}{\nu}$$

$$G(p, T) = \nu \mu(p, T)$$

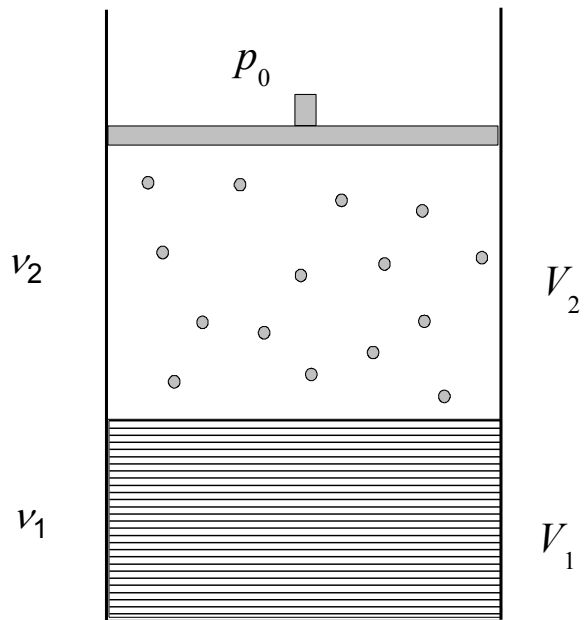
Если компонентов много

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i(p, T) d\nu_i$$

Например, вода, лед и пар: $i = 1, 2, 3$

Условия фазового и химического равновесия

Фазовый переход в системе жидкость-газ при постоянных температуре и давлении:



$$\delta v_1 = -\delta v_2$$

$$dG = \mu_1(p, T)\delta v_1 + \mu_2(p, T)\delta v_2 = (\mu_1(p, T) - \mu_2(p, T))\delta v_1 = 0$$



В равновесии

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$$