

Термодинамические потенциалы

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	$G(T,p) = U - TS + pV$	$dG = -SdT + Vdp$

Для чего нужны термодинамические потенциалы?

1, Как функции своих естественных параметров полностью определяют все термодинамические параметры

2. Определяют условия термодинамической устойчивости

При $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ все самопроизвольные процессы идут с уменьшением свободной энергии Гельмгольца F .

$$F_2 \leq F_1$$

При $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ все самопроизвольные процессы идут с уменьшением потенциала Гиббса G

$$G_2 \leq G_1$$

3. Определяют наибольшую возможную работу в изотермическом процессе

$$V = \text{const}$$

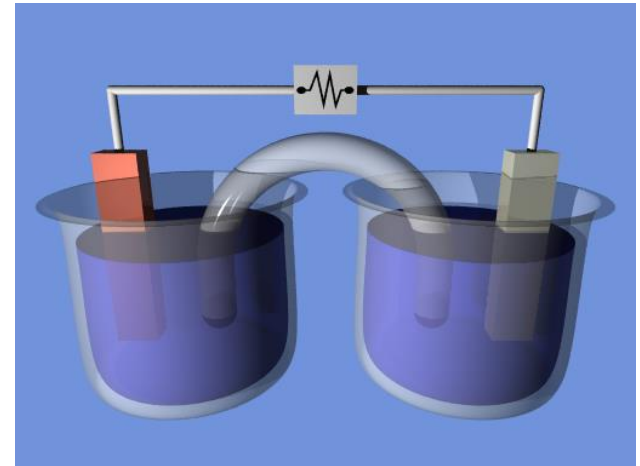
$$A_{\text{внутр}} \leq -\Delta F$$



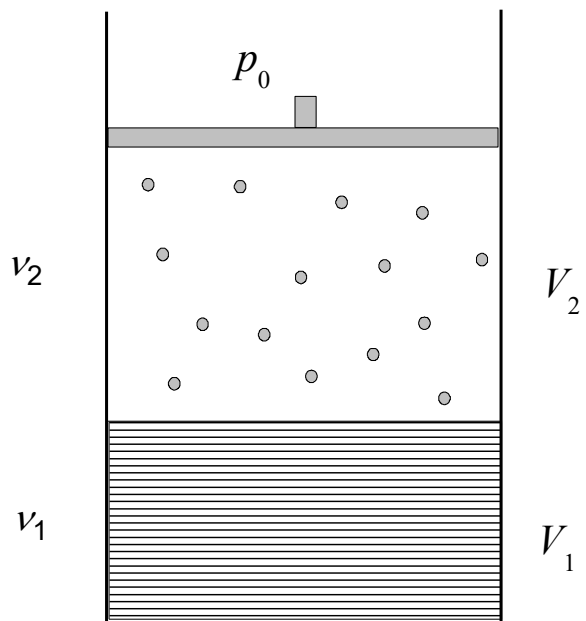
$$p = \text{const}$$



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



4. Химический потенциал – потенциал Гиббса в расчете на один моль – определяет условие фазового и химического равновесия



$$\mu(p, T) = \frac{G(p, T)}{\nu}$$

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

Если число частиц изменяется (фазовый переход, химическая реакция) на малую величину молей dv , то

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

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

5. Еще одно применение потенциалов:

Соотношения Максвелла

Свойство полных дифференциалов функции нескольких переменных:

$$df(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \left[= \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} \right]$$

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \left[= \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right]$$



Это одно из соотношений Максвелла

Другие соотношения Максвелла

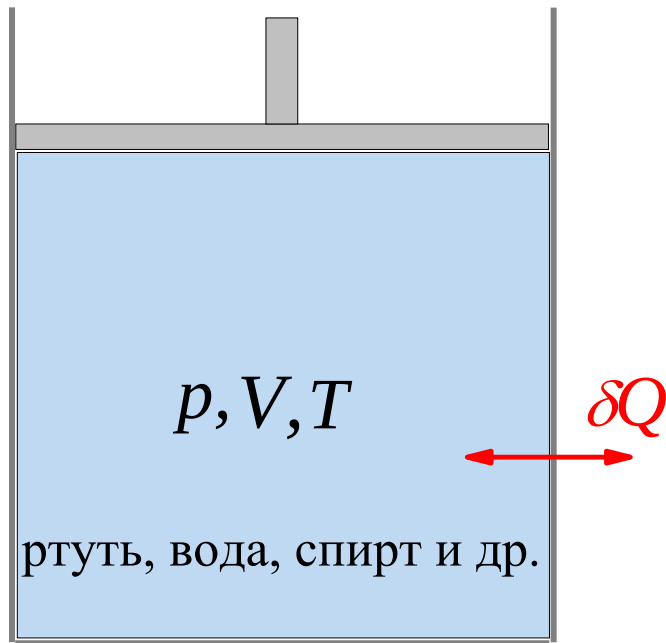
$$dH = TdS + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \left[= \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \right]$$

$$dF = -SdT - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left[= -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right]$$

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left[= \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right]$$

Использование соотношений Максвелла: температура из теплового расширения

Нужен манометр и
калориметр



$$\delta Q = TdS \quad \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

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

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial V}{\partial \ln T} \right)_p$$



$$\left(\frac{\partial \ln T}{\partial V} \right)_p = - \frac{1}{\left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_T}$$

Измеряется в дополнительном эксперименте⁸

Использование соотношений Максвелла зависимость внутренней энергии от объема

Нас интересует $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

$$dU = TdS - pdV \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

Соотношение Максвелла $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

$$dU = c_V dT + \left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right) dV$$

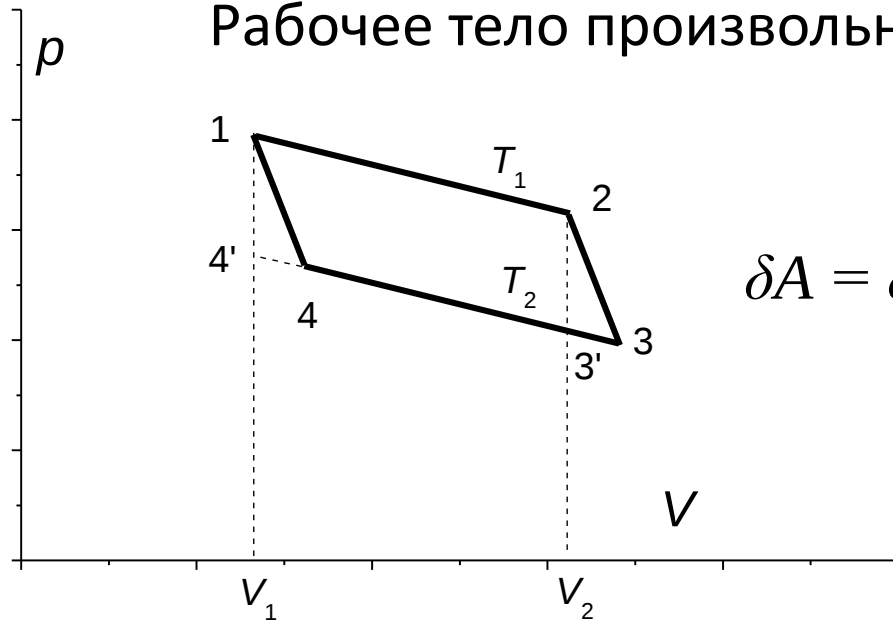
Калорическое уравнение
состояния из
экспериментальных данных

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad \text{Пример: идеальный газ}$$

$$p = \nu RT/V \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \nu \frac{R}{V} \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \nu \frac{TR}{V} - p = 0$$

Метод циклов (бесконечно малый цикл Карно)

Рабочее тело произвольное!



$$\Delta T = T_1 - T_2 \rightarrow 0$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 \rightarrow 0$$

$$\delta A = \delta Q_1 \eta = \delta Q_1 (1 - T_2/T_1) = \delta Q_1 \Delta T / T.$$

$$\delta Q_1 \approx \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V + p \Delta V$$

$$\text{Тогда } \delta A \approx \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{\Delta T \Delta V}{T}$$

Из геометрии: работа равна площади 1234, которая равна площади 123'4'

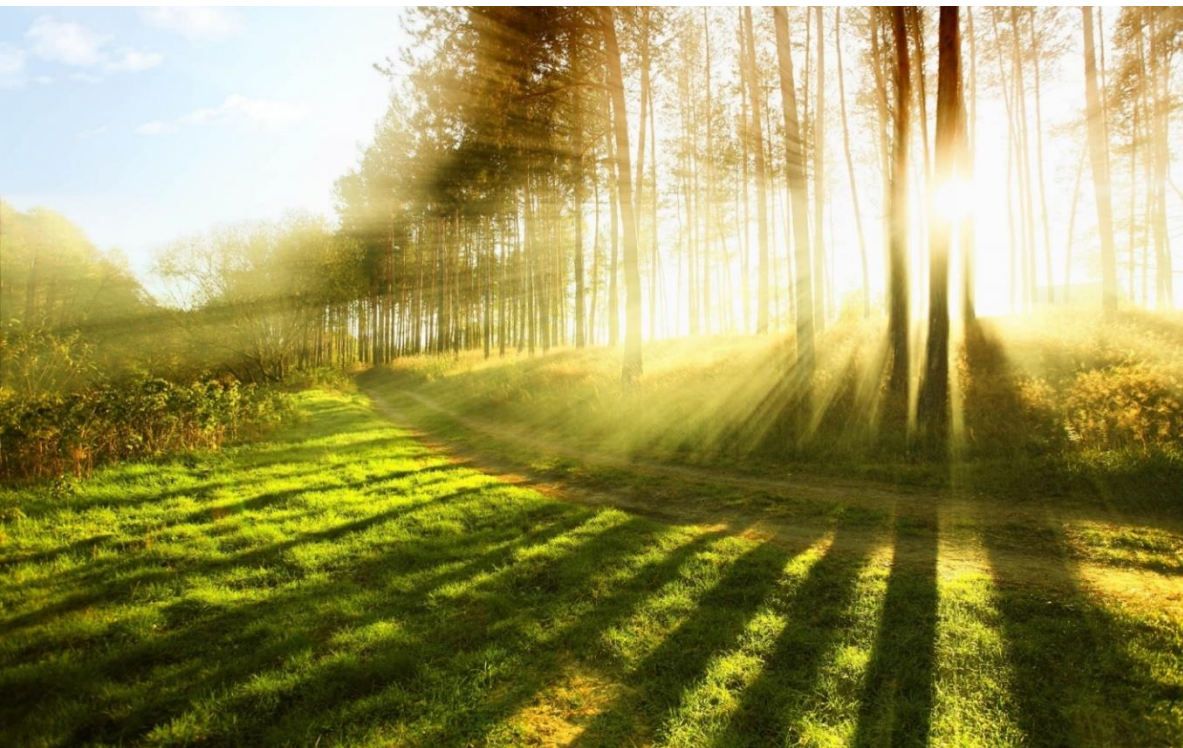
$$\text{Тогда } \delta A = (p(T_1, V_1) - p(T_2, V_1)) \Delta V$$

$$\delta A = (p(T_1, V_1) - p(T_2, V_1)) \Delta V \approx \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T \Delta V$$

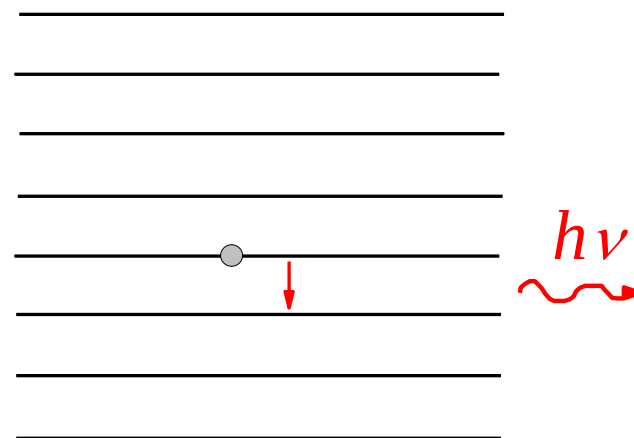
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

Законы и термодинамика излучения



Свет имеет квантовую природу, обусловлен появлением фотонов при переходах между энергетическими уровнями атомов и молекул



$$h\nu = \Delta E$$

Электромагнитный спектр



Ультрафиолет

Видимый спектр

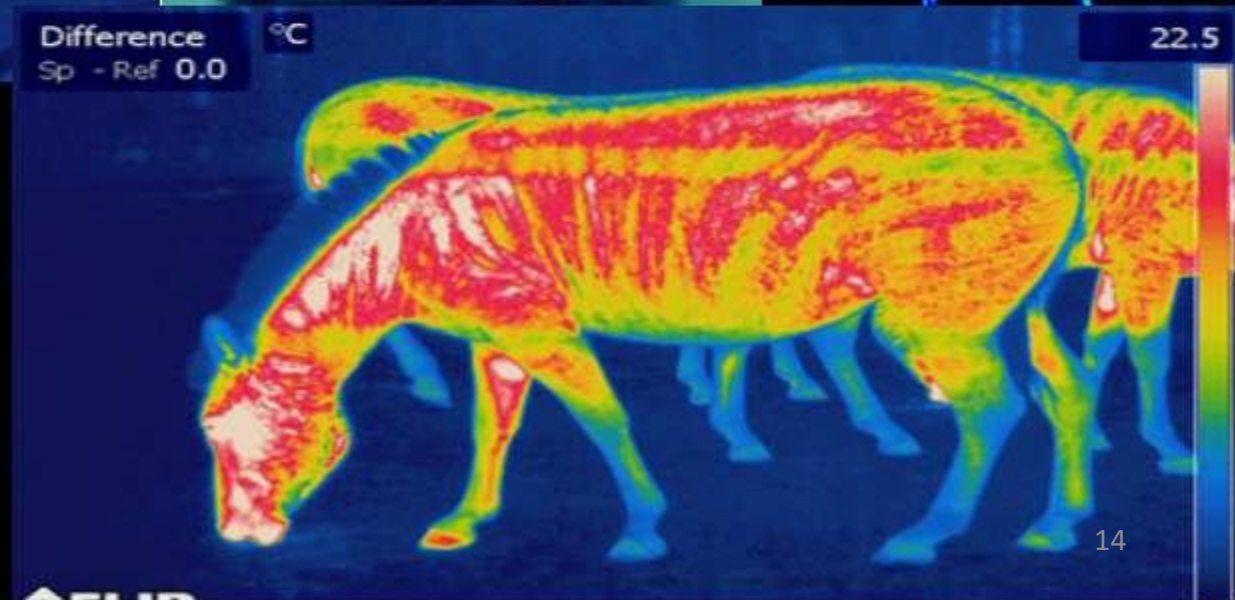
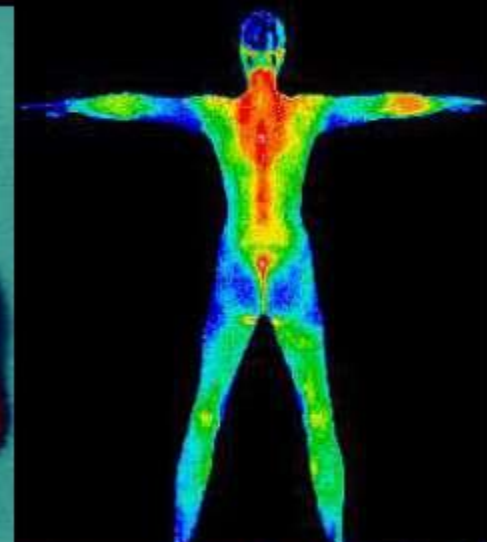
Инфракрасное излучение

Радиоволны

Переходы между
электронными уровнями в
атомах и молекулах

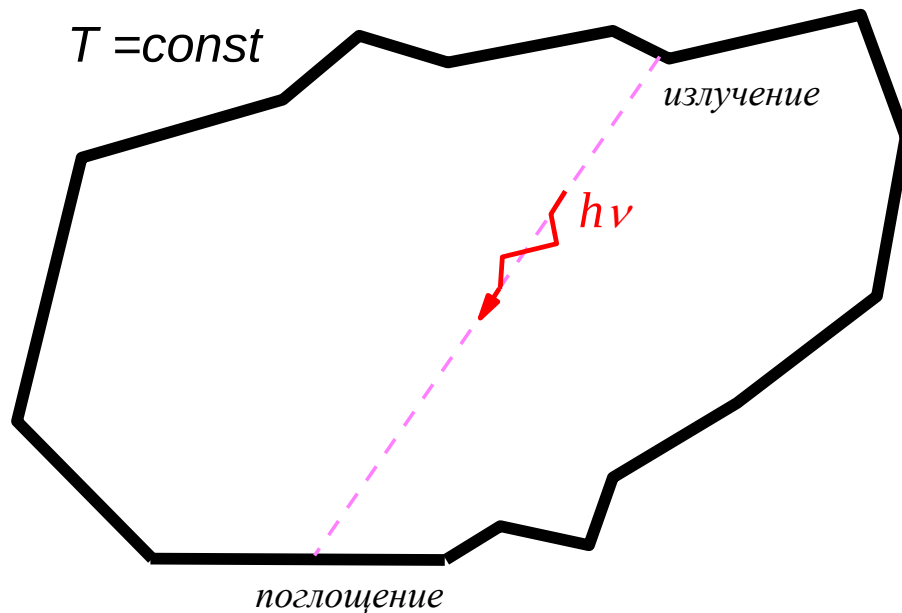
Переходы между
колебательными и
вращательными
уровнями

Инфракрасные волны излучаются
любым теплым объектом.



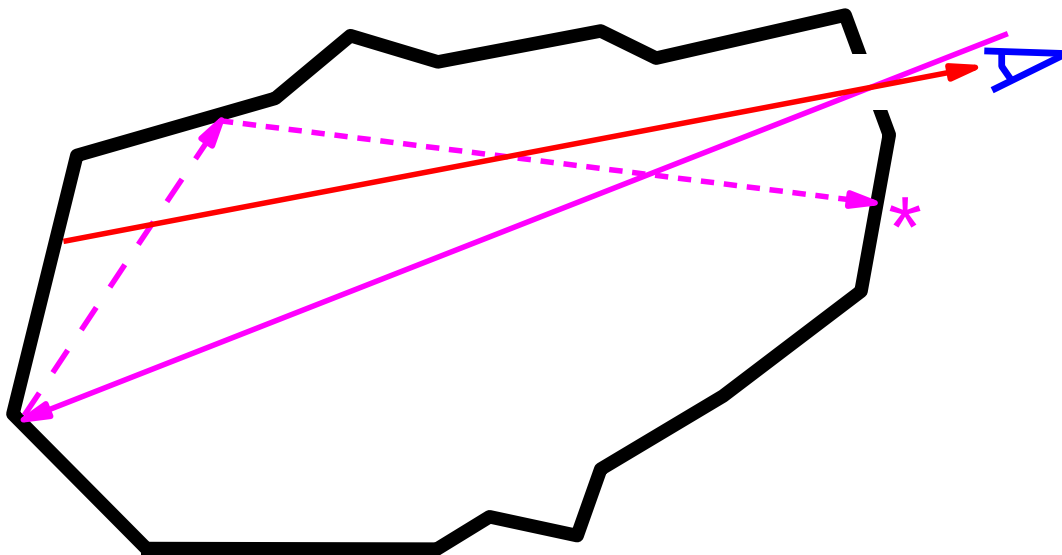
Газ фотонов, черное излучение

Излучение имеет двойственную природу: это и волны, и поток частиц – фотонов. Фотоны между собой не взаимодействуют – аналогия с идеальным газом.



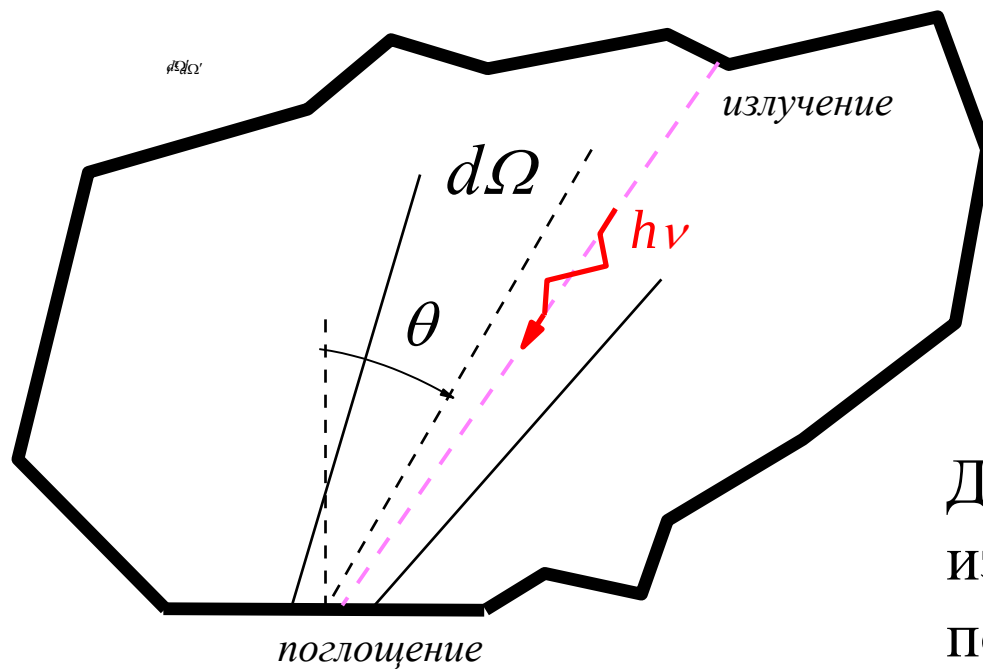
Внутри находящейся при постоянной температуре замкнутой полости с излучающими и поглощающими стенками устанавливается равновесие. Для равновесных систем возможно термодинамическое описание.

Равновесное излучение в полости называется **черным излучением**.



Из малого отверстия в
полости исходит только
черное излучение

Абсолютно черное тело — когда нет отражения.



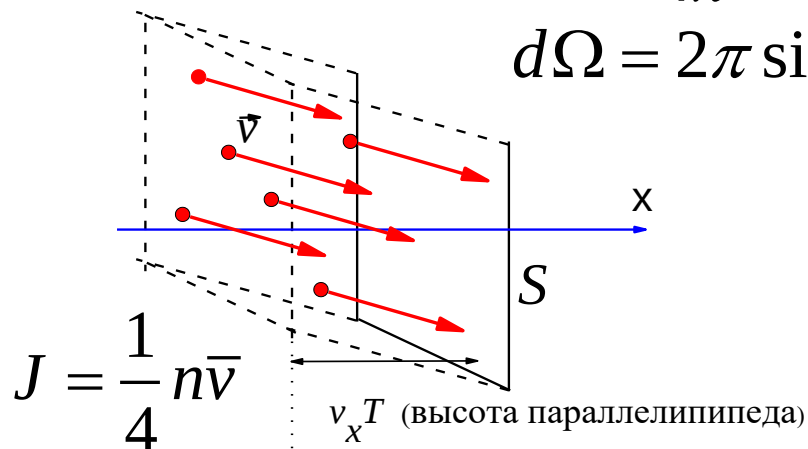
Плотность энергии излучения
внутри полости: $u(T) = U(T)/V$.

Дифференциальный поток энергии
излучения на поверхность
полости:

Аналогия с потоком молекул:

$$dJ(\vec{v}) = v dW(v) n \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi}$$

$$d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$$



$$dI_0(T) = cu(T) \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi}$$

$$= \frac{1}{2} cu(T) \cos \theta \sin \theta d\theta$$

$$I_0(T) = \frac{c}{2} u(T) \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{c}{4} u(T)$$

Учтем, что излучение может иметь разные частоты ν . Введем парциальную плотность энергии излучения в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$, $\rho(\nu, T)$. Причем

$$u(T) = \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) d\nu$$

Парциальный поток

$$i_0(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T)$$

Введем излучательную способность поверхности стенок $E_0(T)$ как величину полной энергии, излучаемой во все стороны в полость в единицу времени с единицы площади — то есть это поток излучаемой с поверхности энергии. В равновесии для абсолютно черного тела он равен падающему потоку $I_0(T)$:

$$E_0(T) = I_0(T) = \frac{c}{4} u(T)$$

Парциальная излучательная способность стенок

$$e_0(\nu, T)$$

В равновесии для абсолютно черного тела

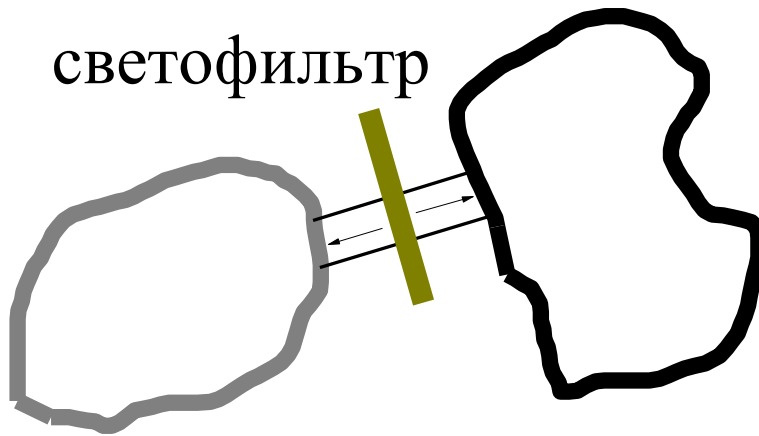
$$e_0(\nu, T) = i_0(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T)$$

Закон Кирхгофа

Если материал стенок полости не является абсолютно черным, то условие баланса падающей и излучаемой энергии:

$$e'_0(\nu, T) = \alpha(\nu, T) i'_0(\nu, T)$$

$\alpha(\nu, T) \leq 1$ - безразмерный коэффициент поглощения (для абсолютно черного тела равен 1).



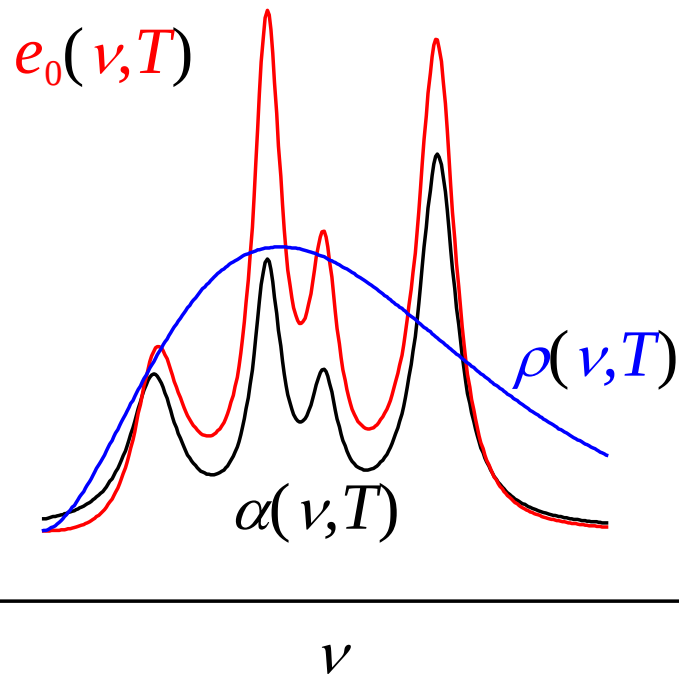
Абсолютно черное тело $i'_0(\nu, T) = i_0(\nu, T)$

Отсюда

$$\frac{e'_0(\nu, T)}{\alpha(\nu, T)} = i_0(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T)$$

Закон Кирхгофа: Отношение излучательной способности к коэффициенту поглощения при данной температуре для всех тел одинаково и равно излучательной способности для абсолютно черного тела.

Спектр излучения $e_0(\nu, T)$,
 Спектр поглощения $\alpha(\nu, T)$
 Универсальный спектр $\rho(\nu, T)$



Цвета тел

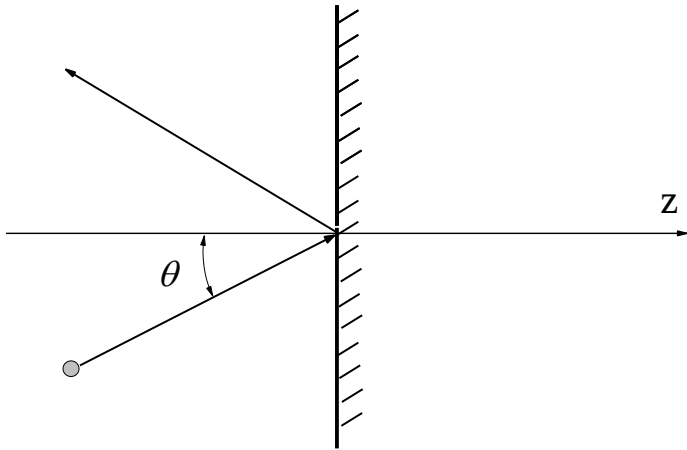
Часть светового потока поглощается предметом, а цвет образуется отраженными лучами.



$$\frac{e'_0(\nu, T)}{\alpha(\nu, T)} = \frac{c}{4} \rho(\nu, T)$$

Из закона Кирхгофа следует также, что спектральная плотность энергии черного излучения зависит только от температуры и не зависит от материала стенок

Давление фотонного газа



Давление идеального газа:

$$p = mn\overline{v_z^2} = n\overline{P_z v_z} = n\overline{Pv \cos^2 \theta}$$

где P – импульс. Для фотонов $P = \varepsilon/c$, где ε - энергия. Тогда:

$$p = n\overline{\varepsilon \cos^2 \theta} = \frac{1}{3} n\overline{\varepsilon} = \frac{1}{3} u(T)$$

Для газа молекул:

$$p = \frac{2}{3} n \frac{\overline{mv^2}}{2}$$

Таким образом, равновесное излучение в полости имеет температуру, объем и давление.

Закон Стефана-Больцмана

$$p = \frac{1}{3} u(T)$$

$$U(T, V) = u(T) V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

$$u(T) = T \frac{1}{3} \frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3} u(T)$$

$$\frac{du(T)}{u(T)} = 4 \frac{dT}{T}$$

После интегрирования

$$u(T) = aT^4,$$

где a — так называемая радиационная постоянная. Тогда

Для потока энергии излучения имеем

$$E_0(T) = \frac{c}{4} u(T) = \frac{ca}{4} T^4 = \sigma T^4$$

Это закон Стефана–Больцмана.

$\sigma = ca/4$ называется постоянной Стефана–Больцмана. Из закона Кирхгофа следует, что σ не зависит от природы материала, то есть является универсальной константой.

Для давления имеем:
$$p = \frac{1}{3} u(T) = \frac{a}{3} T^4$$

(уравнение состояния фотонного газа).

Закон Стефана–Больцмана может быть применен не только для равновесного излучения в полости (полость понадобилась здесь только для проведения термодинамических расчетов), но к находящимся при постоянной температуре любым излучающим поверхностям.

Постоянная Стефана-Больцмана σ может быть найдена из эксперимента или квантово-статистических расчетов