

# Закон возрастания энтропии

## Примеры

Энтропия и вероятность

Понятие о самоорганизации

# Термодинамическое определение энтропии

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

Для обратимого процесса изменение энтропии

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

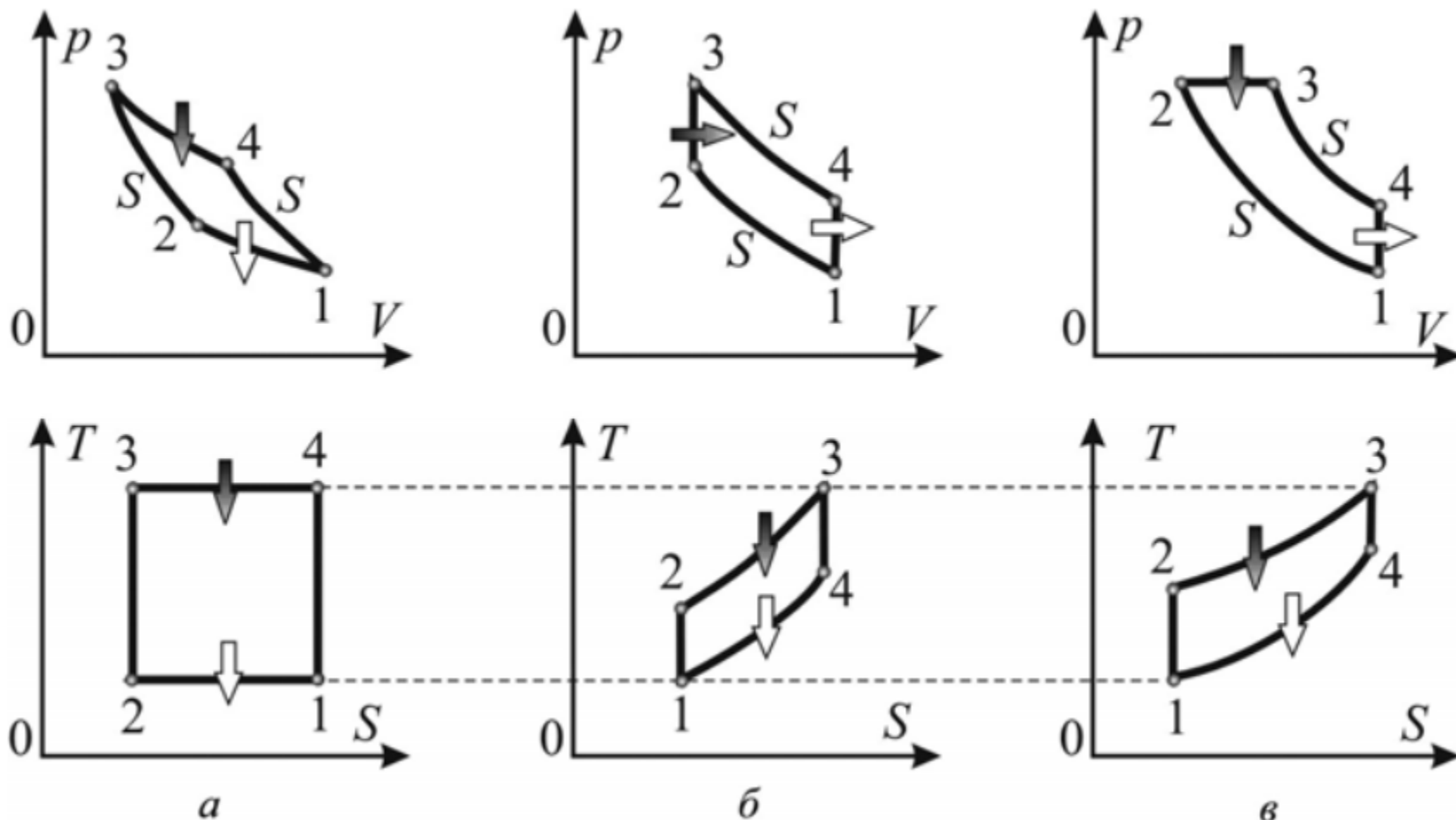
Энтропия одного моля идеального газа может быть представлена в виде

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

Для замкнутого обратимого процесса следует **равенство Клаузиуса**

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

# 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

## Примеры

Энтропия и вероятность

Понятие о самоорганизации

# Термодинамические потенциалы

- Внутренняя энергия
- Свободная энергия
- Энтальпия
- Потенциал Гиббса
- Соотношения Максвелла
- Химический потенциал

# 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

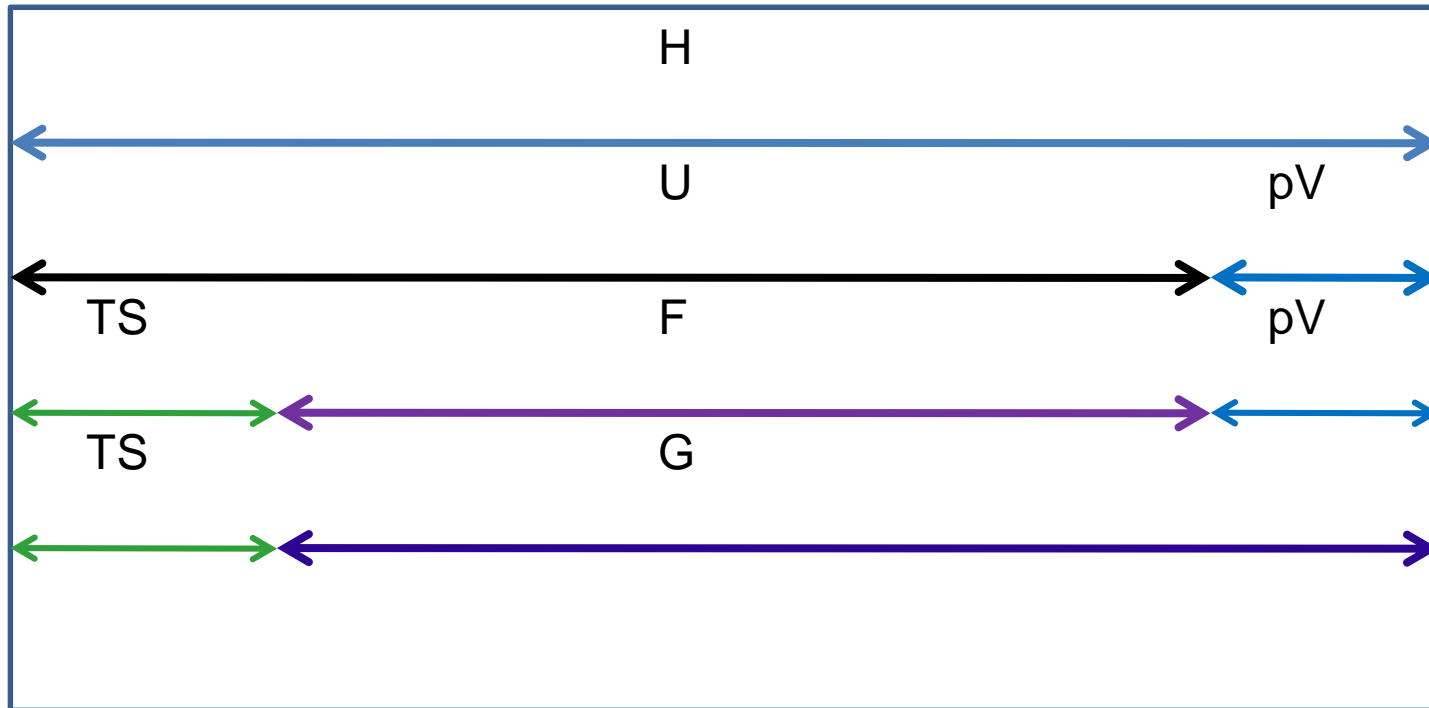
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

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

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

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

# 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  $\mu^*$  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	$T=\text{const}, p=\text{const}$	$dG \leq 0$