Вестник ТвГУ. Серия "Физика". 2010. Выпуск 9. С. 75-77

УДК 532.6

РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

В. Л. Скопич

Тверской государственный университет
кафедра теоретической физики

Корректно сформулирована и решена задача по определению условий равновесия термодинамической системы во внешнем поле.
Ключевые слова: *условия равновесия, термодинамическая система*

В работе [1] ставится задача о нахождении равновесия системы во внешнем поле. При этом дается неправильное решение, хотя ответ получается верным. Учитывая популярность этой книги и ее основополагающее значение в изучении термодинамики для студентов, автор этой статьи не может обойти вниманием данную задачу.

Как известно [2], условием равновесия является минимум той термодинамической функции, которая является характеристической при заданных внешних параметрах, определяющих внешние условия. В учебнике в качестве такой функции берется термодинамический потенциал Гиббса G, т.е. подразумевается, что система находится при заданных внешних давлении P и температуре T, хотя именно это самое равновесное давление определяется в процессе решения как функция точки $P = P(x, y, z)$. То есть, в постановке задачи и в ее решении содержится противоречие.

Под системой, находящейся во внешнем поле $\varphi = \varphi(x, y, z)$, следует понимать заданное количество частиц N, находящихся в заданном объеме V при заданной температуре T. Требуется найти, по сути, равновесное распределение по объему плотности частиц $n(x, y, z) = \dfrac{dN}{dV}$ или давления $P(x, y, z)$, поскольку термическое уравнение состояния системы $P = P(n,T)$ считается известным. Конкретизировав таким образом систему, мы можем теперь непосредственно приступить к решению.

По определению термодинамического равновесия, температура во всех частях системы будет одной и той же. Найдем второе условие равновесия для системы, находящейся в поле, в котором потенциальная энергия, приходящаяся на одну частицу, равна φ. В нашем случае условием равновесия является минимум энергии Гельмгольца F, поскольку именно она является характеристической функцией при заданных параметрах T, V, N.

Различные части системы находятся в различных условиях при наличии поля. Изменение энергии малой части системы в отсутствие поля определятся величиной $dU = TdS - PdV + \mu dN$. Последнее слагаемое обусловлено тем, что каждая малая часть является открытой системой. При наличии же поля $dU = TdS - PdV + \mu dN + \varphi dN$, откуда

$$dF = -SdT - PdV + (\mu + \varphi)\,dN$$

Поскольку $dT = 0$, а $dN = n\,dV$, то для малой части имеем $dF = [-P + (\mu + \varphi)\,n]\,dV$, а для всей системы, соответственно

$$F = \int_V \left[-P + (\mu + \varphi)\,n\right] dV$$

Здесь F является функционалом, зависящим от плотности $n(x, y, z)$. Действительно. $P = P(n, T)$, $\mu = \mu(P, T)$, $\varphi = \varphi(x, y, z)$. При этом, по условию $\int_V n\,dV = N = const$.

Таким образом, нам нужно найти минимум функционала $F = F_{\min}$ при дополнительном условии. В соответствии с методом неопределенных множителей Лагранжа, поиск условного минимума сводится к поиску безусловного минимума для функционала $\tilde{F} = F + \lambda \int n\,dV$, где λ – неопределенный множитель Лагранжа.

Варьируя функционал $\tilde{F}$ по относительному распределению (плотности) частиц n и приравнивая вариацию к нулю, получим

$$\delta\tilde{F} = \int_V \left[-\frac{\partial p}{\partial n}\delta n + \frac{\partial \mu}{\partial P}\frac{\partial P}{\partial n} n\,\delta n + (\mu + \varphi + \lambda)\,\delta n\right] dV = \int_V (\mu + \varphi + \lambda)\,\delta n\,dV = 0$$

Здесь мы воспользовались очевидными соотношениями $\frac{\partial \mu}{\partial P} = v$, $vn = 1$, где v – объем, приходящийся на одну частицу. В силу произвольности вариации δn скобка под интегралом обращается в нуль:

$$\mu(P, T) + \varphi(x, y, z) + \lambda = 0$$

Здесь постоянная λ задается внешними условиями $\lambda = \lambda(T, V, N)$.

Таким образом, вторым условием является постоянство обобщенного химического потенциала $\varphi + \mu$ вдоль всей системы.

Отсюда находится равновесное относительное распределение частиц в системе $n = n(x, y, z)$.

Список литературы

1. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1973.
2. Щербаков Л. М. Термодинамика с основами теплофизики. Калинин, 1983.

EQUILIBRIUM OF THERMODYNAMIC SYSTEM IN EXTERNAL FIELD

V. L. Skopich

Tver State University
Chair of Theoretical Physics

Correct formulation and solution of the problem of finding the conditions of thermodynamic equilibrium in an external field is given.
Keywords: *equilibrium condition, thermodynamic system*

Об авторах:

СКОПИЧ Виктор Леонидович – кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры теоретической физики ТвГУ, *e-mail:* Victor.Skopich@tversu.ru.