Термодинамика

Памятка

Потенциалы:

$$F = U - TS$$

$$W = U + pV$$

$$\Phi = U + pV - TS$$

$$\Omega = U - TS - \mu N$$

Дифференциалы

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$dW = TdS + Vdp + \mu dN$$

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \mu dN$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

Якобиан

$$\frac{\partial(U,V)}{(x,y)} \equiv \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix}, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(U,y)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(y,U)}{\partial(y,x)}$$

Свойство

$$\frac{\partial(U,V)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(U,V)}{\partial(t,s)}\frac{\partial(t,s)}{\partial(x,y)}$$

Раздаём памятку.

Курс состоит из 1) части, где обсуждаются определения и основные понятия 2) обучения работы с частными производными 3) вычислениями тождеств и обсуждения вопроса что к чему сводить и почему 4) обсуждения ансамблей и счёта статистических сумм 5) обсуждения корректного и некорректного использования теоремы о равнораспределении 5) обсуждения ф-ций распределения разных ансамблей, их связи 6) если остаётся время (редко) – термодинамики диэлектриков

Введение. Понятие энтропии в термодинамике.

Практика показывает, что необходимость рассматривать давление, температуру и объем, а также их физический смысл очевидны даже начинающему изучать термодинамику вследствие того, что приборы, измеряющие эти величины, известны каждому. Однако энтропию, по сути равноправную с этими переменными, часто встречают с недоумением – ее нельзя непосредственно измерить и не так просто сформулировать ее физический смысл. Данный раздел иллюстрирует, когда же вычисление энтропии оказывается технически полезным.

- В школе изучали идеальный газ. Там *состояние* газа (МАКРОсостояние!) задавалось буквами p, T, V, причём независимых переменных было две, $p(V,T)$ (Клапейрон-Менделеев). В этом семестре у нас будет 4 буквы p, T, V, S. Зачем лишняя буква?

- Вспоминаем, какие определения S знаем. В чём измеряется S? Вспомним два определения энтропии, термодинамическое $dS = \delta Q/T$ и больцмановское $S = k \ln w$. Потом в курсе статов будет ещё информационная энтропия, статфизическая $\langle \ln \rho \rangle$. Обсудим, когда она появится на лекциях...

- Сначала обсудим первое определение S. Почему в нём есть дифференциал dS и приращение δQ — в чём разница приращения и дифференциала? Рассказ о том, что переданное системе тепло δQ не является полным дифференциалом: зависит не только от начального и конечного состояния с-мы, но и от траектории на графике $p(V)$. Для того, чтобы тем не менее говорить о переданной теплоте в терминах полных дифференциалов в термодинамике вводят $\delta Q/T$: вдруг оказывается, что эта величина – полный дифференциал! Это **термодинамическое определение энтропии**.

Иллюстрируем определение задачами:

Задача: Два одинаковых бруска меди имеют разные температуры - 0 и 100 градусов Цельсия. Их поместили в термос в контакте друг с другом. Насколько изменится энтропия вселенной, когда бруски придут в термическое равновесие? Теплоемкость брусков при постоянном объеме не зависит от температуры в интервале условий, оговоренных в задаче.

Решаем: $dV = 0$, работа не совершается,

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T}, \qquad \Rightarrow \qquad \Delta S = \int_{273}^{323} \frac{CdT}{T} + \int_{373}^{323} \frac{CdT}{T} = C \ln\left(\frac{323^2}{273 \cdot 373}\right) = 0.02425C > 0.$$

Обсуждаем, что в задаче $\Delta S > 0$, процесс необратимый. Шансов, что молекулы одного тела самопроизвольно раскачаются, а второго – замедлятся, и что процесс сам пойдёт в обратную сторону мало, хотя это не противоречит ЗСЭ для системы молекул двух тел.

Задача: На гуковскую пружинку жесткостью K подвесили груз массой m. Сначала груз придерживали, так что пружина была недеформирована, затем его отпустили. Как изменится энтропия вселенной после того, как колебания груза затухнут? Считать температуру пружинки и комнаты T.

Решаем: некоторая механическая энергия колебаний перешла в тепло (в кинетическую энергию молекул). Необратимость: вряд ли молекулы воздуха случайными ударами раскачают груз на пружине.

Груз опустился на $x_0 = mg/K$. Сила тяжести совершила положительную работу mgx_0. В пружине запаслась энергия $Kx_0^2/2$. В тепло перешла их разность, легко посчитать, что она равна $(mg)^2/K$. Передача тепла происходила при постоянной температуре T:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{m^2 g^2}{KT}.$$

Энтропия как мера вероятности

- Теперь обсудим второе определение энтропии. $S = k \ln w$ (и вспоминаем, как умер Больцман). Что такое w? Число микросостояний, с помощью которых можно реализовать данное макросостояние.

- Микро и макро- состояния (на примере идеального газа: микросостояние = все скорости и координаты всех частиц; макросостояние – уже обсуждали, это p, T, V, S.

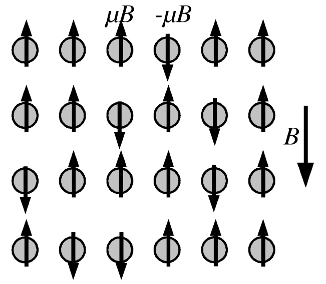
- Обсудим задачу о расширении газа. Сколько состояний было и сколько стало сказать не можем, но понятно, что число состояний каждой молекулы в сосуде с вдвое большим объёмом увеличилось вдвое. Молекул N, значит число (микро)состояний газа если было w, то увеличилось до величины $2^N w$, поэтому $k\ln(2^N w) - k\ln w = Nk\ln 2 = \nu R \ln 2$. Так что можно видеть, что, похоже, определения действительно приводят к одному и тому же.

Примеры использования тождественности разных определений:

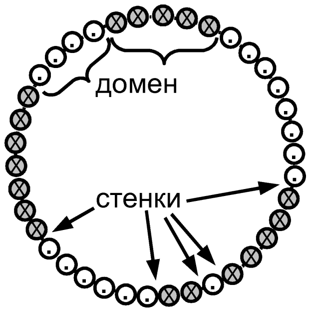
Задача: Система состоит из N частиц с магнитным моментом μ, которые расположены в магнитном поле B и ориентируются в простанстве двумя способами – по полю либо против поля (см. рис.). Энергия частицы равна $\pm\mu B$ в зависимости от ориентации спина; будем считать для определенности, что частицам энергетически выгодно выстроиться по направлению поля. Обозначим через n число частиц в системе, имеющих положительную энергию. Найдите энтропию системы как функцию N, n. С ее помощью оцените, сколько частиц со спинами вдоль поля имеется при температуре T. Частицы считать не взаимодействующими друг с другом и не смещающимися из узлов кристаллической решетки. Число частиц с каждой пространственной ориентацией большое.

Для системы спинов, описанных в задаче, найдите зависимость внутренней энергии системы от температуры. Найдите зависимость намагниченности системы от температуры.

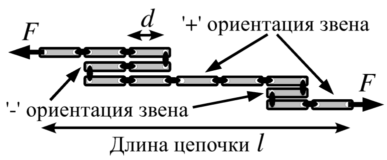
Решаем:



К задаче о магнитных моментах



К задаче о доменных стенках



К задаче о хаосе и жёсткости

Пусть для начала число n в системе неизменно. Это, фактически, – граничное условие: мы запретили энергии системы меняться (изолировали её). В статфизике задачи делятся на классы, с разными граничными условиями. При этом говорят, что рассматривает тот или иной "ансамбль" (в курсе статов расскажут, почему гранусловия разумно обсуждать на языке "ансамблей"). Если n фиксировано, энергия системы меняться не может по условию. И N тоже. Такие гранусловия называют*микроканонический* ансамбль, МКА. Важно, что раз в МКА энергия системы жёстко задана, бессмысленно говорить о среденей энергии системы. Средняя энергия (и пропорциональная ей температура) – зачем ее вводить, если она равна обычной механической энергии? **Запоминаем: МКА – ансамбль, в котором можно отлично обойтись без понятия "температура"** (нам нечего усреднять!).

Воспользуемся статистическим определением энтропии, $S = k \ln W$, где W – число микросостояний, которыми можно реализовать данное макросостояние. Микроскопически система однозначно задается ориентацией в пространстве каждой частицы, однако макроскопически мы сможем наблюдать только следствия того, что одни частицы имеют положительную, а другие – отрицательную энергии. Например, полная эенргия частиц в магнитном поле, также как и n будет являться макропараметром. Одному и тому же значению соответсвуют разные расположения частиц. Если ввести параметр $\epsilon = 2\mu B$ (разность энергий в состоянии с ориентацией частицы против поля и по полю), внутренняя энергия будет равна

$$U = n\epsilon/2 - (N-n)\epsilon/2 = n\epsilon - N\epsilon/2 \tag{1}$$

Число состояний с данной энергией (вырождение) можно легко вычислить, посчитав число способов, которым можно расставить n "положительных" частиц в системе,

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

Все такие состояния имеют одинаковую энергию и, следовательно, эквивалентны с точки зрения макронаблюдателя. Также разумно воспользоваться формулой Стирлинга

$$\lim_{x\to\infty} x! \sim \sqrt{2\pi x} \cdot (x/e)^x.$$

Кстати, начиная с каких значений ф-ла Стирлинга неплохо работает? При значениях $x \sim 1$ работает с точностью уже 8%!

Получим

$$S = k \ln W = k\left(N \ln N - n \ln n - (N-n)\ln(N-n)\right). \tag{2}$$

Внешние силы в системе по условию отсутствуют, $\delta A = 0$, поэтому формально можно записать

$$dU = TdS \qquad \Rightarrow \qquad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_A = \frac{(\partial S/\partial n)_A}{(\partial U/\partial n)_A}.$$

Заметим, что параметр температуры не имеет смысла в рамках МКА, также как и изменение энергии dU, ведь энергия системы зафиксирована в этом ансамбле. На самом деле мы пользуемся ф-лой из термодинамики, чтобы понять, как же в такой системе ввести температуру. Т.е. мы тут сменили граничные условия! Пусть частицы могут переворачиваться, потому что есть тепловое равновесие со стенками. Система теперь в термостате, частицы переворачиваются, при этом меняется n (но N фиксировано!). Можно представлять, что тепловой контакт – это хаотические щелчки, которые иногда переворачивают спины – случайно. Чем выше T стенок, тем большая T установится в равновесии, тем чаще щелчки. Если щелчки очень частые, $n = N/2$. Если очеь редкие, все частицы выстроятся по полю (в энергетически выгодное состояние). Такие гранусловия называются канонический ансамбль, КА.

Однако формально определенная температура МКА будет совпадать с температурой в каноническом ансамбле ввиду эквивалентности ансамблей (на лекциях будут обсуждать эквивалентность).

Поэтому последнее равенство можно использовать и в каноническом ансамбле, подразумевая, что система спинов находится уже в контакте с термостатом, а обмен энергии системы и термостата приводит к процессам переворачивания спинов, причем в среднем число спинов каждой ориентации постоянно, так как имеет место динамическое равновесие.

Дифференцируя (1, 2) по n, найдем связь T и n:

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{\epsilon} \ln \frac{N-n}{n} \qquad \Rightarrow \qquad n = \frac{N}{1+\exp(\epsilon/(kT))}.$$

Удивительно, но в качестве ответа мы получили знаменитую формулу распределения Ферми, которая будет играть важнейшую роль в описании ферми-частиц – частиц, для которых существует запрет Паули.

И внутренняя энергия и намагниченность выражаются через n:

$U = N\epsilon \tanh(\epsilon/kT)$, где tanh – гиперболический тангенс.

$M = N\mu \tanh(\epsilon/kT)$.