

# Молекулярная физика

---

## Лекция 6



# План лекции

- Второе начало термодинамики
- Две теоремы Карно
- Неравенство Клаузиуса
- Понятие энтропии
- Статистическая трактовка энтропии
- Формула Больцмана
- Понятие о самоорганизации
- Третье начало термодинамики
- Термодинамические потенциалы

# Начала термодинамики

## **Общее («минус первое»):**

Каково бы ни было начальное состояние системы, в конце концов в ней установится термодинамическое равновесие.

## **Нулевое:**

При термодинамическом равновесии все части системы будут иметь одинаковую температуру.

## **Первое:**

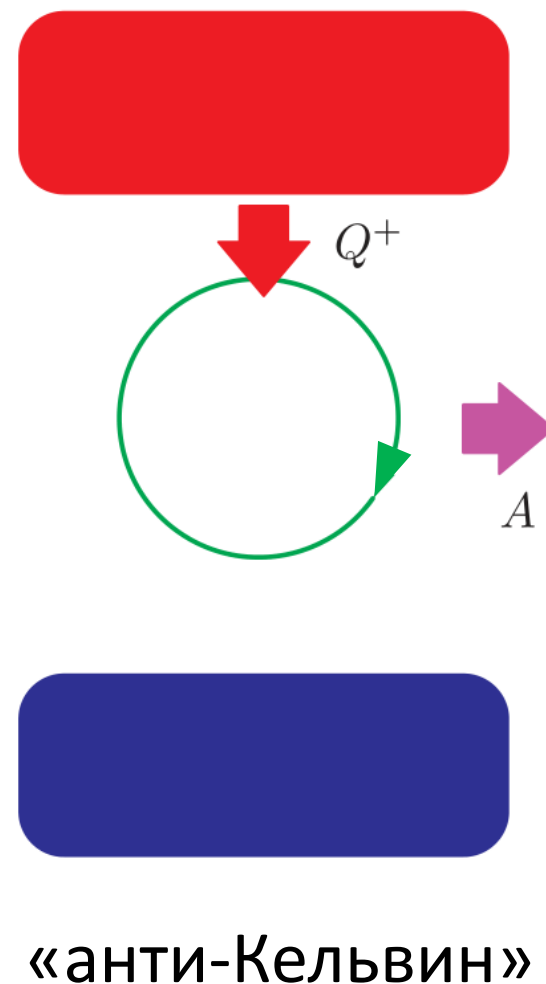
$$\delta Q = dU + \delta A$$

# Второе начало термодинамики

**Формулировка Кельвина:** Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого является производство работы при обмене теплом рабочего тела с одним тепловым резервуаром.

То есть невозможно построить такую тепловую машину, что

$$A = Q_+ \quad Q_- = 0 \quad \eta = 1$$



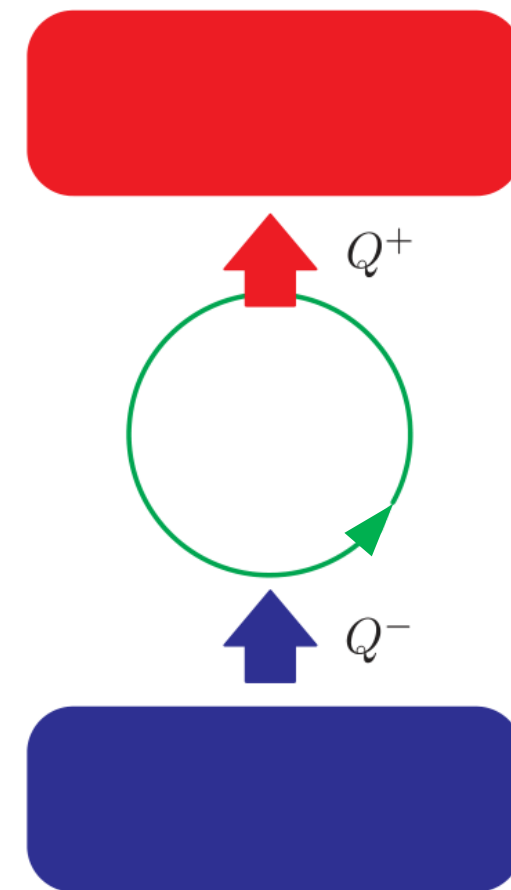
# Второе начало термодинамики

**Формулировка Клаузиуса:** Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более тепловому.

**Второй вариант:** Переход теплоты от более холодного тела к более тепловому не может иметь места без компенсации.

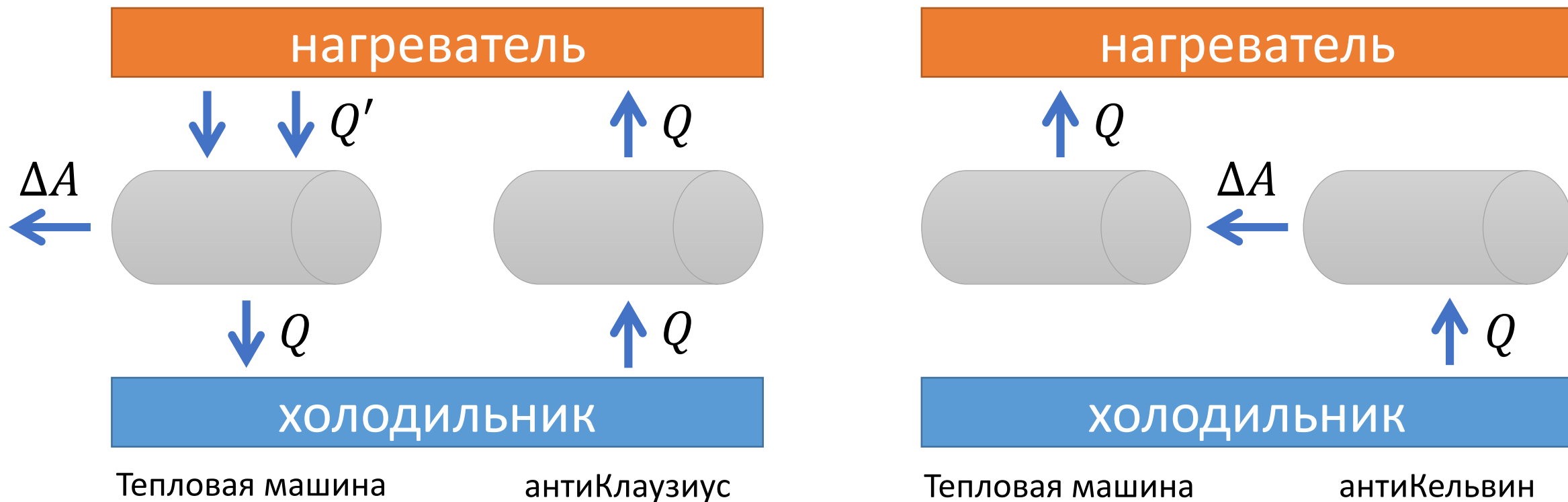
То есть невозможно построить такой тепловой насос, что

$$Q_+ = |Q_-| \quad A = 0$$



«анти-Клаузиус»

# Эквивалентность формулировок

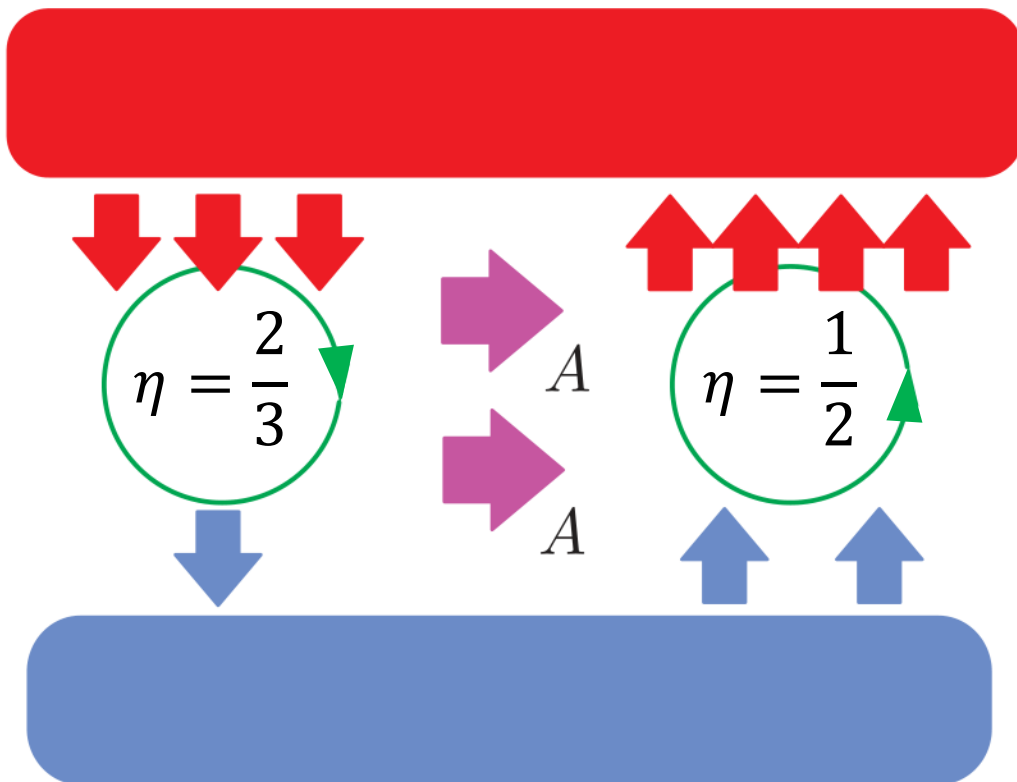


Если неправ Кельвин, то неправ и Клаузиус;

если неправ Клаузиус, то неправ и Кельвин.

# Первая теорема Карно

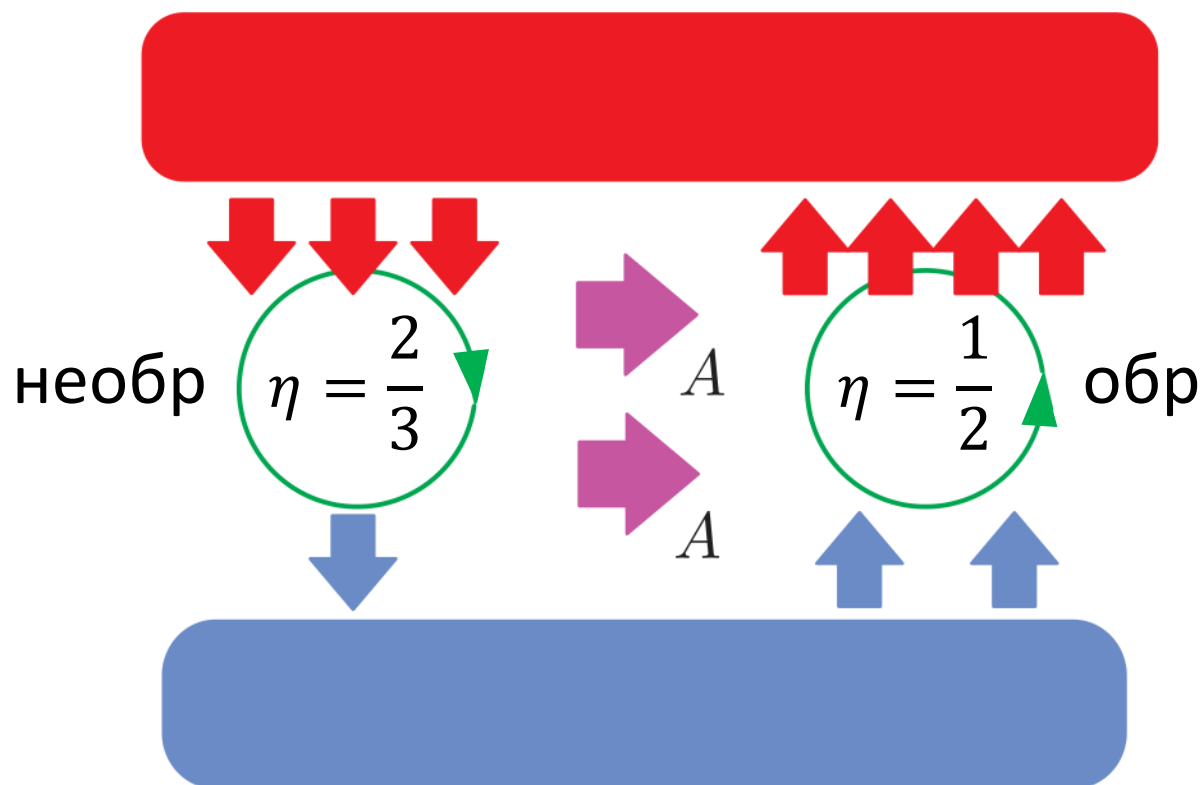
КПД любой обратимой машины Карно определяется только температурами нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$ .



Позволяет ввести абсолютную термодинамическую шкалу температур

# Вторая теорема Карно

КПД необратимой машины Карно меньше КПД обратимой машины Карно при одних и тех же температурах нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$ .



$$1 + \frac{Q_-}{Q_+} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Неравенство Клаузиуса



# Термодинамическое определение энтропии

Развивая термодинамический подход, Клаузиус в 1865 г. предложил новое физическое понятие — энтропия.

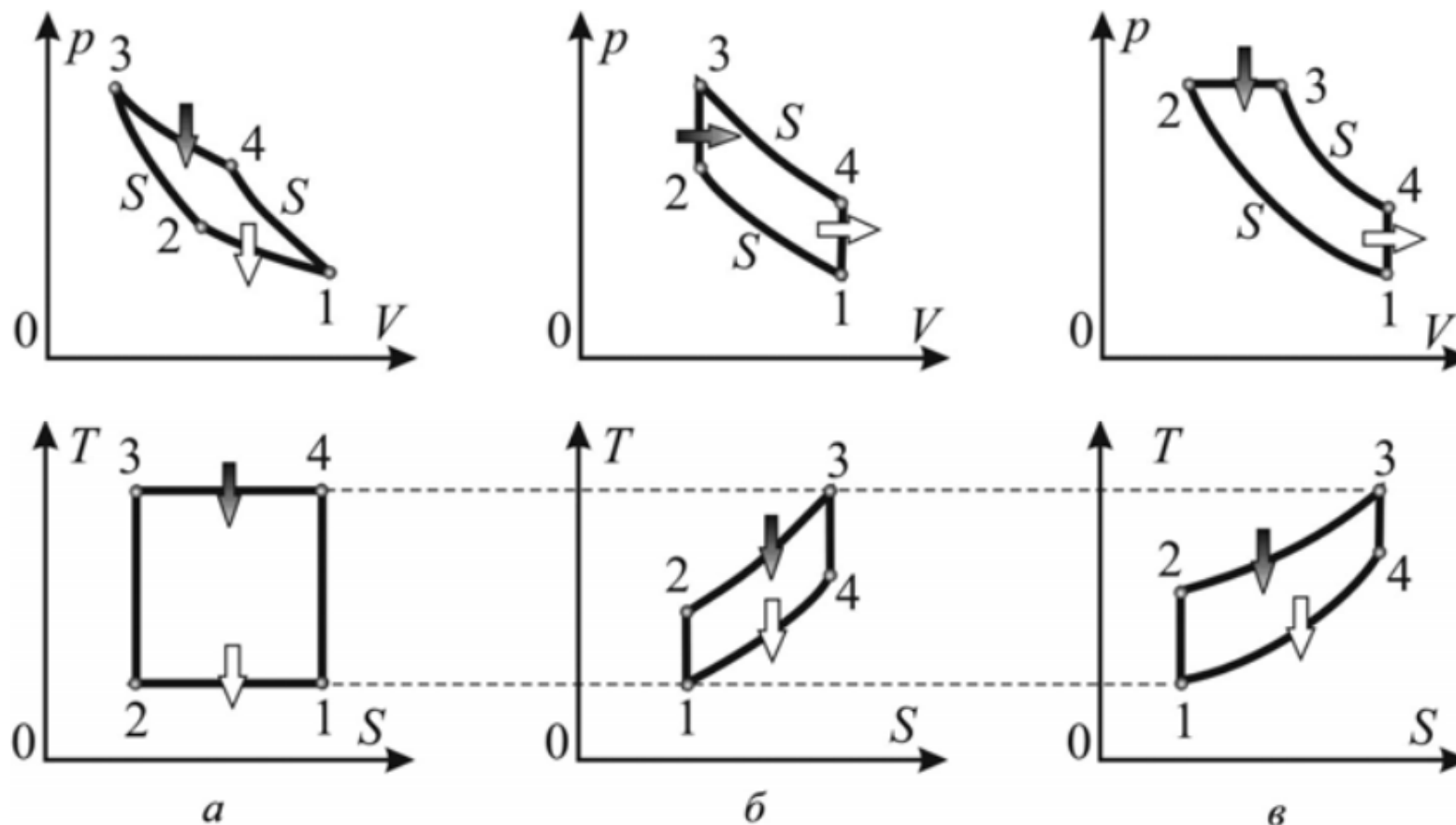
$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Для обратимого процесса изменение энтропии  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$

Основное термодинамическое тождество  
для обратимых процессов

$$TdS = dU + pdV$$

# Графическое сравнение циклов



Графическое сравнение цикла Карно (а) с циклами Отто (б) и Дизеля (в), заданными на  $p$ - $V$  и  $T$ - $S$  диаграммах.

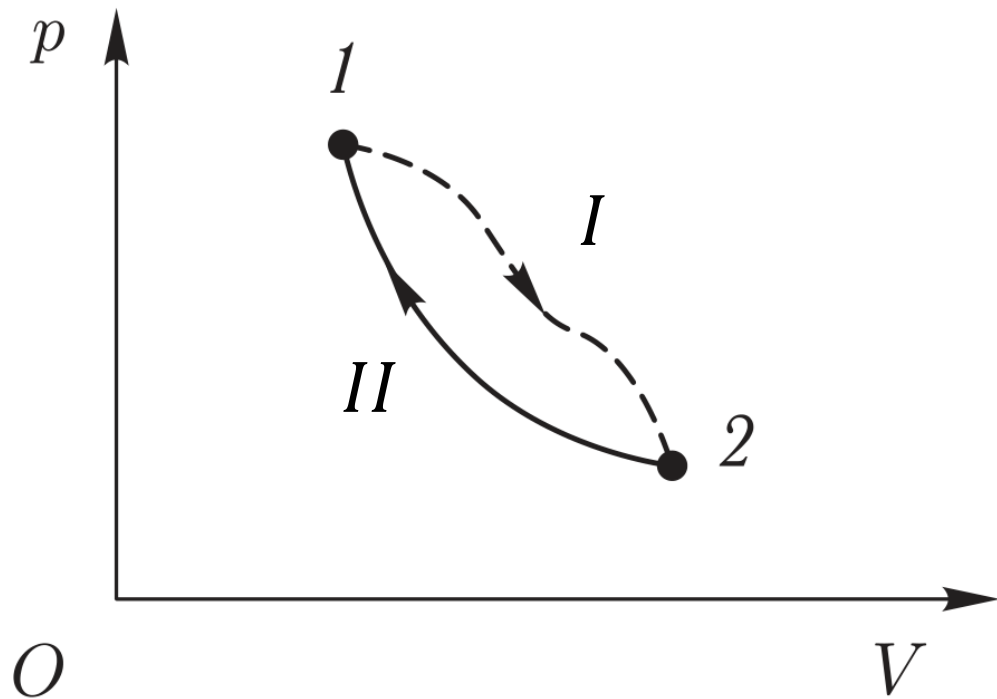
# Теоремы Карно

**Первая теорема Карно:** КПД любой обратимой машины Карно определяется только температурами нагревателя и холодильника (т.е. не зависит от рода рабочего вещества и конструктивных деталей осуществления цикла).

**Вторая теорема Карно :** КПД необратимой машины Карно не может быть больше КПД обратимой машины Карно, если в обеих машинах используются одни и те же нагреватель и холодильник.

~~**Третья теорема Карно**~~ : обратимый цикл Карно имеет наибольший КПД по сравнению с любыми циклами в которых наибольшая и наименьшая температуры равны соответственно температурам нагревателя и холодильника в цикле Карно.

# Закон возрастания энтропии



В адиабатически изолированной системе энтропия не убывает

$$\Delta S \geq 0$$

# Энтропия и вероятность

В адиабатически изолированной системе энтропия растет до некоторого предела: система приходит в равновесие.

Равновесное состояние наиболее вероятно: реализуется наибольшим числом микросостояний.

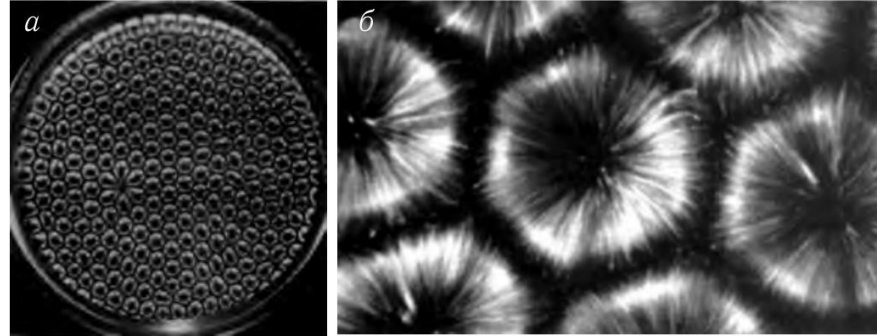
Следовательно  $S = f(P)$ .

Формула Больцмана

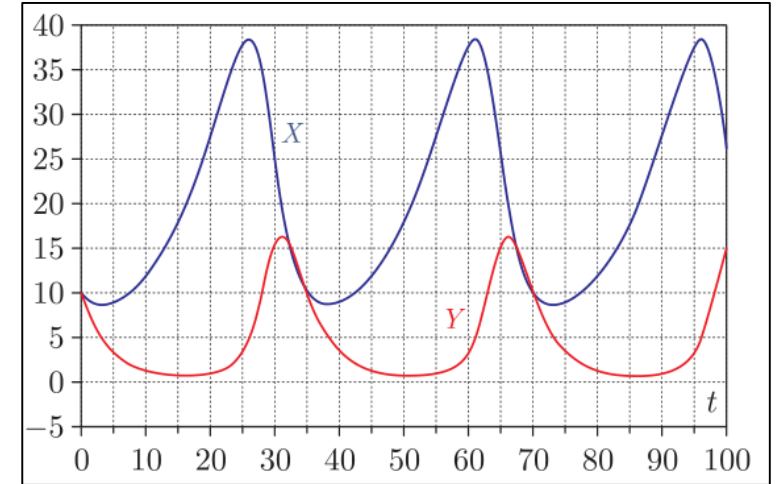
$$S = k \ln \Gamma$$

# Понятие о самоорганизации

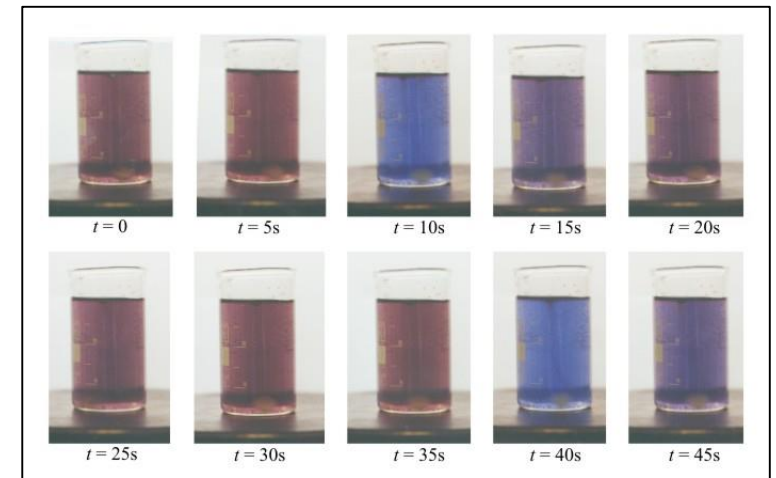
- Ячейки Бенара



- Модель «хищник-жертва»

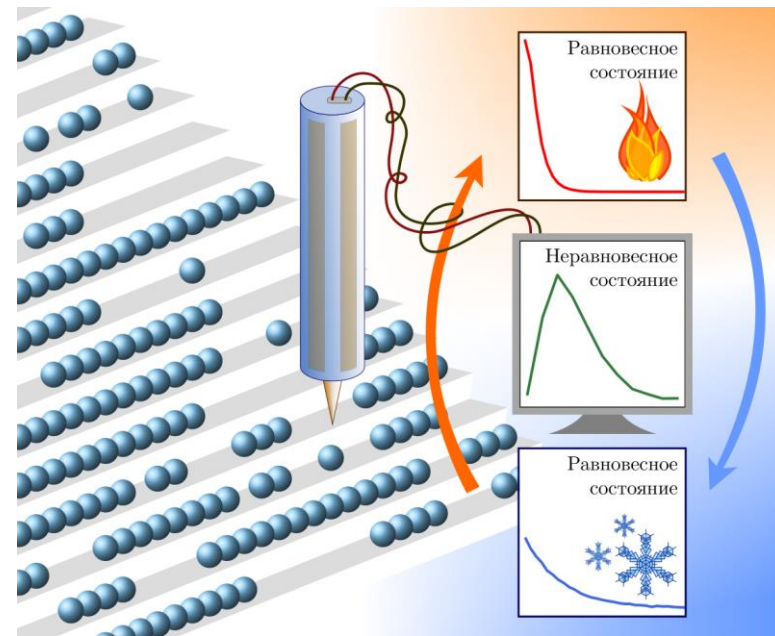
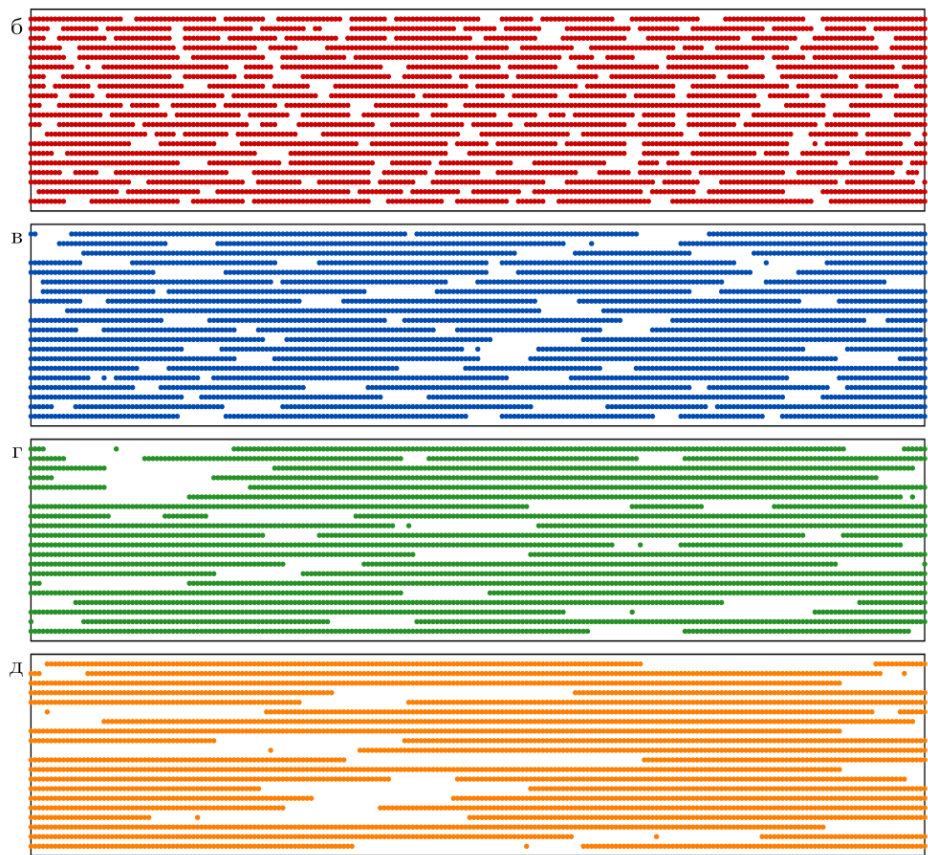
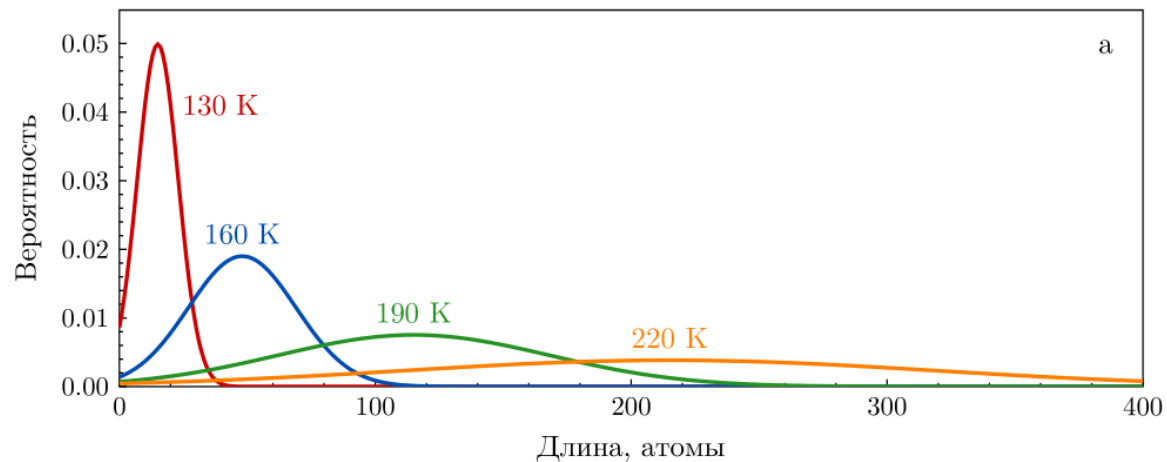


- Реакция Белоусова-Жаботинского



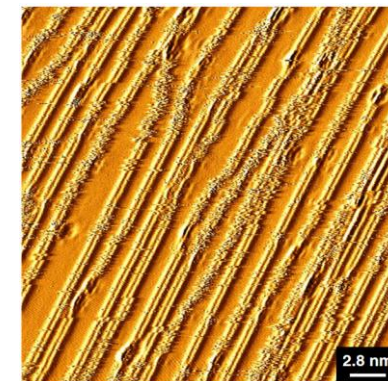
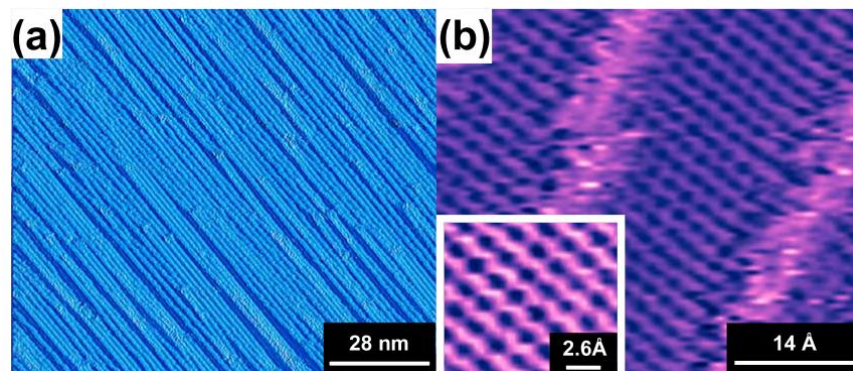
- Наноцепочки на поверхности металлов





А. Г. Сыромятников, С. В. Колесников, А. М. Салецкий, А. Л. Клавсюк. Формирование и свойства металлических атомных цепочек и проводов. *Успехи физических наук* **191** (7), 705–737 (2021).

<https://ufn.ru/ru/articles/2021/7/b/>



# Третье начало термодинамики

**Тепловая теорема Нернста:** Изменение энтропии при любых обратимых изотермических процессах, совершаемых между двумя равновесными состояниями при температурах, приближающихся к абсолютному нулю, стремится к нулю.

$$S - S_0 = \lim_{T_0 \rightarrow 0} \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T}$$

Обычно определяется  $S_0 = S(T = 0) = 0$ .



# Следствия третьего начала термодинамики

1.  $c_p, c_V \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$

2. Коэффициент теплового расширения

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0$$

3. Термический коэффициент сжатия

$$\alpha_V = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0$$

4. Абсолютный нуль недостижим

# Термодинамические потенциалы

- Термическое  $f(P, V, T) = 0$  и калорическое  $U(V, T) = 0$  уравнения состояния вместе с термодинамическим тождеством позволяют оперировать переменными  $p, V, T, U, S$  из которых только две независимые. Функции любых двух независимых переменных называются **термодинамическими функциями**. Таких функций можно придумать бесчисленное множество, однако для практических целей достаточно использовать их небольшое количество.
- Прежде всего, термодинамическими функциями являются  $p, V, T, U, S$ . Кроме них используются еще три функции, имеющие размерность энергии, получившие вместе с внутренней энергией название **«термодинамические потенциалы»**.

# Внутренняя энергия

Термодинамическим потенциалом является **внутренняя энергия  $U$** . Ее приращение получается из основного термодинамического тождества

$$dU = TdS - pdV$$

При адиабатическом процессе изменение внутренней энергии с обратным знаком равно совершенной работе.

# Энтальпия

Термодинамическим потенциалом является **энтальпия**  $H$

$$H = U + pV$$
$$dH = TdS + Vdp$$

В изобарном процессе прирост энтальпии равен количеству теплоты, полученному системой.

# Свободная энергия Гельмгольца

Термодинамическим потенциалом является **свободная энергия  $F$**

$$F = U - TS$$

$$dF = SdT - pdV$$

При изотермическом процессе изменение свободной энергии с обратным знаком равно совершенной работе.

# Потенциал Гиббса

Термодинамическим потенциалом является **энергия Гиббса  $G$**

$$G = U - TS + pV$$
$$dG = -SdT + Vdp$$

Энергия Гиббса показывает, какая часть от полной внутренней энергии системы может быть использована для химических превращений или получена в их результате в заданных условиях и позволяет установить принципиальную возможность протекания химической реакции в заданных условиях.

# Свойства термодинамических потенциалов

Канонические уравнения состояния Гиббса

$$U = U(S, V), \quad H = H(S, p), \quad F = F(T, V), \quad G = G(T, p)$$

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

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

# Соотношения Максвелла

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

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

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

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



# Химический потенциал

Если число частиц в системе изменяется, то приращение внутренней энергии будет равно

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

Величина  $\mu^*$  называется **химическим потенциалом** и численно равна увеличению энергии системы при добавлении в нее одной частицы. Нетрудно видеть, что добавка  $\mu^* dN$  войдет в формулы для приращения всех термодинамических потенциалов.

Соответственно

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

# Критерии устойчивости термодинамических систем

Любой термодинамический потенциал в необратимых самопроизвольных процессах, протекающих при постоянстве естественных переменных, уменьшается и достигает минимума при равновесии.

Потенциал	Переменные	Устойчивым является состояние
$U$	$S = \text{const}, V = \text{const}$	$dU \leq 0$
$H$	$S = \text{const}, p = \text{const}$	$dH \leq 0$
$F$	$T = \text{const}, V = \text{const}$	$dF \leq 0$
$G$	$T = \text{const}, p = \text{const}$	$dG \leq 0$

# Ячейки Бенара

