

## Лекция 7

### Термодинамические свойства веществ. Неоднородные и неравновесные системы (общие представления).

Основные термодинамические свойства. обобщенные термодинамические уравнения состояния; условие локального равновесия; условия равновесия системы во внешнем неоднородном поле; связь между свойствами, измеренными в разных условиях; понятие о перекрестных эффектах

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV; \quad (2)$$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV \quad (3)$$

На первых лекциях мы договорились, что если температура обозначена буквой  $T$ , то мы ее измеряем в градусах Кельвина. Если используем символ  $\theta = kT$ , то температура измеряется в энергетических единицах

В (1), (2)  $[S] = \text{Дж/К}$

В энергетических единицах вместо (1) мы имели

$$dF = -Sd\theta - pdV,$$

где  $[S] = 1$ .

Все коэффициенты при производных в (2), (3) имеют четкий физический смысл.

*Размерность теплоемкости совпадает с размерностью энтропии.*

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{C_V}{T} \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right) = \frac{C_V}{\theta} \quad (4)$$

Теория термодинамических потенциалов имеет **еще некоторые важные следствия.**

1. На ее основе можно дать определение всем термодинамическим свойствам, описывающим различные физические эффекты, а также установить связь между свойствами, измеренными в разных условиях.

2. На основе теории потенциалов можно записать системы уравнений в полных дифференциалах, которые можно рассматривать как обобщенные УРС, полезные при изучении свойств и описании неоднородных и неравновесных систем.

Рассмотрим пример.

Пусть у нас имеется ТС, состояние которой мы можем фиксировать с помощью задания температуры и объема (изохорно-изотермическая система). Тогда в качестве определяющего потенциала следует выбрать свободную энергию Гельмгольца. Предположим, что эта система является закрытой и не обменивается с окружающей средой веществом, т.е.  $N = \text{const}$

$$dF = -SdT - pdV \quad (1)$$

$$F = F(T, V) \quad \longrightarrow \quad \begin{aligned} S &= S(T, V) \\ p &= p(T, V) \end{aligned} \quad \longleftarrow$$

**изотермический объемный модуль**

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{K_T}{V} \quad (5)$$

обратная величина - **изотермическая сжимаемость**

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T \quad (6)$$

(7)  $\xi = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$  **коэффициент термического увеличения давления** (описывает изменение давления при изменении температуры)

Из (1)  $dF = -SdT - pdV$  следует:  $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$

$$\longrightarrow \quad \xi = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial V}\right) = -\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial F}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \quad (7)$$

Это говорит о том, что **изменение энтропии при изменении объема описывается тем же самым коэффициентом!**

$$\begin{aligned} dS &= \frac{C_V}{T} dT + \xi dV \\ dp &= \xi dT - \frac{K_T}{V} dV \end{aligned} \quad (8)$$

Разделив (1) на число частиц в системе, мы приходим к уравнению Гиббса для удельных величин (для единицы количества вещества). Если количество вещества измеряется в молях, то в полученном уравнении

$$df = -sdT - pdv \quad (9)$$

справедливы размерности:

$$[f] = \text{Дж/моль}; [s] = \text{Дж/моль}; [v] = \text{м}^3/\text{моль} \text{ и } c_V = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v, [c_V] = \text{Дж/моль/К}.$$

Единицей количества вещества может быть и масса. Разделив уравнение (1) на массу системы (при условии неизменности массы), мы получим уравнение Гиббса в виде:

$$df = -sdT - pd\gamma; \quad \gamma = \rho^{-1} \quad (10)$$

В любом случае с помощью уравнений Гиббса мы можем записать системы уравнений в полных дифференциалах, аналогичные (8).

$$\text{Для мольных величин: } ds = \frac{c_V}{T} dT + \xi dv; \quad dp = \xi dT - \frac{K_T}{v} dv. \quad (11)$$

$$\text{Для массовых: } ds = \frac{c_V}{T} dT + \xi d\gamma; \quad dp = \xi dT - \frac{K_T}{\gamma} d\gamma. \quad (12)$$

Иное определение модуля изотермической сжимаемости:

$$K_T = \rho \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \quad (13)$$

### Понятие о локальном равновесии

В современной термодинамике среды рассматривают как **непрерывные**, а их параметры как полевые переменные, т.е. **непрерывные функции координат и времени**. Эволюция этих сред и протекание различных процессов описываются дифференциальными уравнениями в частных производных

$$T, P, V, S = T, P, V, S(t, \mathbf{r})$$

$$U, F, G, H = U, F, G, H(t, \mathbf{r})$$

Чтобы это стало возможным, применяют *следующий подход*

Термодинамическую систему представляют состоящей из элементарных объемов, которые все же настолько велики, что содержат очень большое число частиц, так что для каждого такого элементарного объема можно ввести термодинамические потенциалы и термодинамические параметры. Каждую такую выделенную область можно рассматривать как равновесную (или, точнее, как квазиравновесную) термодинамическую систему, для которой справедливы элементарные законы сохранения массы, импульса, энергии, заряда, баланса энтропии и феноменологические уравнения для рассматриваемых процессов.

(8), (11), (12) – системы УРС

Если система состоит из двух или более фаз, отделенных границами раздела, то о каждой фазе мы можем говорить как об отдельной термодинамической подсистеме.

Условия равновесия подсистем нам уже известны.

Если система существенно неоднородная и/или в ней протекают неравновесные процессы, вследствие чего свойства не успевают «выравниваться», или система находится под воздействием неоднородных внешних полей, требуются дополнительные соображения.

$$\begin{array}{ccc} \text{объем, приходящийся} & \longrightarrow & w_0 \ll r_0^3 \longleftarrow \text{физически элементарный} \\ \text{на одну частицу} & & \text{(бесконечно малый) объем} \end{array} \quad (14)$$

$$\text{макроскопические параметры} \quad Z_i(\mathbf{r})$$

$$|\partial Z_i / \partial r| r_0 \ll Z_i \quad (15)$$

Объединяя эти два неравенства, найдем

$$w_0^{1/3} \ll r_0 \ll \left| \frac{1}{Z_i} \frac{\partial Z_i}{\partial r} \right|^{-1} \quad (16)$$

Возможность введения локально-равновесного распределения какой-либо величины обуславливается наличием существенно различных масштабов времени для различных процессов.

$$t_r \ll \Delta t \ll t_R \quad (17)$$

Первое неравенство обеспечивает исключение микроинформации (и допускает осреднение по мелкомасштабным флуктуациям); второе — **сохраняет возможность описывать макроэволюцию дифференциальными уравнениями**.

В условиях, когда допустимо представление о локальном равновесии, т.е. справедливы оба неравенства, можно построить последовательную феноменологическую **термодинамику необратимых процессов (ТНП – Л14-16)**. Свойства неравновесной системы при этом определяются локальными термодинамическими потенциалами, которые зависят от координат и времени только через характеристические термодинамические параметры, и для которых справедливы все уравнения термодинамики. *Все локальные термодинамические потенциалы и энтропия являются теми же функциями локальных макроскопических параметров, что и для системы, равновесной в целом.*

Локальное изменение энтропии может быть определено с помощью плотности энтропии  $s$ , тогда

$$S = \int_V s \rho dV \quad (18)$$

$\rho = \rho(t, \mathbf{r})$  - плотность среды

$$\gamma = \rho^{-1} \quad \rho(\mathbf{r}, t) = \frac{dM}{dV} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta M}{\Delta V} \quad (19)$$

$$ds = ds_{in} + ds_{ex}, \quad ds_{in} \geq 0 \quad (20)$$

Локальное производство энтропии есть

$$\sigma_s = \frac{ds_{in}}{dt} \geq 0 \quad (21)$$

$$\Longrightarrow \frac{dS_{in}}{dt} = \int_V \sigma_s \rho dV \geq 0 \quad (22)$$

В локально-равновесной термодинамике производство энтропии вычисляется явно.

Запишем уравнения первого закона термодинамики и основные формы уравнения Гиббса для локального объема.

$$\delta q = du + \delta w$$

$$du = Tds + \sum_{(i)} b_i dz_i, \quad du = Tds - p d\gamma$$

$$g = f + p\gamma, \quad f = u - Ts, \quad h = u + p\gamma$$

$$G = \int_V g \rho dV, \quad U = \int_V u \rho dV, \quad H = \int_V h \rho dV, \quad F = \int_V f \rho dV, \quad (23)$$

### Различные формы обобщенных УРС

Если справедливы **условия локального равновесия**, то все термодинамические соотношения имеют место для каждого локального объема системы, в пределах которого мы можем говорить о равновесии и «постоянстве» свойств. Для каждого локального объема простой термодинамической системы мы можем записать локальное уравнение Гиббса в различных формах и выписать соответствующие **системы неравновесных уравнений состояния**.

Входящие в них свойства имеют тот же физический (термодинамический) смысл, что и для системы, равновесной в целом.

Это нам уже известно:

$$df = -sdT - pd\gamma, \quad f = f(T, \gamma)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} ds = \frac{c_\gamma}{T} dT + \xi d\gamma \\ dp = \xi dT - K_T \rho d\gamma \end{array} \right. \quad (I)$$

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_\gamma = \frac{c_\gamma}{T}$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \gamma} \right)_T = -\frac{K_T}{\gamma}$$

$c_\gamma$  **теплоемкость при постоянстве объема**

$K_T$  **изотермический объемный модуль упругости**

Оценим изменение давления при изменении температуры:

$$p_2 - p_1 = \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\gamma dT \quad (1)$$

За величину этого эффекта и отвечает **коэффициент термического увеличения давления**

$$\xi = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\gamma \quad (2)$$

Если температура – функция двух переменных – давления и удельного объема,  $T = T(p, \gamma)$ : то

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_\gamma dp + \left( \frac{\partial T}{\partial \gamma} \right)_p d\gamma \quad (3)$$

Если  $T = const$ , то из (3) следует:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_\gamma \left( \frac{\partial p}{\partial \gamma} \right)_T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p = -1$$

$$\Longrightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\gamma = - \left( \frac{\partial p}{\partial \gamma} \right)_T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_T = -\gamma \beta_T = -\frac{1}{\rho K_T}, \quad \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p = \gamma \alpha_p \implies \xi = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\gamma = \rho K_T \gamma \alpha_p = K_{T\alpha_p} \quad (4)$$

$$\implies p_2 - p_1 = \int_{T_1}^{T_2} K_{T\alpha_p} dT \quad (5)$$

Следовательно, изменение давления при изменении температуры зависит от того, как с температурой меняются изотермическая сжимаемость и изобарный коэффициент теплового расширения. Для идеального газа

$$K_T = p, \alpha_p = T^{-1} \quad \text{тогда} \quad p_2 - p_1 = \int_{T_1}^{T_2} p T^{-1} dT \approx p_1 \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad \frac{\Delta p}{p_1} \ll 1$$

В малой области изменения температуры для твердого тела можем принять:

$$p_2 - p_1 = \int_{T_1}^{T_2} [K_{T1} + \lambda(T - T_1)] [\alpha_{p1} - \mu(T - T_1)] dT \approx$$

$$K_T \approx K_{T1} + \lambda(T - T_1); \quad \alpha_p \approx \alpha_{p1} - \mu(T - T_1)$$

$$\approx \Delta T^3 \int_0^1 \left[ \frac{K_{T1} \alpha_{p1}}{\Delta T^2} + \frac{(\lambda \alpha_{p1} - \mu K_{T1}) \theta - \lambda \mu \theta^2}{\Delta T} \right] d\theta, \quad \frac{\Delta T}{T_1} \ll 1$$

$$\theta = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1}, \quad p_2 - p_1 \approx \Delta T K_{T1} \alpha_{p1} \theta + \Delta T^2 \frac{(\lambda \alpha_{p1} - \mu K_{T1}) \theta^2}{2} - \lambda \mu \Delta T^3 \frac{\theta^3}{3} \Big|_0^1$$

(4) и (5) – тоже системы УРС. Учитывая проделанные выкладки, можем сказать, что коэффициенты в них уже определены. Они связаны с уже известными термодинамическими свойствами (коэффициентами) простыми соотношениями

$$h = h(s, p) \quad \begin{cases} dT = \frac{T}{c_p} ds + \mu_s dp \\ d\gamma = \mu_s ds - \gamma \beta_s dp \end{cases} \quad (II) \quad \mu_s = \gamma \alpha_p \cdot \frac{T}{c_p}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \gamma}\right)_s = -\frac{K_s}{\gamma}$$

$$g = g(T, p) \quad \begin{cases} ds = \frac{c_p}{T} dT - \gamma \alpha_p dp \\ d\gamma = \gamma \alpha_p dT - \gamma \beta_T dp \end{cases} \quad (III)$$

$$dh = T ds + \gamma dp, \quad h = h(s, p) \quad T = T(s, p),$$

$$\implies \begin{cases} dT = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p ds + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s dp \\ d\gamma = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial s}\right)_p ds + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_s dp \end{cases} \quad (4) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \mu_s \quad \text{Коэффициент изобарного расширения}$$

$$T = T(p, s): \quad \mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{T}{c_p} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial s}\right)_p$$

Оставшуюся производную тоже несложно определить:

$$dg = -s dT + \gamma dp, \quad g = g(T, p) \quad \begin{cases} ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \\ d\gamma = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_T dp \end{cases} \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p = -\gamma \alpha_p$$

$$\mu_s = \gamma \alpha_p \cdot \frac{T}{c_p}: \quad T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s dp = \int_{p_1}^{p_2} \gamma \alpha_p \cdot \frac{T}{c_p} dp \approx \gamma T_1 \int_{p_1}^{p_2} \frac{\alpha_p}{c_p} dp \quad (6)$$

$$du = T ds - p d\gamma: \quad T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_\gamma; \quad p = -\left(\frac{\partial u}{\partial \gamma}\right)_s$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_\gamma = -\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial \gamma} = -\frac{\partial^2 u}{\partial \gamma \partial s} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \gamma}\right)_s = -\frac{1}{\alpha_s}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_\gamma = -\left(\frac{\partial T}{\partial \gamma}\right)_s$$

$$\implies (IV) \quad \begin{cases} dT = \frac{T}{c_\gamma} ds + \frac{1}{\alpha_s} d\gamma \\ dp = -\frac{1}{\alpha_s} ds - \frac{K_s}{\rho} d\gamma \end{cases}$$

Совместно с соотношениями, связывающими термодинамические потенциалы, уравнения Максвелла позволяют показать, что из всего множества физических коэффициентов, входящих в УРС, действительно независимыми являются только три: два коэффициента, описывающие прямые физические эффекты (теплоемкость и сжимаемость) и один, описывающий взаимодействие физических полей.

### Соотношения между коэффициентами

$$K = \frac{1}{\beta} : \quad K_T = \frac{1}{\beta_T}, \quad K_S = \frac{1}{\beta_S} \quad \text{Модуль всестороннего сжатия} = \frac{1}{\text{сжимаемость}}$$

$$\xi = K_T \alpha_T \quad \text{Изохорный коэффициент термического увеличения давления}$$

#### Соотношение между теплоемкостями:

Должны были получать на практике:

$$c_p = c_\gamma + T \left( \frac{\partial s}{\partial \gamma} \right)_T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \quad \rightarrow \quad c_p = c_\gamma + T \gamma \xi \alpha_p \quad (7)$$

Пояснения:

$$y = y(u), \quad u = u(x_1, x_2, x_3, \dots) \quad \rightarrow \quad y = y(x_1, x_2, x_3, \dots)$$

Дифференцирование сложной функции

$$\left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \right)_{x_j, j \neq i} = \left( \frac{\partial y}{\partial u} \right)_{x_j, j \neq i} \left( \frac{\partial u}{\partial x_i} \right)_{x_j, j \neq i}$$

$$c_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial \gamma} \right)_p \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \quad (8)$$

Аналогично (8) имеем:  $c_\gamma = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_\gamma = T \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_\gamma \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\gamma \quad (11)$

Вспользуемся соотношением Максвелла для  $u$ :  $\left( \frac{\partial p}{\partial s} \right)_\gamma = - \left( \frac{\partial T}{\partial \gamma} \right)_s = - \frac{1}{\alpha_s}$

$$\rightarrow \quad c_\gamma = -T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_s \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\gamma \quad (12)$$

Разделим (8)  $c_p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p$  на (12):

$$\frac{c_p}{c_\gamma} = - \frac{\left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \left( \frac{\partial T}{\partial \gamma} \right)_s \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_\gamma}{\left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_s \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\gamma} \quad (13)$$

Собираем отдельно слагаемые, подчеркнутые одинаковым образом

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \left( \frac{\partial T}{\partial \gamma} \right)_s = \left( \frac{\partial p}{\partial \gamma} \right)_s$$

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_\gamma = - \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial s} \right)_T = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial s} \right)_T \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial p} \right)_T \quad (14)$$

(Использованы уравнения Максвелла для  $g$   $u$   $f$ :  $\left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p$ ;  $\left( \frac{\partial s}{\partial \gamma} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\gamma$ )

Это соотношение позволяет установить из эмпирических соотношений закон Грюнайзена, известный из физики твердого тела для металлов

$$\alpha_p = \theta c_p \quad (9)$$

Из соотношения Максвелла для  $h$   $\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left( \frac{\partial \gamma}{\partial s} \right)_p = \mu_s$  и по определению  $\left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p = \gamma \alpha_p$   $\rightarrow$

$$c_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p = \gamma T \alpha_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_s = \frac{\gamma T \alpha_p}{\mu_s}$$

или

$$\alpha_p = \frac{1}{T \gamma} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s c_p = \frac{\mu_s c_p}{\gamma T} \quad (10)$$

$\theta$

Это соотношение говорит, что у тех веществ, для которых справедлив закон Грюнайзена (9), величина

$$\frac{1}{T \gamma} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \equiv \frac{\mu_s}{T \gamma} \equiv const$$

$$\rightarrow \quad \frac{c_p}{c_\gamma} = \left( \frac{\partial p}{\partial \gamma} \right)_s \left( \frac{\partial \gamma}{\partial p} \right)_T$$

Вспоминаем определение объемных модулей:

$$K_T^{-1} = \left( \frac{dp}{dp} \right)_T \frac{1}{\rho}, \quad K_S^{-1} = \left( \frac{dp}{dp} \right)_s \frac{1}{\rho}, \quad \rho = \gamma^{-1} \quad \rightarrow$$

$$\rightarrow \quad \frac{c_p}{c_\gamma} = \frac{K_S}{K_T} \quad (15) \quad \frac{c_p}{c_\gamma} = \frac{\beta_T}{\beta_S} \quad (16)$$

### Условия равновесия системы во внешнем неоднородном поле

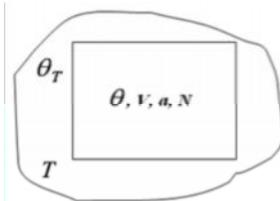
Фактически, здесь показывается, что все макроскопические теории теперь будут справедливы для локальных величин

Во внешнем неоднородном поле система уже не является пространственно однородной, поэтому, например, давление не может служить единым параметром, характеризующим все участки системы.

Выбираем такой вариант рассмотрения, чтобы параметры равновесного состояния системы не зависели бы от деталей пространственной неоднородности. Этому условию удовлетворяет вариант  $\beta$  задания ТС - система, заключенная в замкнутом сосуде, помещенная в термостат. Т.е., полагаем, что зафиксированы параметры

$$\theta, V, N$$

Поле с потенциалом  $\Phi$  является статическим или медленно меняющимся по сравнению со временем установления в системе термодинамического равновесия и не имеющим особенностей, не допускающих существование локальных термодинамических характеристик в макроскопически бесконечно малых областях



$\beta$  Система в термостате

$$dr = dx dy dz$$

Свободную энергию и число частиц для всей системы определим в соответствии с принципом аддитивности, т.е. интегрированием. Тогда **условие равновесия и устойчивости всей системы** сформулируем в виде вариационной задачи (минимум свободной энергии) с неподвижными границами (область  $V$  - фиксирована) и дополнительным условием, обеспечивающим фиксацию частиц:

$$\begin{cases} F = \int_{(V)} [f(\theta, v(\mathbf{r})) + \Phi(\mathbf{r})] \frac{1}{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} = \min; \\ N = \int_{(V)} \frac{1}{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r}, \end{cases} \quad (6)$$

Распределение плотности числа частиц является варьируемой функцией. Распределение числа частиц выбирается из условия минимума свободной энергии наилучшим образом.

Введем множитель  $\mu_0$ , не зависящий от  $\mathbf{r}$ , и в соответствии с общими правилами вариационного исчисления **сформулируем вариационную задачу на безусловный экстремум:**

$$\tilde{F} = F - \mu_0 \left( \int_{(V)} \frac{1}{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} - N \right) = \min \quad (7)$$

**К варьируемой функции  $v(\mathbf{r})$  добавится еще и вариационный параметр  $\mu_0$**

### Термодинамические характеристики дифференциально малого фрагмента исходной среды:

1. Плотность числа частиц  $n(\mathbf{r}) = 1/v(\mathbf{r})$  (1)
2. Число частиц в малом объеме  $d_{\mathbf{r}}N = n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \frac{1}{v(\mathbf{r})}d\mathbf{r}$  (2)
3. Энтропия этого фрагмента  $d_{\mathbf{r}}S = s(\theta, v(\mathbf{r}))d_{\mathbf{r}}N = s(\theta, v(\mathbf{r}))\frac{1}{v(\mathbf{r})}d\mathbf{r}$  (3)

$s(\theta, v(\mathbf{r}))$  - удельная энтропия

4. Потенциальная энергия частиц, находящихся в этом объеме

$$d_{\mathbf{r}}U = u(\theta, v(\mathbf{r}))d_{\mathbf{r}}N + d_{\mathbf{r}}U_P = [u(\theta, v(\mathbf{r})) + \Phi(\mathbf{r})] \frac{1}{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (4)$$

$u(\theta, v(\mathbf{r}))$  - удельная энергия (включающая универсальное для всех  $\mathbf{r}$  начало ее отсчета  $u_0$ )

5. Свободная энергия выделенного фрагмента

$$\begin{aligned} d_{\mathbf{r}}F &= d_{\mathbf{r}}U - \theta d_{\mathbf{r}}S = [u(\theta, v(\mathbf{r})) - \theta s(\theta, v(\mathbf{r})) + \Phi(\mathbf{r})] \frac{1}{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} = \\ &= [f(\theta, v(\mathbf{r})) + \Phi(\mathbf{r})] \frac{1}{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (5)$$

$$\theta, V, N = const$$

Находим первую вариацию этого функционала по  $v$ , зафиксировав значения  $\theta, V, N$

$$\begin{aligned} (\delta \tilde{F})_{\theta, V, N} &= \int_{(V)} d\mathbf{r} \left[ \frac{\partial f(\theta, v(\mathbf{r}))}{\partial v(\mathbf{r})} \frac{1}{v(\mathbf{r})} \delta v(\mathbf{r}) - \frac{1}{v^2(\mathbf{r})} [f(\theta, v(\mathbf{r})) + \Phi(\mathbf{r})] \delta v(\mathbf{r}) + \mu_0 \frac{1}{v^2(\mathbf{r})} \delta v(\mathbf{r}) \right] = \\ &= \int_{(V)} d\mathbf{r} \left( -\frac{1}{v^2(\mathbf{r})} \right) \delta v(\mathbf{r}) \left\{ \underbrace{f(\theta, v(\mathbf{r})) - v(\mathbf{r}) \frac{\partial f(\theta, v(\mathbf{r}))}{\partial v(\mathbf{r})}}_{= p(\theta, v(\mathbf{r}))} + \Phi(\mathbf{r}) - \mu_0 \right\}. \\ &\quad - \frac{\partial f(\theta, v(\mathbf{r}))}{\partial v(\mathbf{r})} = p(\theta, v(\mathbf{r})) - \end{aligned}$$

давление газа в окрестности точки  $\mathbf{r}$ , т.е. локальное значение давления в системе

$$\underline{f(\theta, v(\mathbf{r})) + v(\mathbf{r})p(\theta, v(\mathbf{r})) = \mu(\theta, v(\mathbf{r})) -}$$

локальный химический потенциал.

Приравнявая нулю вариационную производную функционала  $\tilde{F}$  по удельному объему в точке  $\mathbf{r}$ , получим

$$\mu(\theta, v(\mathbf{r})) + \Phi(\mathbf{r}) = \mu_0 = const \quad (8)$$

Это и есть искомое условие равновесия системы типа газа во внешнем неоднородном поле.

Разрешая уравнение относительно плотности числа частиц, можно в принципе, получить обобщенное **барометрическое распределение** для плотности числа частиц

$$n = n(\theta, \mathbf{r}; \mu_0)$$

Множитель  $\mu_0$  определяем из оставшегося условия

$$\left( \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \mu_0} \right)_{\theta, V, N} = 0$$

Естественно, получим условие нормировки  $N = \int_{(V)} \frac{1}{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} = \int_{(V)} n(\theta, \mathbf{r}; \mu_0) d\mathbf{r}$

Далее следует подставить в последнюю формулу барометрическое решение для плотности числа частиц, взять интеграл и решить получившееся уравнение относительно множителя

$$\mu_0 = \mu_0(\theta, N/V)$$

Таким образом, мы исключим этот множитель из окончательного решения

$$n = n\left(\theta, \mathbf{r}; \mu_0\left(\theta, \frac{V}{N}\right)\right) = n\left(\theta, \frac{V}{N}, \mathbf{r}\right) \quad (9)$$

**Определим условие устойчивости рассматриваемой системы.** Для этого рассчитаем вторую вариацию при условии равенства нулю первой вариации. Имеем

$$\delta^2 \tilde{F} \Big|_{(\delta \tilde{F})_{\theta, V, N} = 0} = \int_{(V)} d\mathbf{r} \left[ \{ \dots \} \delta \left( -\frac{\delta v}{v^2} \right) - \frac{\delta v}{v^2} \left( \frac{\partial f}{\partial v} - \frac{\partial f}{\partial v} - v \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right) \delta v \right] \Big|_{\{ \dots \} = 0} =$$

$$= \int_{(V)} d\mathbf{r} \frac{(\delta v(\mathbf{r}))^2}{v(\mathbf{r})} \frac{\partial^2 f(\theta, v(\mathbf{r}))}{\partial v(\mathbf{r})^2} > 0$$

Условие устойчивости системы по отношению к вариациям плотности числа частиц

$$-\frac{\partial^2 f(\theta, v(\mathbf{r}))}{\partial v(\mathbf{r})^2} = \frac{\partial p(\theta, v(\mathbf{r}))}{\partial v(\mathbf{r})} < 0$$

**Это условие теперь должно выполняться в окрестности любой точки  $\mathbf{r}$  внутри системы.**

Итак, **чтобы исследовать** на термодинамическом уровне **систему, пространственная неоднородность которой связана с наличием внешнего статического или квазистатического поля**, необходимо

а) задать уравнения состояния пространственно однородной системы

$$p = p(\theta, v); \quad c_{VN} = c_{VN}(\theta, v),$$

с помощью которых рассчитать удельные величины внутренней энергии, энтропии, свободной энергии и химический потенциал (т.е. решить стандартную задачу о пространственно однородной системе);

б) задать внешнее поле и разрешить уравнение (8) относительно удельного объема  $v$ , что даст нормированное обобщенное барометрическое распределение для плотности (9). Подставляя это решение в выражения для удельных величин и исходные УРС, найдем локальные значения всех величин пространственно неоднородной системы.

в) **макроскопические характеристики системы или ее частей** можно найти с помощью формул для числа частиц, энтропии, внутренней энергии, свободной энергии и т.д. Например, для некоторой подобласти системы, занимающей объем  $V_1$

$$U_1 = \int_{(V_1)} u\left(\theta, v\left(\mathbf{r}, \theta, \frac{V}{N}\right)\right) \frac{d\mathbf{r}}{v\left(\mathbf{r}, \theta, \frac{V}{N}\right)} = U_1\left(\theta, \frac{V}{N}, V_1\right) \quad (10)$$

**В качестве примера** опять рассмотрим идеальный газ:

Уравнения состояния известны:  $pv = \theta, \quad c_V = const$

Решение систем уравнений для внутренней энергии и удельной энтропии нам тоже известны и дают:

$$u(\theta, v) = c_V \theta + u_0, \quad s(\theta, v) = \ln v + c_V \ln \theta + s_0,$$

$$\mu(\theta, v) = u(\theta, v) - \theta s(\theta, v) + pv = -\theta \ln v + \varphi(\theta)$$

В качестве внешнего поля тоже возьмем самый простой случай – однородное поле, направленное вдоль оси цилиндра

$$U(\mathbf{r}) = U(z) = mgz$$

$$n = 1/v$$

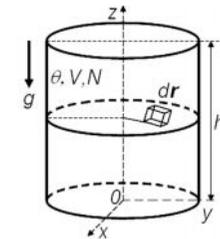
Условие равновесия системы в этом поле:

$$\mu(\theta, v(z)) + U(z) = \theta \ln n(z) + \varphi(\theta) + mgz = \mu_0 = const$$

Отсюда следует известное барометрическое распределение, впервые написанное Пьером Лапласом (PLaplace, 1821)

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{\theta}\right) \implies n_0 = \frac{N}{V} \frac{mgh/\theta}{1 - \exp(-mgh/\theta)}$$

Плотность числа частиц на дне цилиндра Из условия нормировки



$$\mu(\theta, v(z)) + U(z) = \theta \ln n(z) + \varphi(\theta) + mgz = \mu_0 = \text{const}$$

$$\theta \ln n(z) = \mu_0 - \varphi(\theta) - mgz$$

$$\ln n(z) = \frac{\mu_0 - \varphi(\theta) - mgz}{\theta}$$

$$n(z) = \exp\left[\frac{\mu_0 - \varphi(\theta) - mgz}{\theta}\right] = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{\theta}\right)$$

Постоянная  $n_0$  вбирает в себя все постоянные и оставшиеся функции  $\theta$  и имеет смысл плотности числа частиц на дне цилиндра

Найти ее можно из условия нормировки:

$$\int_{(V)} n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{\theta}\right) dx dy dz = N \quad \Longrightarrow$$

$$n_0 = \frac{N}{V} \frac{mgh/\theta}{1 - \exp(-mgh/\theta)}$$

Вывод:

Расчет пространственно-неоднородного распределения плотности числа частиц (а также и других термодинамических характеристик) в термодинамической системе, помещенной во внешнее потенциальное квазистатическое поле, можно произвести методами одной лишь макроскопической термодинамики. Поэтому во многих термодинамических исследованиях и особенно в микроскопической теории, наполненной своими трудностями (гораздо более существенными, чем учет внешнего потенциального поля, для получения равновесных характеристик удобно рассматривать пространственно-однородные системы.

Более того, внешнее поле не всегда приводит к появлению пространственной неоднородности в распределении плотности частиц.