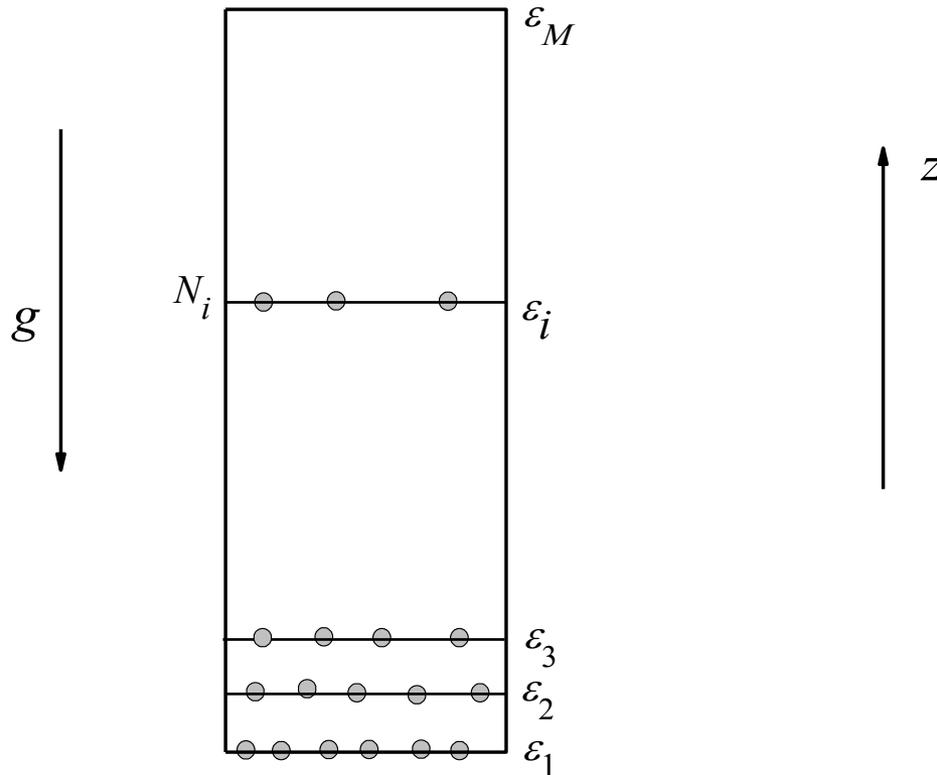


# Распределение Максвелла-Больцмана как наиболее вероятное распределение

$M$  уровней с разной энергией  $\varepsilon_j$ .



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

Теперь 2 условия:

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

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

Ищем максимум для функции:

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

$M$  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 получено как наиболее вероятное распределение по отсекам с разной энергией

Отдельно доказывается, что (в материалах это будет)

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

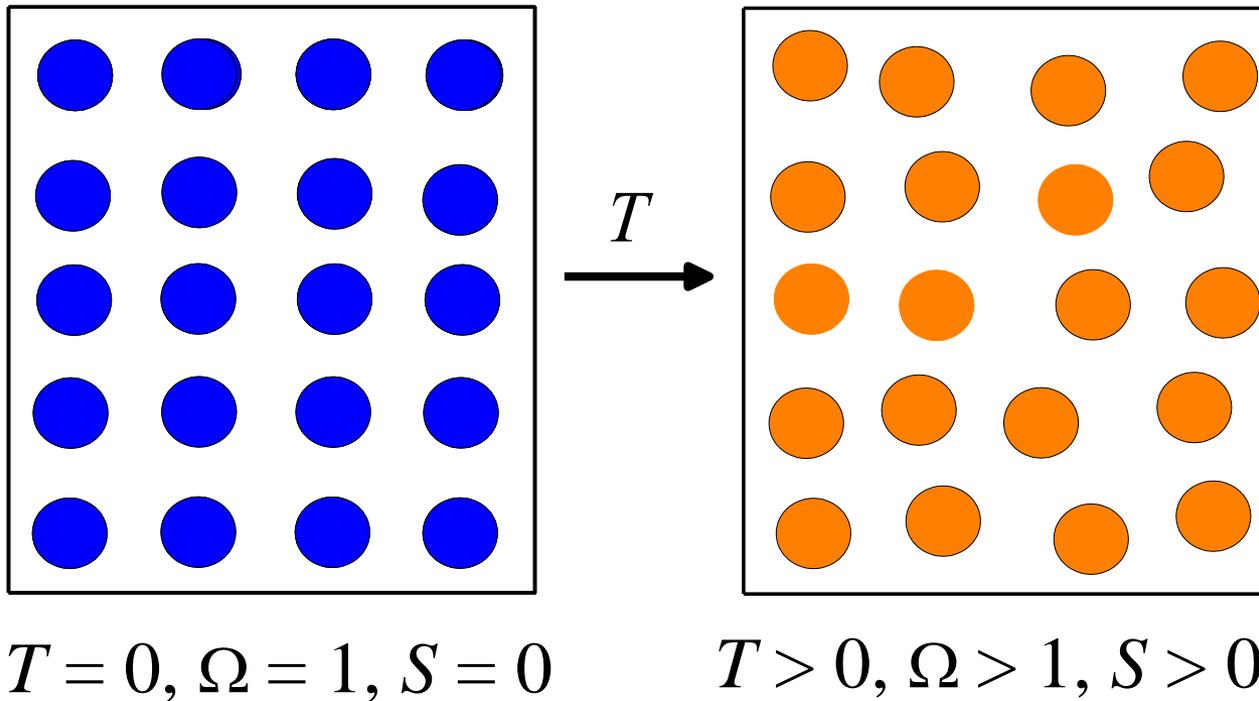
## Энтропия при приближении к нулевой температуре

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

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

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

Это третье начало термодинамики, или **теорема Нернста**.



Эта теорема была получена в термодинамике из эксперимента: установлено, что при  $T \rightarrow 0$  энтропия любой системы стремится к некоторому постоянному значению, не зависящему давления, объема и т. п. Это постоянное значение можно принять равным нулю.

# Термодинамические потенциалы

## Внутренняя энергия как потенциал

5 термодинамических параметров –  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $U$ ,  $S$ . И есть 3 полученных опытным путем уравнения, определяющие связь между ними.

Связь между  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $U$ ,  $S$ ,

	Название	Уравнение	Пример: идеальный газ
1	Уравнение состояния	$f(p, V, T) = 0$	$pV - \nu RT = 0$
2	Калорическое уравнение состояния	$dU = c_V(T)dT + (T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p)dV$	$dU(T) = \nu c_V dT$
3	Второе начало термодинамики	$TdS = dU + pdV$	$TdS = \nu c_V dT + pdV$

(2-е уравнение докажем позже). Всего таким образом имеется 2 независимы параметра, которые должны определять остальные 3.

Взаимосвязь между термодинамическими параметрами удобно устанавливать с помощью так называемых термодинамических потенциалов. Один из них – внутренняя энергия  $U$ .

$$dU = TdS - pdV$$

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

То есть, если известна зависимость

$$U(S, V),$$

то все другие параметры определяются.

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

Могут быть и другие типы

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

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.

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

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

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.  $G = G(T, p)$ .

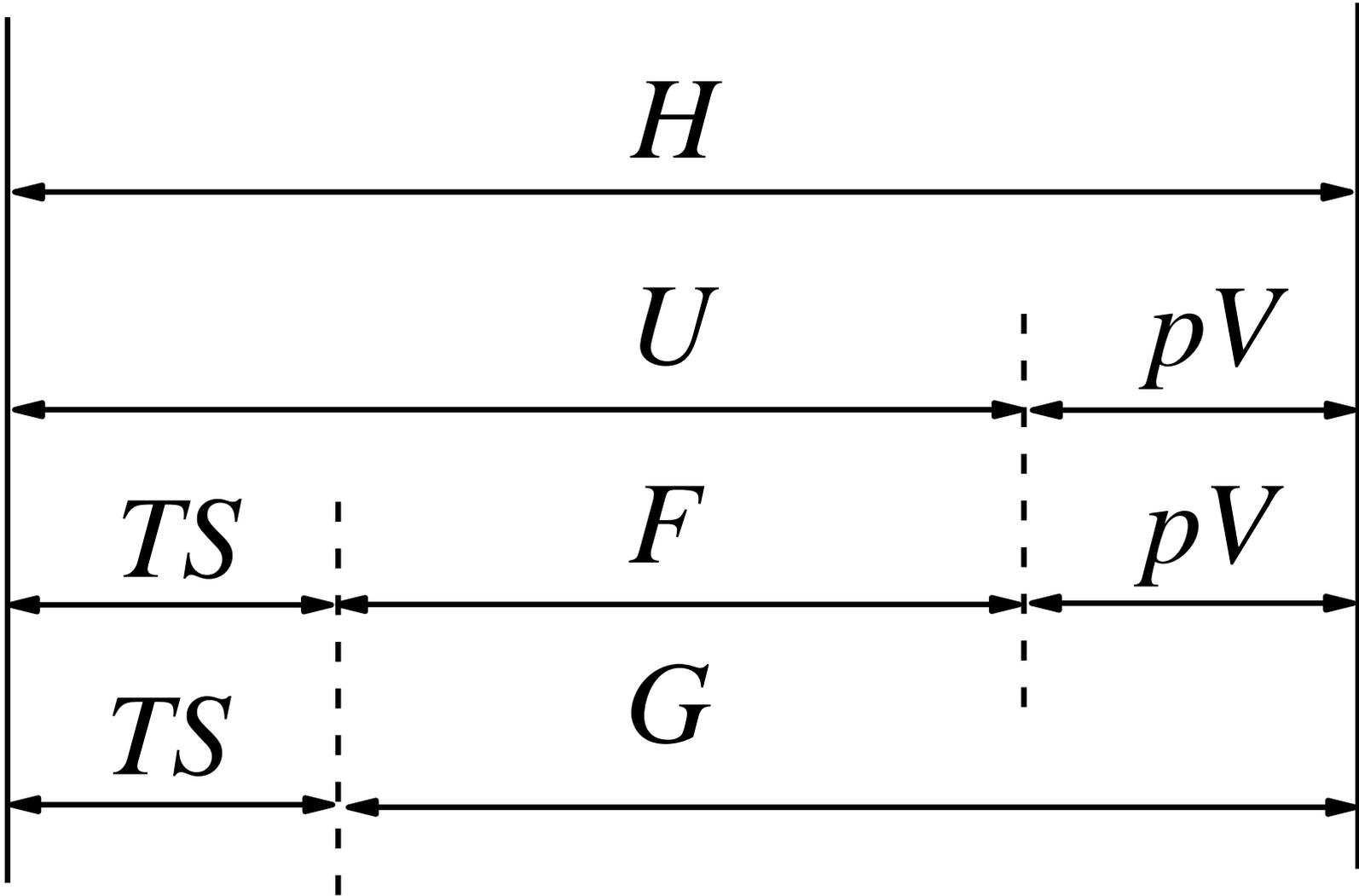
$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

Еще одно уравнение Гиббса–Гельмгольца):

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

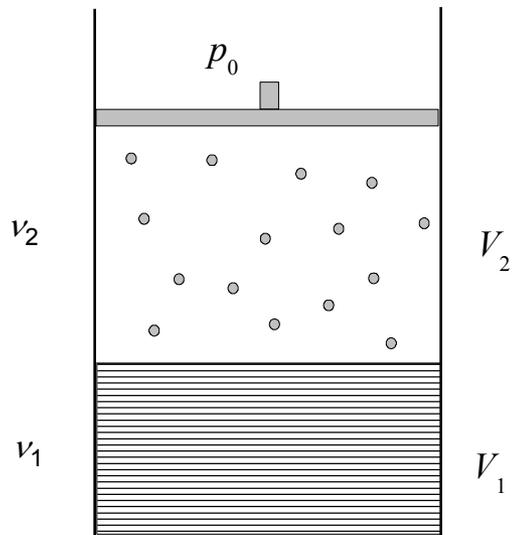
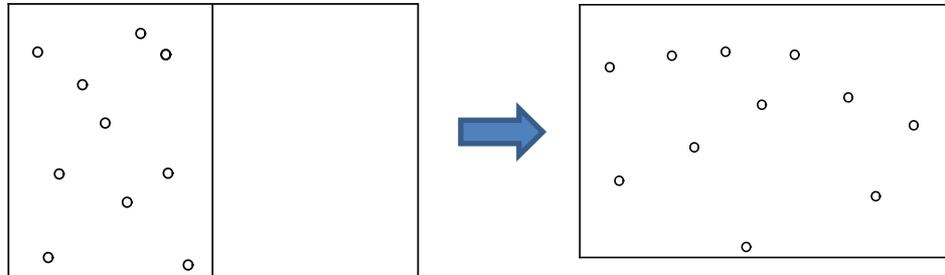
Термодинамические потенциалы как функции своих естественных параметров полностью определяют и все остальные термодинамические параметры

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

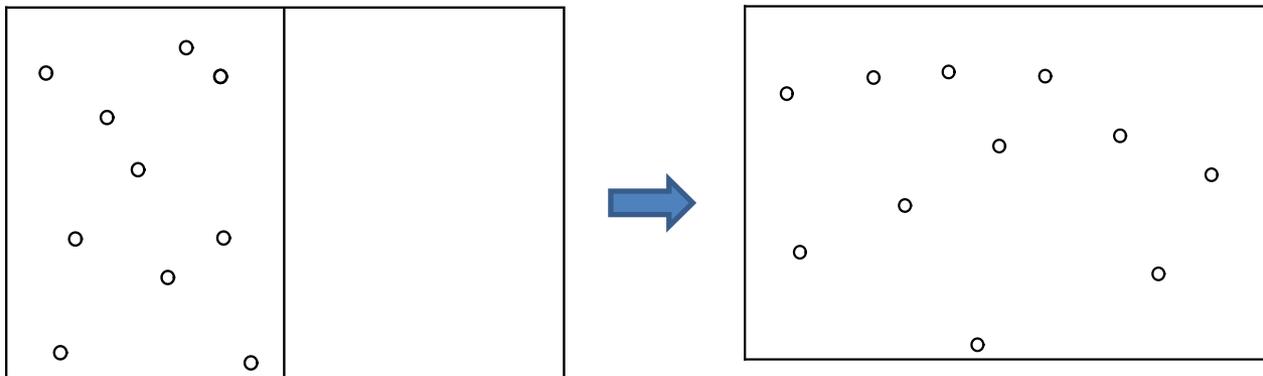
Для выяснения устойчивости  
используется неравенство

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

## 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

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

$$Q = U_2 - U_1 + A$$

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

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

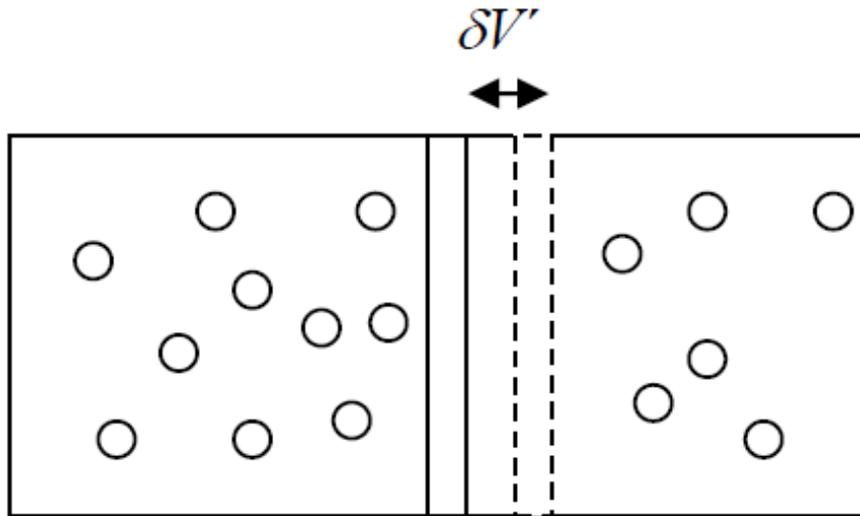
# Постоянные температура и объем

$$A = 0$$

$$F_2 - F_1 \leq 0$$

$$F_2 \leq F_1$$

Все самопроизвольные процессы идут с уменьшением  $F$ .



Пример: сосуд с подвижной перегородкой

Ищем минимум  $F$

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

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

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

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

Постоянные температура и давление

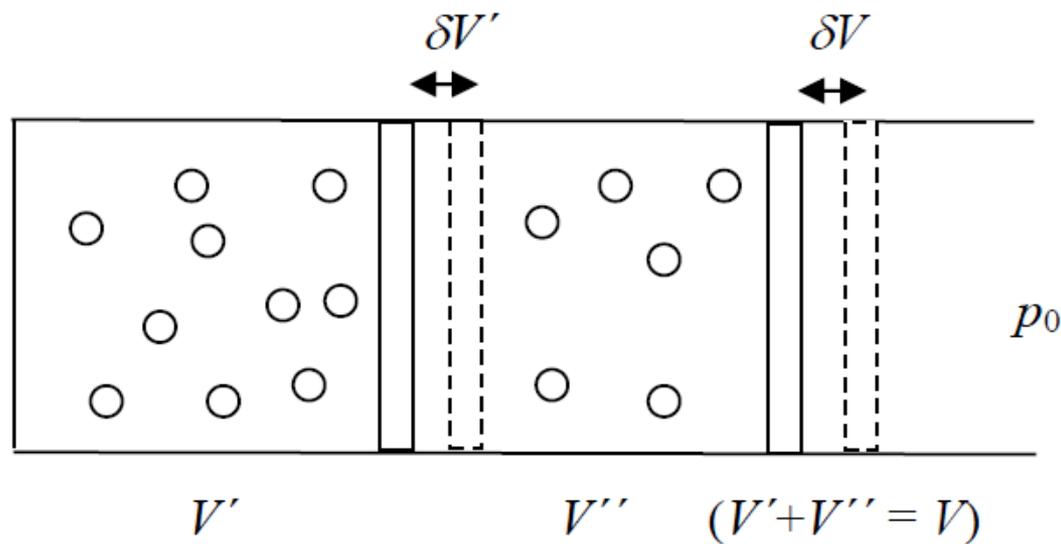
$$A = \int p_0 dV = p_0(V_2 - V_1)$$

$$F_2 + p_0V_2 - F_1 - p_0V_1 \leq 0$$

$$G_2 \leq G_1$$

Все самопроизвольные процессы идут в сторону уменьшения потенциала Гиббса  $G$

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



$$dG = dF + d(p_0V) = dF' + dF'' + d(p_0V) =$$

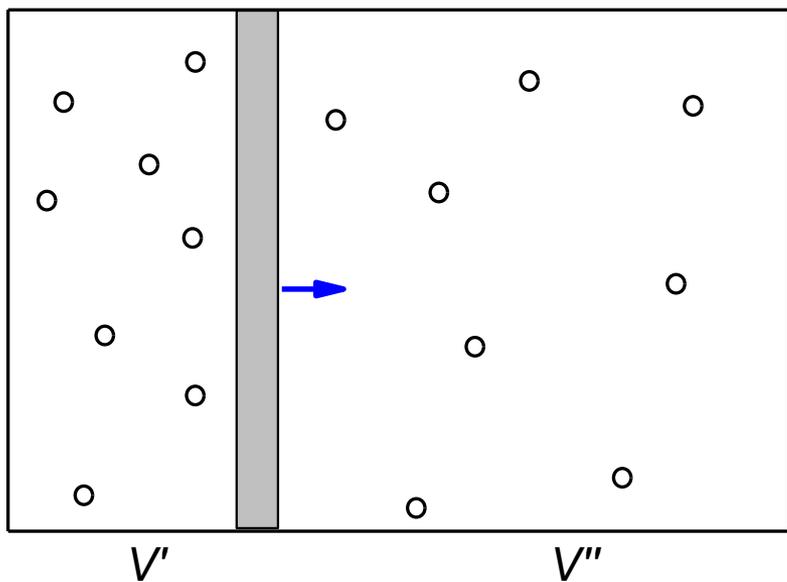
$$-p'\delta V' - p''(\delta V - \delta V') + p_0\delta V = (p'' - p')\delta V' + (p_0 - p'')\delta V$$



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

## Наибольшая возможная работа в изотермическом процессе

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



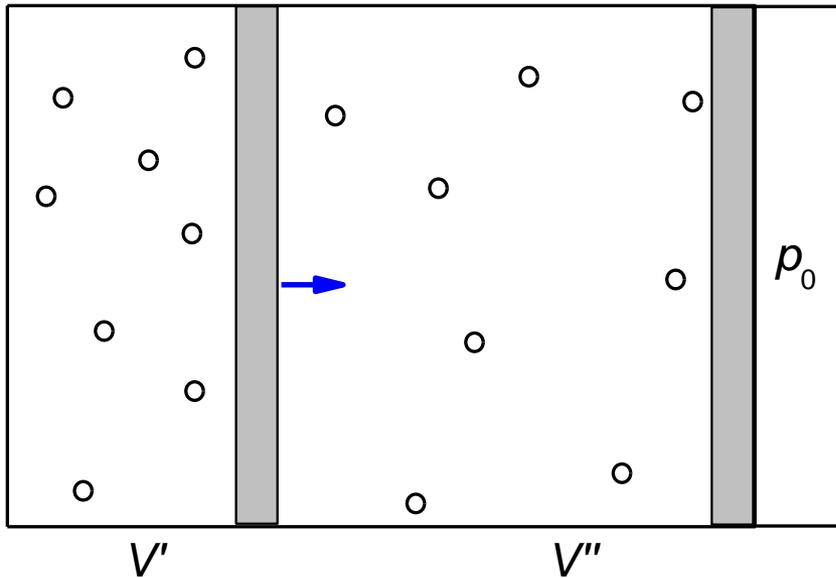
$$F_2 - F_1 + A \leq 0$$

$$A_{\text{внутр}} \leq -\Delta F$$

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.

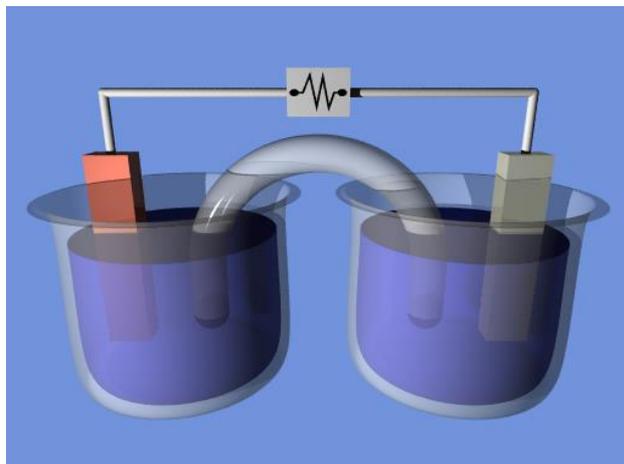
При  $p = const$       $A_{\text{внешн}} = -p_0 \Delta V$



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

$$A_{\text{внутр}} \leq -\Delta G$$

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  $\mu$  называется **химическим потенциалом**. Также

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

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

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

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