

Термодинамика

- Второе начало термодинамики
- Энтропия
- Теоремы Карно
- Неравенство Клаузиуса
- Термодинамические функции
- Химический потенциал
- Критерии устойчивости термодинамических систем

Первое начало термодинамики

- **Нулевое начало термодинамики.** При термодинамическом равновесии все части системы будут иметь одинаковую температуру.
- **Первое начало термодинамики** (невозможность существования вечного двигателя первого рода, который совершал бы работу, не черпая энергию из какого-либо источника)

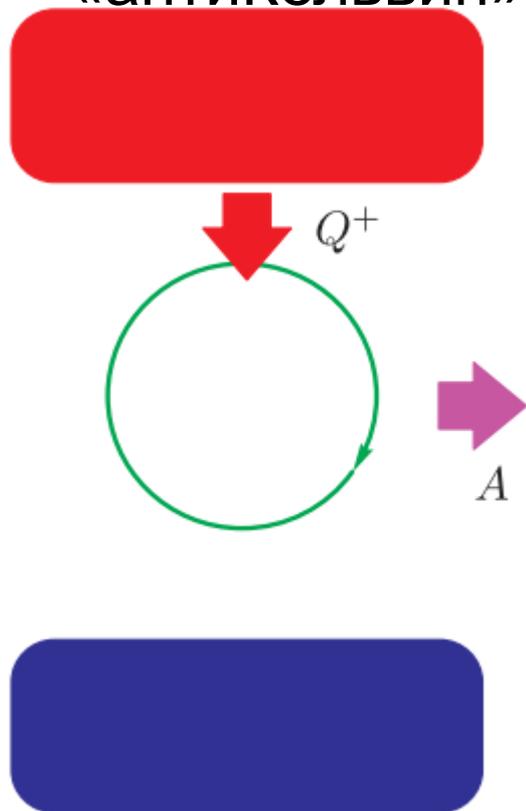
Первое начало термодинамики требует, чтобы при всех процессах соблюдался энергетический баланс, при этом оно не дает ответа на вопрос, **в каком направлении будут происходить процессы.** В частности, при тепловом контакте двух тел с различной температурой первое начало не запрещает, чтобы теплота переходила от холодного к горячему телу.

Второе начало термодинамики

- **Второе начало термодинамики (Формулировка Кельвина)**
 - невозможно создание циклического устройства (вечного двигателя второго рода), способного всю получаемую от нагревателя тепловую энергию преобразовать в работу.
- **Второе начало термодинамики (Формулировка Клаузиуса)**
 - невозможен циклический процесс, единственным результатом которого была бы передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.
- **Эквивалентность обеих формулировок**

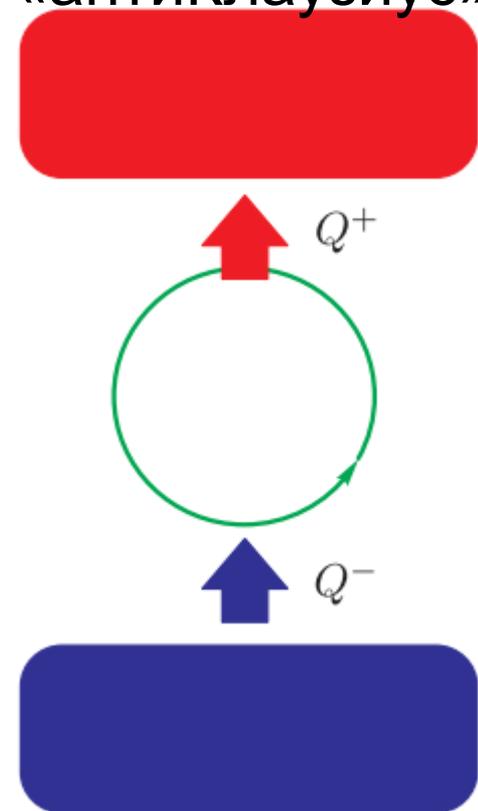
Второе начало термодинамики

вечный двигатель второго рода
«антиКельвин»



невозможно построить тепловую машину, у которой ($A=Q^+$, $Q^-=0$, $\eta=1$)

тепловой насос
«антиКлаузиус»



невозможно построить тепловой насос, у которого ($A=0$, $Q^+=|Q^-|$)

Термодинамическое определение энтропии

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

Для обратимого процесса изменение энтропии

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

Энтропия одного моля идеального газа может быть представлена в виде

$$S(V, T) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}$$

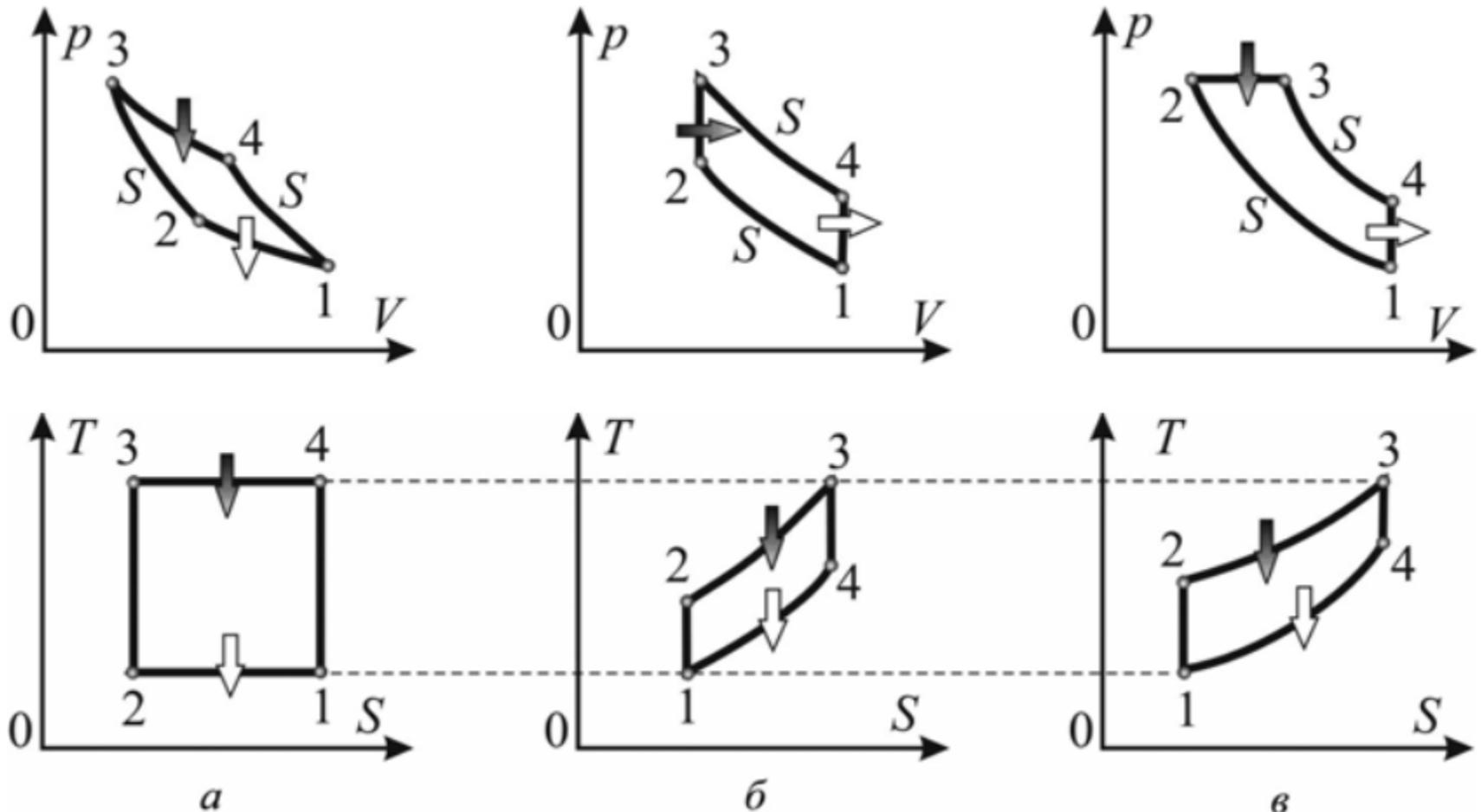
Для замкнутого обратимого процесса следует **равенство Клаузиуса**

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

Теоремы Карно

- **Первая теорема Карно:** КПД любой обратимой машины Карно определяется только температурами нагревателя и холодильника.
- **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.

Графическое сравнение циклов



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

Неравенство Клаузиуса

- **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.

$$1 + \frac{Q^-}{Q^+} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

неравенство Клаузиуса для необратимого цикла Карно

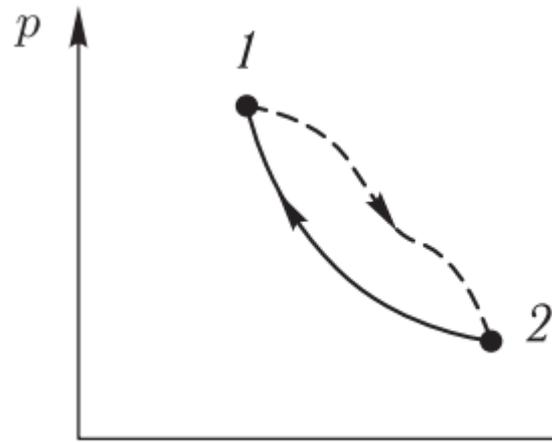
$$\frac{Q^+}{T_1} + \frac{Q^-}{T_2} \leq 0$$

Можно показать, что неравенство Клаузиуса справедливо и для любого необратимого цикла.

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

Второе начало термодинамики и энтропия

Неравенство Клаузиуса позволяет сформулировать утверждение: «**Энтропия изолированной системы не убывает**».



Рассмотрим произвольный цикл.

1-2 соответствует необратимому процессу перехода изолированной системы из состояния 1 в состояние 2.

2-1 соответствует обратимому возврату неизолированной системы в исходное состояние.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} = 0 + \int_2^1 dS = S_1 - S_2 \leq 0$$

При необратимом процессе, совершаемом изолированной системой, справедливо неравенство $S_2 \geq S_1$

Термодинамические функции

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 термодинамического тождества равным

$$dU = TdS - pdV$$

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

Свободная энергия

- Термодинамическим потенциалом является свободная энергия F

$$F=U-TS$$
$$dF=-SdT-pdV$$

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

Энтальпия

- Термодинамическим потенциалом является энтальпия H

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

Потенциал Гиббса

- Термодинамическим потенциалом является термодинамическая функция (потенциал) **Гиббса**
 G

$$G=H-TS$$

$$dG=-SdT+Vdp$$

Соотношения Максвелла

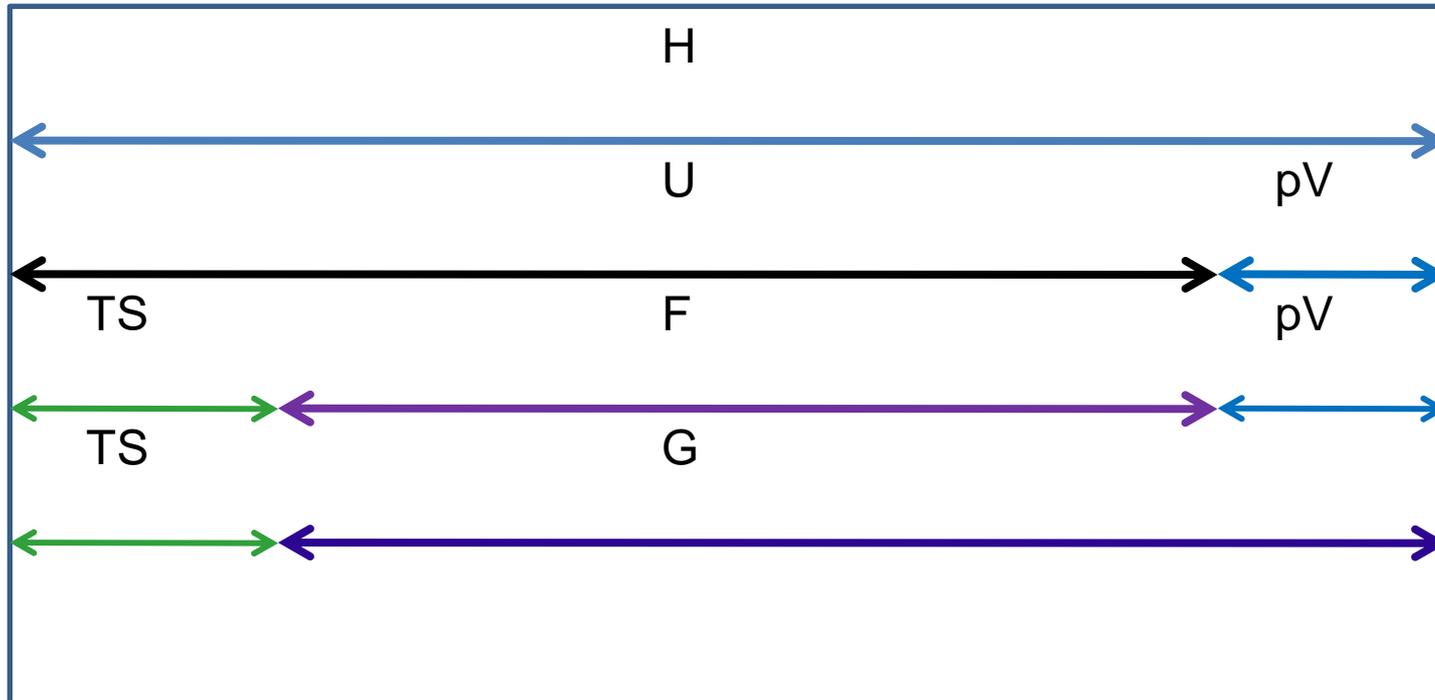
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

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

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

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

Соотношение между U , H , F и G



Химический потенциал

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

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

Величина μ^* 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=const, V=const	$dU \leq 0$
H	S=const, p=const	$dH \leq 0$
F	T=const, V=const	$dF \leq 0$
G	T=const, p=const	$dG \leq 0$