

Часть 3

- **Второе начало термодинамики.**
- **Круговые процессы**
- **Теоремы Карно**
- **Энтропия. Неравенство Клаузиуса**
- **Третье начало термодинамики: Теорема Нернста**
- **Термодинамические потенциалы**
- **Соотношения Максвелла**

Второе начало термодинамики

Формулировка Клаузиуса (1850):

Невозможен процесс, единственным результатом которого являлась бы передача тепла от более холодного тела к более горячему

Формулировка Кельвина:

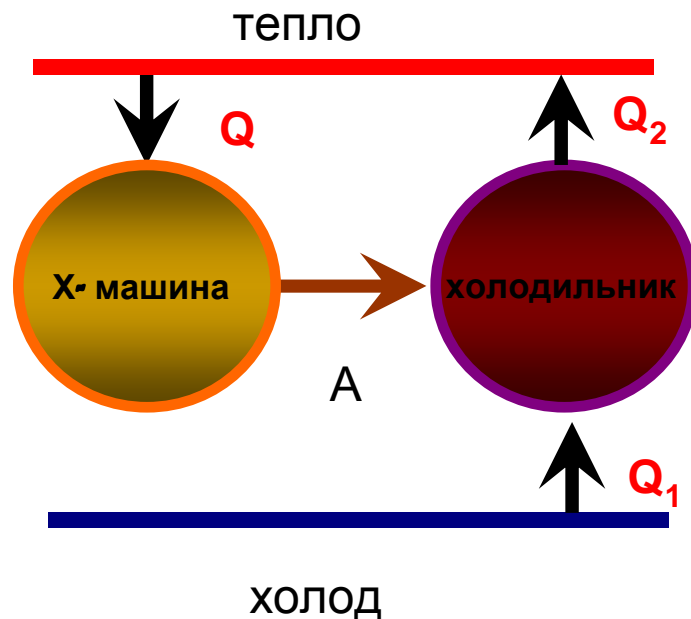
Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы совершение работы за счёт охлаждения теплового резервуара

Современная (энтропийная) формулировка:

Энтропия изолированной системы максимальна в состоянии равновесия:

$$\Delta S \geq 0, \text{ или } S \rightarrow S_{\max}$$

Эквивалентность формулировок Клаузиуса и Кельвина.



если бы существовала X-машина, прямо превращающая тепло в работу, то эта работа могла бы быть использована холодильником, передающим тепло от более холодного тела к более горячему.

Устройство, которое позволяло бы совершение работы за счёт охлаждения теплового резервуара, называется вечным двигателем второго рода

Второе начало термодинамики накладывает запрет на существование такого вечного двигателя

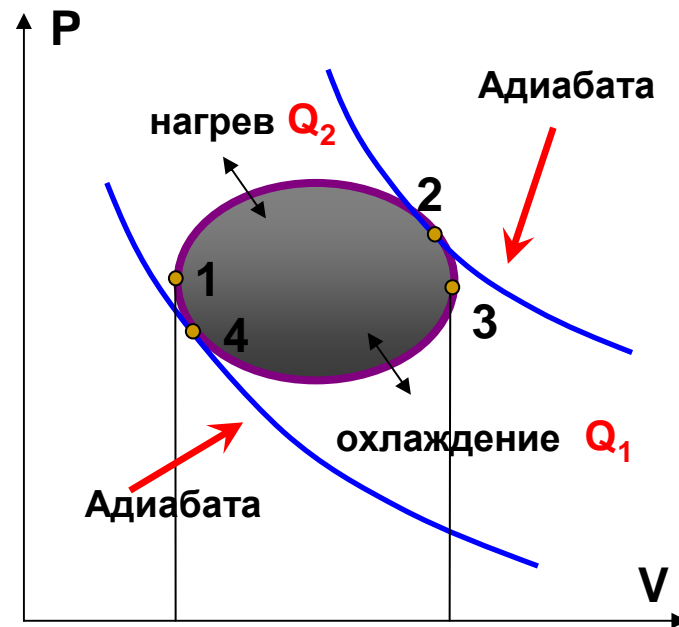
Круговые процессы

Тепловым двигателем называется устройство способное превращать тепловую энергию в механическую работу. В большинстве случаев их действие связано с циклическими процессами.

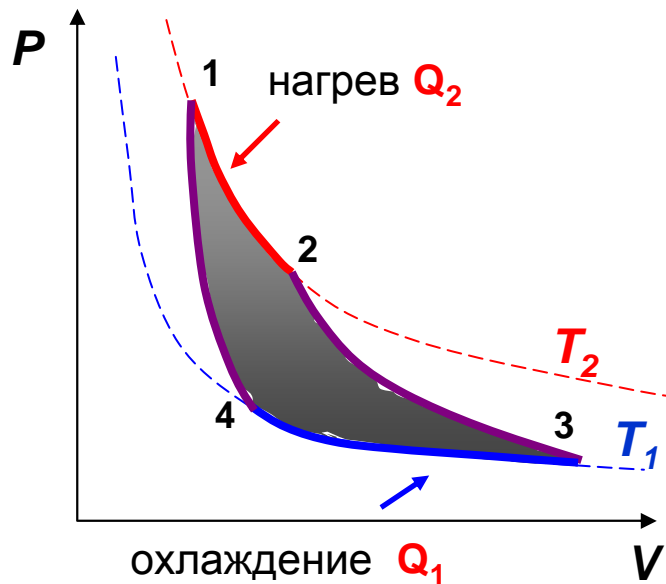
- При циклическом процессе

$$\Delta E = 0 \rightarrow Q = A = Q_2 - Q_1$$

- При переходе 1→3 работа совершается системой, а при переходе 3→1 над системой
- При переходе 4→3 тепло передаётся системе, а при переходе 3→4 от системы
- КПД теплового двигателя
 $\eta = A/Q_2 = (Q_2 - Q_1)/Q_2$



Цикл Карно



- **Переход 1→2:** Изотермическое расширение при температуре T_2 , количество теплоты переданное системе

$$Q_2 = Nk_B T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- **Переход 2→3:** адиабатическое (изоэнтропическое) расширение, $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ температура уменьшается от T_2 до T_1 .

- **Переход 3→4:** Изотермическое сжатие при температуре T_1 , количество теплоты отданное системой

$$Q_1 = Nk_B T_1 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

- **Переход 4→1:** адиабатическое (изоэнтропическое) сжатие, температура растет от T_1 до T_2 .

Работа:

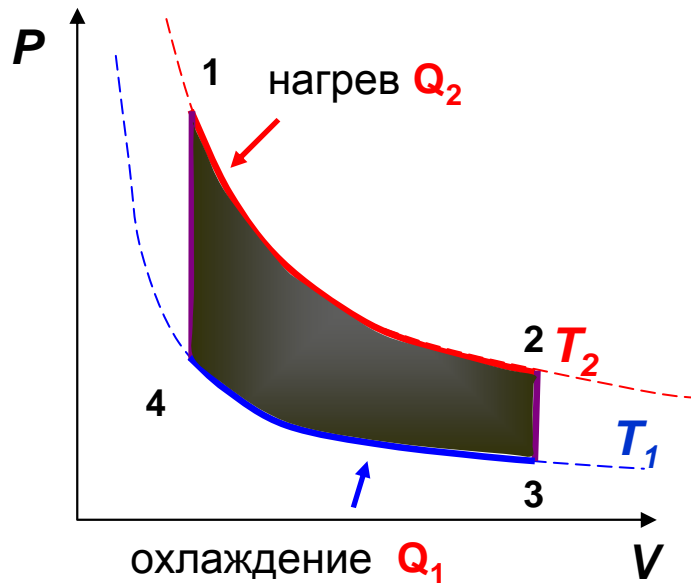
$$A = Q_2 - Q_1 = Nk_B \left(T_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_1 \ln \frac{V_3}{V_4} \right)$$

Так как $T_2 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1}$
 $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1}$

$$V_2/V_1 = V_3/V_4 \rightarrow \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \quad \text{и} \quad \eta = (T_2 - T_1)/T_2 = 1 - T_1/T_2$$



Цикл Стирлинга



- **Переход 1→2:** Изотермическое расширение при температуре T_2 , количество теплоты переданное системе

$$Q_2 = Nk_B T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- **Переход 2→3:** Изохорическое охлаждение, температура уменьшается от T_2 до T_1 . Работа равна нулю.

$$V = \text{const}, A = 0$$

- **Переход 3→4:** Изотермическое сжатие при температуре T_1 , количество теплоты отданное системой

$$Q_1 = Nk_B T_1 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

- **Переход 4→1:** Изохорическое нагревание $V = \text{const}$, температура растет от T_1 до T_2 .

Работа как и при цикле Карно:

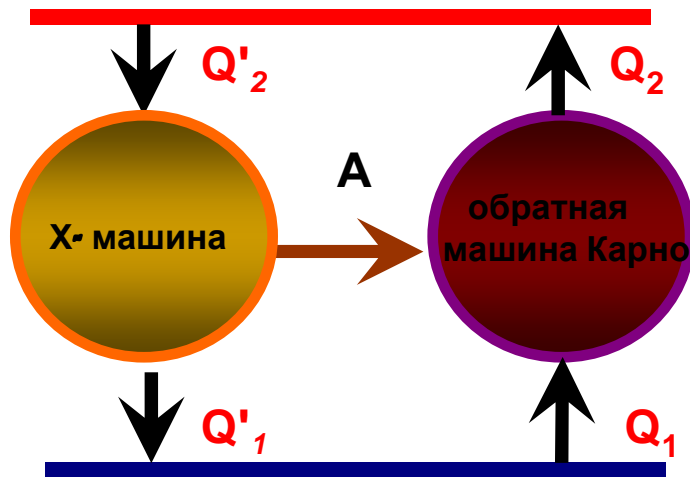
$$A = Q_2 - Q_1 = Nk_B \left(T_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_1 \ln \frac{V_3}{V_4} \right)$$

Теоремы Карно

Первая теорема: Коэффициент полезного действия любой обратимой тепловой машины, работающей по циклу Карно, не зависит от природы рабочего тела и устройства машины, а является функцией только температуры нагревателя и холодильника :

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Вторая теорема: Коэффициент полезного действия любой тепловой машины, работающей по необратимому циклу, меньше коэффициента полезного действия машины с обратимым циклом Карно, при условии равенства температур их нагревателей и холодильников: $\eta_{\text{необр}} < \eta_{\text{обр}}$



Сохранение энергии означает что

$$Q'_1 - Q'_2 = Q_1 - Q_2 = A$$

или

$$Q'_1 - Q_1 = Q'_2 - Q_2$$

поскольку $Q'_1 \geq Q_1$

$$\eta_x = 1 - \frac{Q'_2}{Q'_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q'_1} \leq \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \eta$$

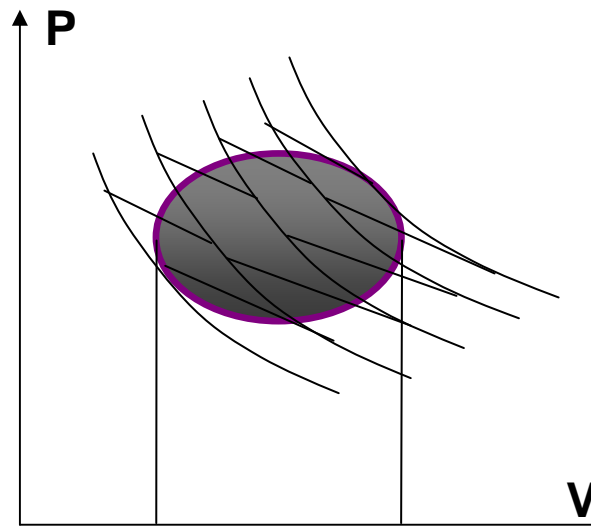
Энтропия

- Рассмотрим произвольный равновесный цикл.
- Аппроксимируем его набором инфинитезимально малых циклов Карно.

- Для каждого n -го цикла K можно записать:

$$\frac{Q_2^{(n)}}{T_2^{(n)}} - \frac{Q_1^{(n)}}{T_1^{(n)}} = 0$$

- Просуммировав по всем мини циклам Карно, получим: $\sum_n \frac{Q^{(n)}}{T^{(n)}} = 0$



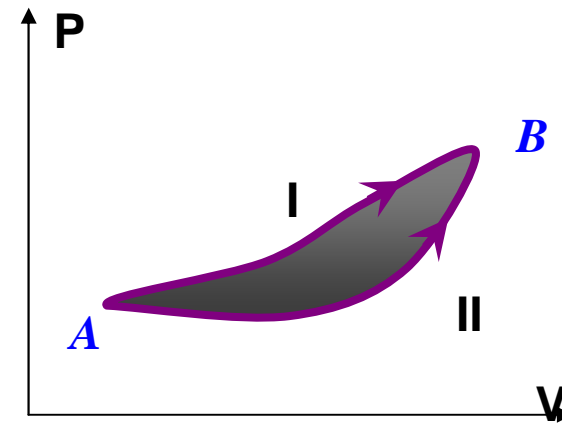
Полная теплота, поглощенная при произвольном равновесном процессе, должна удовлетворять уравнению

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

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

что величина

$$S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

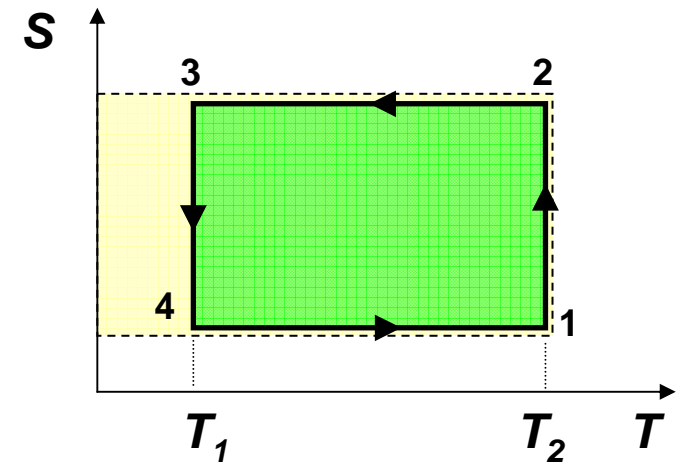


является функцией состояния термодинамической системы: $S=S(P,V)$ – **Энтропия**. Таким образом $TdS = \delta Q$ и второе начало термодинамики для равновесных процессов записывается в виде

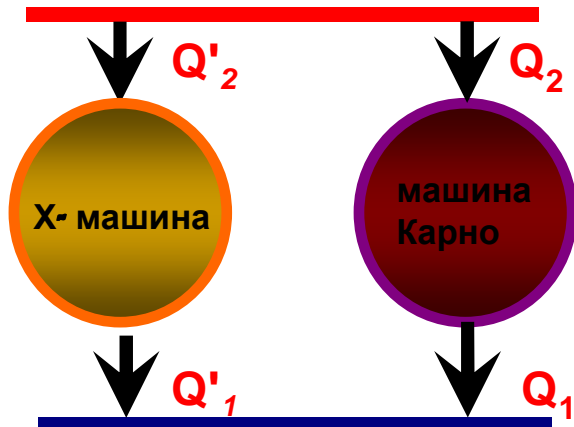
$$dE = TdS - PdV$$

На $S-T$ диаграмме работа совершаемая системой в цикле Карно, представляет собой площадь прямоугольника

$$\oint dE = 0 = \oint TdS - \oint PdV$$



Неравенство Клаузиуса

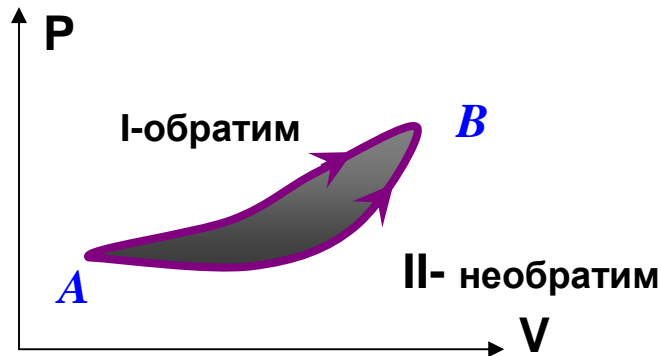


Рассмотрим две тепловые машины: машину Карно и менее эффективную машину работающую по необратимому процессу. Обе машины совершают одну и ту же работу: $Q'_1 - Q'_2 = Q_1 - Q_2 = A$

Таким образом

$$\frac{Q'_2}{T_2} - \frac{Q'_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} + (Q'_2 - Q_2) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = (Q'_2 - Q_2) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \leq 0$$

где учтено что для машины Карно $\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$ и $Q'_2 \geq Q_2, T_2 \geq T_1$



$$\int_{II} \frac{\delta Q}{T} - \int_I \frac{\delta Q}{T} = \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

или $\int_{II} \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A)$

Свойства энтропии

Энтропия изолированной системы не может уменьшаться: $\Delta S \geq 0$, в состоянии равновесия $S \rightarrow S_{\max}$. Для идеальных обратимых процессов $\Delta S = 0$, $dS = dQ/T$.

Энтропия является функцией состояния, т.е. $\Delta S = S(A) - S(B)$ не зависит от пути от А к В.

Энтропия представляет собой меру беспорядка в системе (Статистическое определение энтропии по Больцману: $S \equiv k_B \ln \Omega$).

Энтропия задает направление процессов в системе, изолированная система стремится достичь состояния с максимальной энтропией.

ΔS может быть отрицательно в одной из частей многокомпонентной системы.

Рост энтропии прямым образом не связан с изменением температуры, например адиабатическое сжатие газа с ростом температуры не меняет его энтропии, но смешивание двух газов с одинаковой температурой ведет к росту энтропии.

Энтропия представляет собой меру беспорядка в системе



Измерение энтропии

Даже если мы не можем вычислить энтропию термодинамической системы теоретически, ее можно измерить экспериментально.

Термодинамическое определение энтропии (Клаузиус, 1854)

При изохорическом процессе $\Delta V = 0 \rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dE}{T} = \frac{C_V dT}{T}$

Это соотношение справедливо и для произвольного обратимого процесса

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_V(T') dT'}{T'}$$

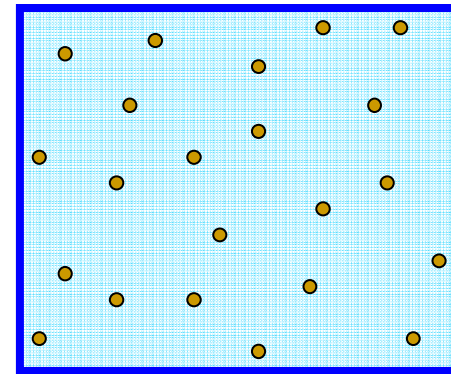
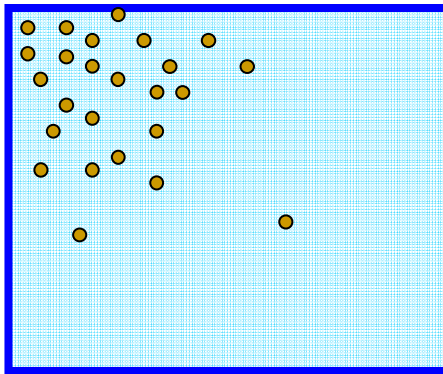
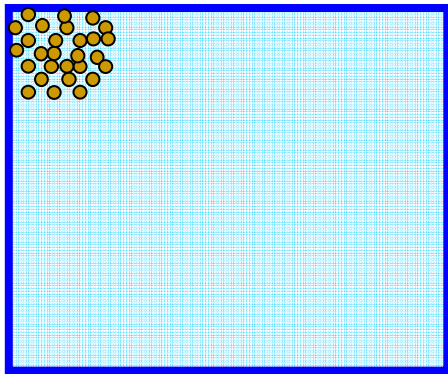
Пример: при нагреве стакана воды (200g, $C_V = 840$ J/K) от 20°C до 100°C энтропия возрастает как

$$\Delta S = \int_{293}^{373} (840 \text{ J/K}) \frac{dT'}{T'} = 200 \text{ J/K}$$

В то же время **множественность** системы возрастает на $e^{1.5 \times 10^{25}}$

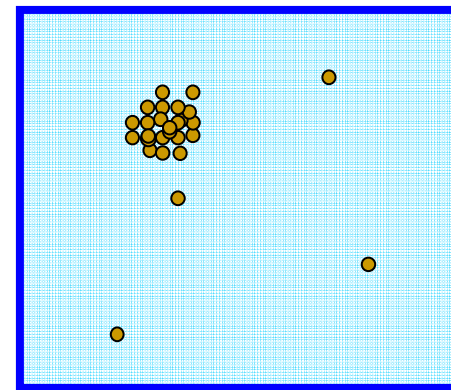
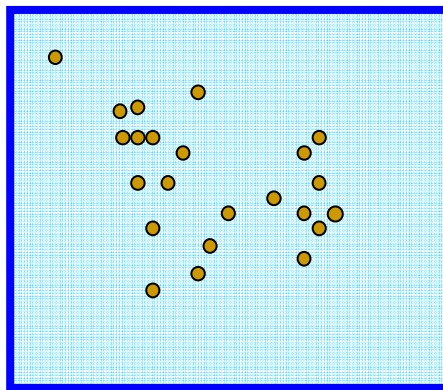
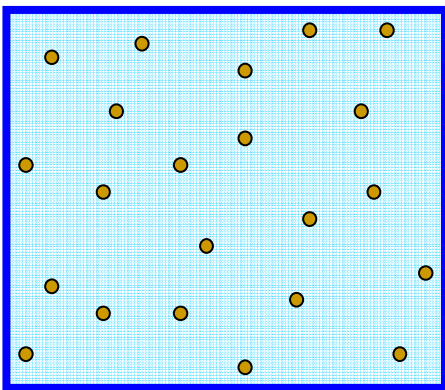
Энтропия и гравитация

Свободное расширение газа в отсутствие гравитации



Энтропия возрастает

Кластеризация и образование черных дыр в гравитационном поле



Изменение энтропии при обратимых процессах

В общем случае $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dE}{T} + P \frac{dV}{T} = \frac{C_V dT}{T} + P \frac{dV}{T}$

Для идеального газа $\delta Q = C_V dT, \quad PV = Nk_B T$

то есть $\Delta S = C_V \int \frac{dT}{T} + Nk_B \int \frac{dV}{V} = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + Nk_B \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$

Для одноатомного идеального газа

$$C_V = \frac{3}{2} Nk_B$$

и тогда $\Delta S = Nk_B \ln \left[\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \right]$

при фазовых переходах $\Delta S = \frac{Q}{T_{cr}} = \frac{m\Lambda}{T_{cr}}$ где Λ - теплота перехода

при изохорическом процессе (идеальный газ) $\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1)$.

при изобарическом процессе (идеальный газ) $\Delta S = C_P \ln(T_2/T_1)$.

Изменение энтропии при обратимых процессах

- **Изотермический процесс (a)**

$$T_1 = T_2; \quad \Delta S_{12} = Nk_B \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

- **Изохорический процесс (b)**

$$V_1 = V_3; \quad \Delta S_{13} = C_V \ln \left(\frac{T_3}{T_1} \right)$$

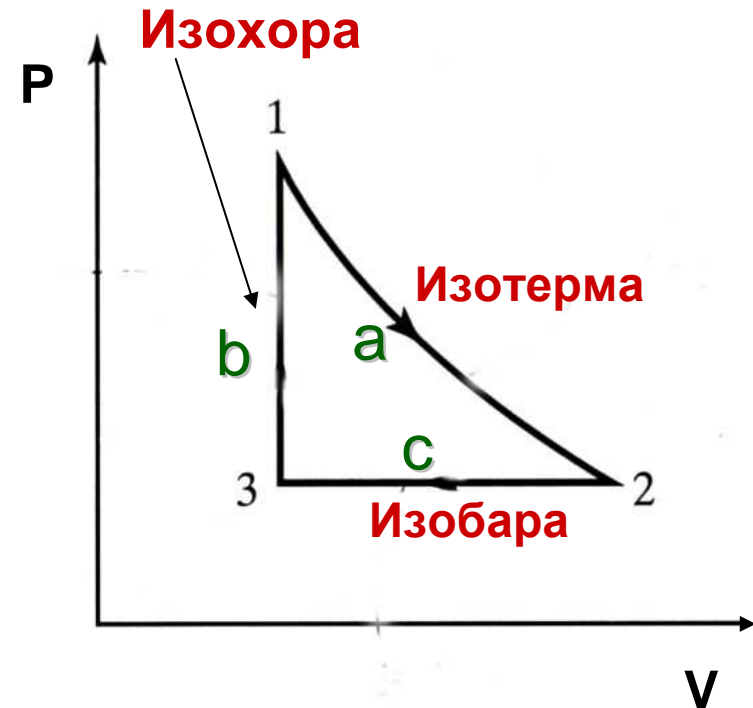
- **Изобарический процесс (c)**

$$P_2 = P_3; \quad \Delta S_{32} = C_P \ln \left(\frac{T_2}{T_3} \right) = C_P \ln \left(\frac{T_1}{T_3} \right)$$

- **Последовательные процессы (b+c)**

$$\Delta S_{12} = C_V \ln \left(\frac{T_3}{T_1} \right) + C_P \ln \left(\frac{T_1}{T_3} \right) = (C_P - C_V) \ln \left(\frac{T_1}{T_3} \right)$$

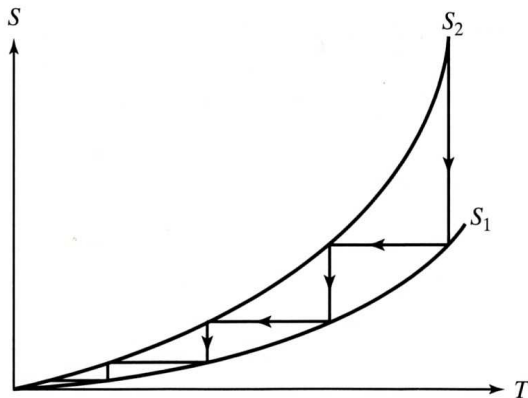
$$= Nk_B \ln \left(\frac{T_1}{T_3} \right) = Nk_B \ln \left(\frac{V_2}{T_1} \right) \quad \text{так как} \quad \frac{V_3}{T_3} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_2}{T_1}$$



Третье начало термодинамики: Теорема Нернста

$$S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \text{что происходит при } T \rightarrow 0 ?$$

Теорема Нернста (1906): По мере приближения температуры к абсолютному нулю энтропия любой равновесной термодинамической системы при изотермических процессах перестает зависеть от внешних параметров состояния и в пределе $T \rightarrow 0$ стремится к некоторой постоянной величине (но не обязательно к нулю!). При любом процессе переводящем систему при $T = 0$ из одного равновесного состояния в другое, $\Delta S = 0$.



Недостижимость абсолютного нуля

Как следствие 3-го закона термодинамики, все кривые зависимости энтропии от температуры для различных значений параметров сходятся при $T \rightarrow 0$. Следовательно, невозможно достичь $T = 0$ за конечное число шагов

Теплоёмкость $C \rightarrow 0$ когда $T \rightarrow 0$, по закону T^α , $\alpha \geq 1$. Действительно, $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C(T)}{T} dT$ и при $T \rightarrow 0$ интеграл должен быть конечным, то есть $C(T) \approx T^\alpha$

Третье начало термодинамики



$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_V(T') dT'}{T'}$$

нетривиальный вопрос:
чему равно $S(0)$?

Ответ не может быть получен из других законов термодинамики. Он дается квантовой механикой: поскольку спектр состояний дискретен и при $T = 0$ система должна находиться в основном состоянии и энтропия определяется только его статистическим весом (степенью вырождения)

$$\underline{S(0) = k_B \ln \Omega(0)}$$

При $T = 0$ энтропия $S(T)$ стремится к конечному пределу, который не зависит от конкретного процесса, переводящего систему в основное состояние $T = 0$.

В частном случае системы с единственным невырожденным основным состоянием $S(0) = 0$ ($\Omega = 1$).

Температурная шкала: на пути к абсолютному нулю



Термодинамические потенциалы

Описывая макроскопические системы мы использовали в основном функцию **полной внутренней энергии** E зависящей от переменных S, V, N . Альтернативно, можно рассматривать функцию **энтальпии** H зависящую от переменных S, P, N . Эти функции называются **термодинамическими потенциалами**: все характеристики системы могут быть определяются их частными производными.

Для каждого термодинамического потенциала существует набор «естественных» переменных, например:

$$dE(S, V, N) = TdS - PdV + \mu dN \quad (3.1)$$

Преимущества E : энергия изолированной системы сохраняется и имеет простой физический смысл суммы кинетических и потенциальных энергий всех частиц. Для изолированных систем $\delta Q=0$, $dN=0$ и $dE = \delta W$. Потенциал μ показывает изменение энергии системы при добавлении в нее одной частицы при постоянных S и V .

Рассмотрим S, V и N как независимые переменные:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} dN \quad (3.2)$$

Таким образом

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V} = T; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S} = -P; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu$$

- все прочие макроскопические переменные, характеризующие систему (P, T, μ) могут быть найдены как частные производные термодинамического потенциала по его естественным переменным

Термодинамические потенциалы: Энтальпия

С точки зрения эксперимента объем системы V не самая удобная независимая переменная, намного проще контролировать давление P . Замена переменных осуществляется преобразованием Лежандра

$$E(S, V) \rightarrow E(S, V) + PV$$

$$\left. \begin{aligned} dH &= d(E + PV) = dE + PdV + VdP \\ dE &= T dS - PdV \end{aligned} \right\} dH = TdS + VdP \quad \boxed{dH(S, P, N) = T dS + VdP + \mu dN}$$

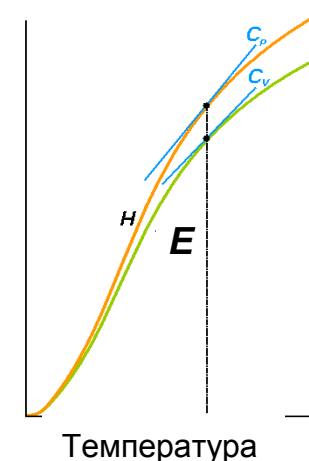
Энтальпия H – это второй термодинамический потенциал с естественными переменными S , P и N . Ее смысл – сумма внутренней энергии тела и работы, которую необходимо затратить, чтобы тело объемом V ввести в окружающую среду при постоянном давлении P .

Полный дифференциал H записанный через частные производные его независимых переменных

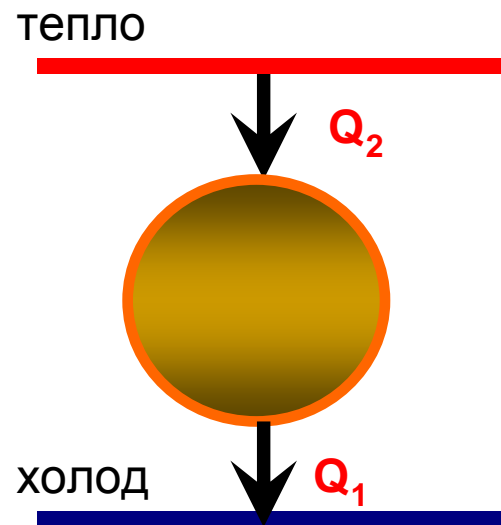
$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{N,P} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{N,S} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P} dN$$

то есть

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{N,P} = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{N,S} = V; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P} = \mu}$$



Системы в контакте с тепловым резервуаром



Для изолированной системы энтропия обязательно является одной из независимых переменных. Однако при контакте с резервуаром энергия системы уже не фиксирована, разрешен обмен с резервуаром. В этом случае можно заменить энтропию на другую, более удобную для измерения переменную (не существует прибора, непосредственно измеряющего энтропию!)

Система получает количество теплоты $Q = Q_2 - Q_1$, то есть на совершаемую ей работу A идет энергия $E - Q = E - TS = F$ что определяет **свободную энергию Гельмгольца F** .

В общем случае $dF = -SdT - PdV + A_{ext}$ и мы рассматриваем процессы с учетом работы, совершаемой внешней силой. При фиксированной температуре **полная** работа выполненная при **обратимом** процессе равна изменению свободной энергии Гельмгольца.

$$(dF)_T = (-PdV + \delta A_{ext})_T$$

Термодинамические потенциалы: Свободная энергия Гельмгольца

Рассмотрим еще одно преобразование Лежандра исключая S

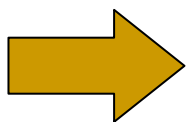
$$E(S, V) \rightarrow E(S, V) - TS \quad \longrightarrow \quad F \equiv E - TS \quad \text{Свободная энергия}$$
$$d(E - TS) = TdS - PdV - SdT - TdS = -SdT - PdV$$



$$dF(T, V, N) = -SdT - PdV + \mu dN$$

Свободная энергия F – это третий термодинамический потенциал с естественными переменными T , V и N .

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} dN$$



$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = -P; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu$$

заметим что

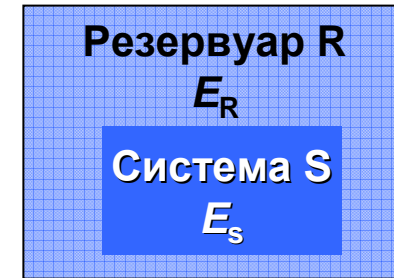
$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -P \quad \text{можно записать как:} \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$$

Вклад в давление вносят как энергия так и энтропия. Первый член доминирует в твердых телах, второй – в газах. Для идеального газа E не зависит от V и только второй член не равен нулю.

Принцип минимума свободной энергии ($V, N = \text{const}$)

Рассмотрим систему с резервуаром при постоянных V и N .

$$E = E_R + E_s; \quad E_s \ll E_R$$

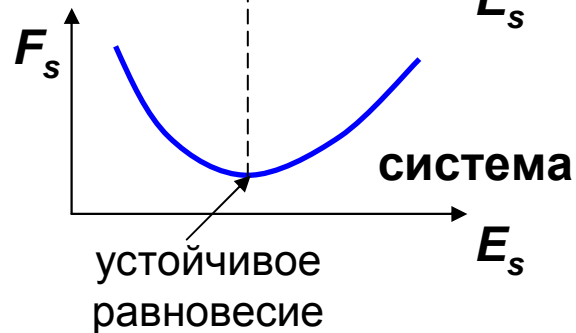
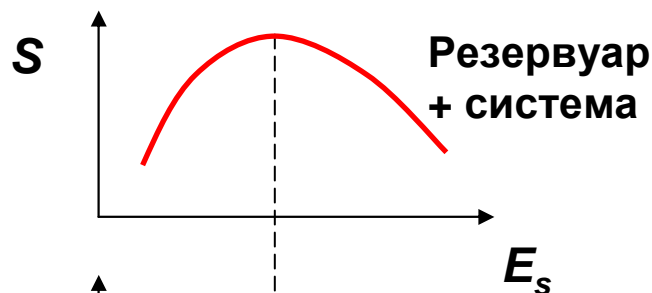


Полная энтропия стремится к максимуму

$$S = S_R(E - E_s) + S_s(E_s) \rightarrow \max$$

$$S = S_R(E) + \left(\frac{\partial S_R}{\partial E} \right) (-E_s) + S_s(E_s) = S_R(E) - \left[\frac{E_s}{T} - S_s \right] = S_R(E) - \frac{F_s}{T}$$

параметры системы



потери S_R из-за передачи E_s системе выигрыш S_s из-за передачи E_s системе

$$dS = dS_s - \frac{dE_s}{T} = -\frac{1}{T} (dE_s - TdS_s)$$

Так как $dS = -\frac{dF_s}{T}$ возрастание энтропии ведет к уменьшению свободной энергии F_s

$$F_s = \min$$

Термодинамические потенциалы: Свободная энергия Гиббса

Рассмотрим еще одно преобразование Лежандра исключаящее как S так и V :

$$E(S, V) \rightarrow E(S, V) - TS + PV$$

Свободная энергия Гиббса G – это четвертый термодинамический потенциал с естественными переменными T , P и N .

$$G \equiv H - TS \equiv F + PV$$

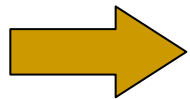
$$G \equiv E - TS + PV$$

Выразим dE через независимые переменные T и P :

$$dE = TdS - PdV = d(TS) - SdT - d(PV) + VdP \quad d(E - TS + PV) = -SdT + VdP$$

$$dG(T, P, N) = -SdT + VdP + \mu dN$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{N,P} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{N,T} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} dN$$



$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{N,P} = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{N,T} = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu$$

Свободная энергия Гиббса и химический потенциал

Все термодинамические потенциалы должны быть аддитивными функциями числа частиц в системе. Однако переменные S и V аддитивны, а T и P нет.

Свободная энергия Гиббса G определяется переменными T , P , N и является экстенсивной функцией числа частиц: $G=G(T,P,N)=N f(T,P)$ \Rightarrow

$$G = N\mu$$

Для системы с одним типом частиц химический потенциал определяется как отношение свободной энергии Гиббса к числу частиц в системе:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} = \frac{G}{N}$$

Если добавить к системе одну частицу при постоянных T и P , свободная энергия Гиббса G возрастет на μ . Добавление большего числа частиц не меняет значения μ поскольку плотность не меняется: $\mu \neq \mu(N)$.

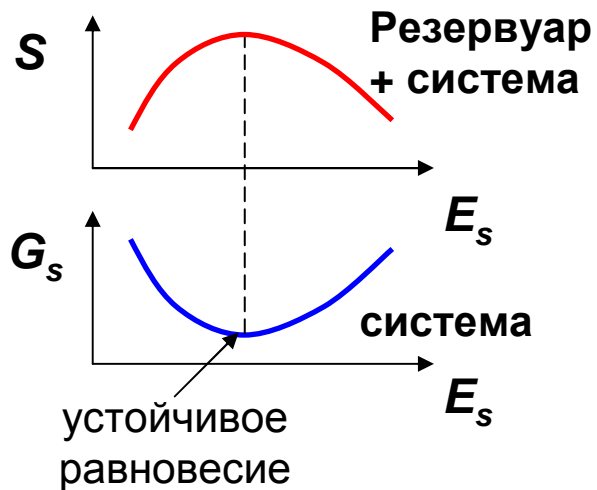
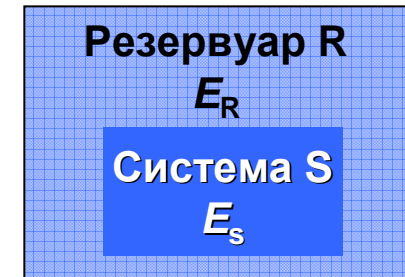
Замечание: Термодинамические потенциалы E , H , и F , дифференциалы которых также содержат член μdN , зависят от N **нелинейно**, поскольку в процессах с независимыми переменными (S,V,N) , (S,P,N) , и (V,T,N) соответственно, величина $\mu = \mu(N)$ может зависеть от N .

Принцип минимума свободной энергии ($P, T = \text{const}$)

Рассмотрим систему с резервуаром при постоянных P, T и N .

$$S = S_R (E - E_s) + S_s (E_s) \rightarrow \max$$

$$dS = dS_s - \frac{dE_s}{T} - \frac{PdV_s}{V} = -\frac{1}{T} (dE_s - TdS_s + PdV_s) = -\frac{dG_s}{T}$$



При постоянных P, V, N , принцип максимальной энтропии изолированной системы означает что свободная энергия Гиббса G минимальна для системы в тепловом и механическом равновесии с резервуаром

$$(dG)_{T,P,N} \leq 0 \longrightarrow G = \min$$

G/T имеет смысл энтропийных затрат резервуара на поддержание системы в состоянии с объемом V и энергией E , поэтому их минимум достигается при максимальном значении энтропии объединенной системы.

Соотношения Максвелла: $F(V,T)$ и $G(T,P)$, $N=\text{const}$

- Правило Эйлера для функции состояния $F = F(V,T)$ дает

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}$$

Поскольку для свободной энергии F $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$; $\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P$



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

- Для свободной энергии $G=G(T,P)$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}$$

и поскольку

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

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

Соотношения Максвелла: $E(S,V)$, $H(S,P)$, $N=\text{const}$

- Для внутренней энергии как функции состояния $E=E(S,V)$

$$dE = T dS - P dV \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}$$

Поскольку

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = -P; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T \quad \longrightarrow \quad \boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S}$$

- Для энтальпии $H=H(S,P)$

$$dH = T dS + V dP \quad \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}$$

и поскольку

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V \quad \longrightarrow \quad \boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S}$$

Замечание: Соотношения Максвелла не выполняются если смешанные производные разрывны (фазовые переходы)

Использование соотношений Максвелла

- Рассмотрим внутреннюю энергию при постоянной температуре

$$dE = T dS - PdV \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

учитывая соотношение Максвелла $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

Уравнение состояния:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

- Продифференцируем соотношение Максвелла повторно, учитывая что $TdS = dE + PdV$:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

Большой термодинамический потенциал

Рассмотрим заключительное преобразование Лежандра исключая S , P и N

:

$$E(S, V) \rightarrow E(S, V) - TS - \mu N$$

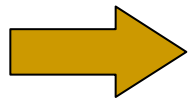
Большой термодинамический потенциал Φ связывает свободную энергию F с химическим потенциалом μ :

$$\Phi \equiv E - TS - \mu N = F - \mu N$$

Выразим $d\Phi$ через независимые переменные T , V и μ

$$dF = -PdV - SdT + \mu dN \longrightarrow d\Phi(T, V, \mu) = -PdV - SdT - Nd\mu$$

$$d\Phi = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} dV + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{T,V} d\mu$$



$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S; \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -P; \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -N$$

Задача: рассмотреть потенциал термодинамической системы при постоянных переменных S , P и μ

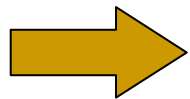
Аддитивные и неаддитивные переменные

Аддитивные (экстенсивные) переменные: $V, N, S, E, H, F, G, \dots$

Неаддитивные (интенсивные) переменные: T, P, μ, \dots

Свободная энергия Гиббса

$$G \equiv E - TS + PV = \mu N$$



$$E = \mu N + TS - PV$$

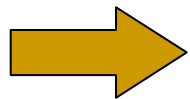
$$\Phi \equiv E - TS - \mu N = -PV$$

Воспользуемся интегральной формой второго начала термодинамики.

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \rightarrow \Delta E_i = T\Delta S_i - P\Delta V_i + \mu\Delta N_i$$

$$E = \sum_i E_i = T \sum_i \Delta S_i - P \sum_i \Delta V_i + \mu \sum_i \Delta N_i = TS - PV + \mu N$$

С другой стороны, $dE = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dN + Nd\mu$



$$SdT - VdP + Nd\mu = 0; \quad d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{P}{N}dV$$

Уравнение Гиббса-Дюгема

Подводя итоги: Термодинамические потенциалы

Потенциал	Переменные
$E(S, V, N)$	S, V, N
$H(S, P, N)$	S, P, N
$F(T, V, N)$	V, T, N
$G(T, P, N)$	P, T, N

$$dE(S, V, N) = T dS - P dV + \mu dN$$

$$dH(S, P, N) = T dS + V dP + \mu dN$$

$$dF(T, V, N) = -S dT - P dV + \mu dN$$

$$dG(T, P, N) = -S dT + V dP + \mu dN$$

внутренняя энергия

$$E = TS - PV + \mu N$$

энтальпия

$$H = E + PV = TS + \mu N$$

Свободная энергия Гельмгольца

$$F = E - TS = -PV + \mu N$$

Свободная энергия Гиббса

$$G = E - TS + PV = \mu N$$

Большой термодинамический потенциал

$$\Phi = E - TS - \mu N = -PV$$

Соотношения Максвелла:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad \text{и т.д.}$$

Подводя итоги: Законы термодинамики

Нулевой закон - постулирует существование равновесных состояний. Все части замкнутой изолированной системы находятся в состоянии механического и теплового равновесия с друг другом. Это означает существование универсальной характеристики системы, общей для всех ее подсистем (температура).

Первый закон - закон сохранения энергии. Энергия может быть передана системе в форме тепла, совершение работы без затрат энергии невозможно (**Невозможно создать вечный двигатель первого рода**)

Второй закон - энтропия изолированной системы возрастает и максимальна в состоянии равновесия. Альтернативная формулировка – принцип Клаузиуса: процесс передачи тепла от горячего тела к более холодному необратим.

В формулировке Кельвина: Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы совершение работы за счёт охлаждения теплового резервуара (*Невозможно создать вечный двигатель второго рода*)

Третий закон - Теорема Нернста: По мере приближения температуры к абсолютному нулю энтропия любой равновесной термодинамической системы при изотермических процессах перестает зависеть от внешних параметров состояния и в пределе $T \rightarrow 0$ стремится к некоторой постоянной величине