

# Лекция 13

Термодинамические циклы. Второе начало термодинамики. Энтропия.  
Термодинамические потенциалы.

# Скорость звука в газах



# Скорость звука в газах

В механике выводится следующая формула для распространения звука в газах:

$$c = \sqrt{\frac{dP}{d\rho'}}$$

где  $\rho$  - плотность газа. Но давление  $P$  зависит не только от  $\rho$ , но также и от температуры  $T$ . Поэтому надо указать, какова связь между этими параметрами. Ньютон считал, что давление связано с плотностью законом Бойля – Мариотта:  $P/\rho = const$ . Это соответствует предположению, что разности температур между сгущениями и разрежениями воздуха в звуковой волне мгновенно выравниваются, так что распространение звука есть изотермический процесс

# Скорость звука в газах

Если это верно, то из уравнения состояния идеального газа следует, что  $\frac{dP}{d\rho} = \frac{P}{\rho}$ . Тогда получаем формулу Ньютона.

$$c_N = \sqrt{\frac{P}{\rho}} = \sqrt{\frac{RT}{\mu}},$$

где  $\mu$ - молярная масса, а индекс  $N$  указывает, что скорость звука вычислена по формуле Ньютона. Полагая для воздуха  $\mu = 28,8$ ,  $T = 273 \text{ K}$ , получаем  $c_N = 280 \text{ м/с}$ , тогда как опыт дает  $c = 330 \text{ м/с}$ .

# Скорость звука в газах

Расхождение было устранено Лапласом (1749 - 1827). Он указал, что колебания плотности и связанные с ними колебания температуры в звуковой волне происходят настолько быстро, а теплопроводность воздуха настолько мала, что для таких процессов теплообмен не играет никакой роли. Разности температур между сгущениями и разрежениями не успевают выравняться, так что распространение звука можно считать адиабатическим процессом. В таком случае надо пользоваться не уравнением изотермы, а уравнением адиабаты  $\gamma PdV + Vdp = 0$ .

# Скорость звука в газах

Если в это уравнение вместо объема  $V$  ввести плотность  $\rho \sim 1/V$ , то оно перейдет в уравнение

$$\gamma P d\rho - \rho dP = 0,$$

Откуда для адиабатического процесса

$$\frac{dP}{d\rho} = \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{\text{ад}} = \gamma \frac{P}{\rho}.$$

Поэтому вместо формула Ньютона получается формула Лапласа.

$$c = \sqrt{\gamma \frac{P}{\rho}} = c_N \sqrt{\gamma}.$$

# Скорость звука в газах

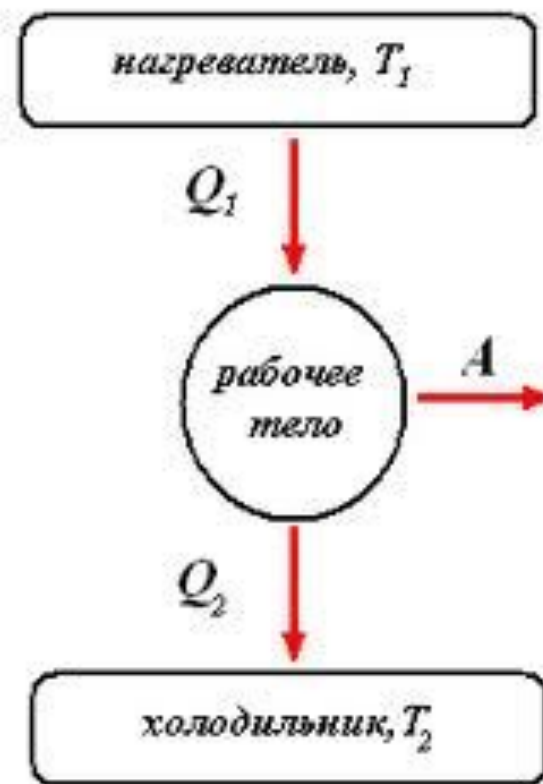
Она дает для скорости звука величину в  $\sqrt{\gamma}$  раз большую, чем формула Ньютона. Измерения  $\gamma$  для воздуха привели к результату  $\gamma = 1,4$ . Поэтому согласно формуле Лапласа при  $T = 273 \text{ K}$  скорость звука равна

$$c = 280\sqrt{1,4} = 331 \text{ м/с},$$

что находится в хорошем согласии с опытом.

# Циклические процессы

- Термодинамический процесс называется циклическим, если после его выполнения термодинамическая система возвращается в исходное состояние. Эти процессы составляют принципиальную основу действия тепловых машин. В общих чертах их работу можно описать следующим образом. Есть некий источник тепловой энергии, условно называемый нагревателем. В большинстве случаев этим источником является химическая реакция сгорания топлива. За счет этой энергии совершается механическая работа – допустим перемещение поршня идеальным газом. По ее окончании машину необходимо вернуть в исходное состояние. Для этого используется некоторая внешняя сила, которая, например, сжимает газ, совершая при этом работу. При этом часть тепла, полученная от нагревателя и не израсходованная на работу, передается холодильнику. В большинстве случаев холодильником служит окружающая среда.

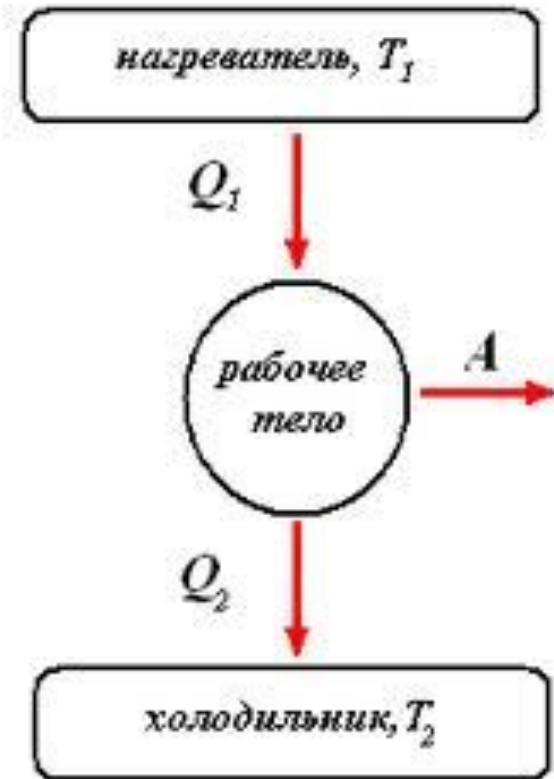




# Циклические процессы

Разница между работой, совершенной газом, и работой совершенной над газом называется полезной работой или просто работой цикла. В итоге мы получаем, что совершенная машиной работа  $A$  равна разности тепла, полученного от нагревателя и тепла, полученного от нагревателя  $Q_1$  и тепла, отданного холодильнику  $Q_2$ :

$$A = Q_1 - Q_2.$$



# Циклические процессы

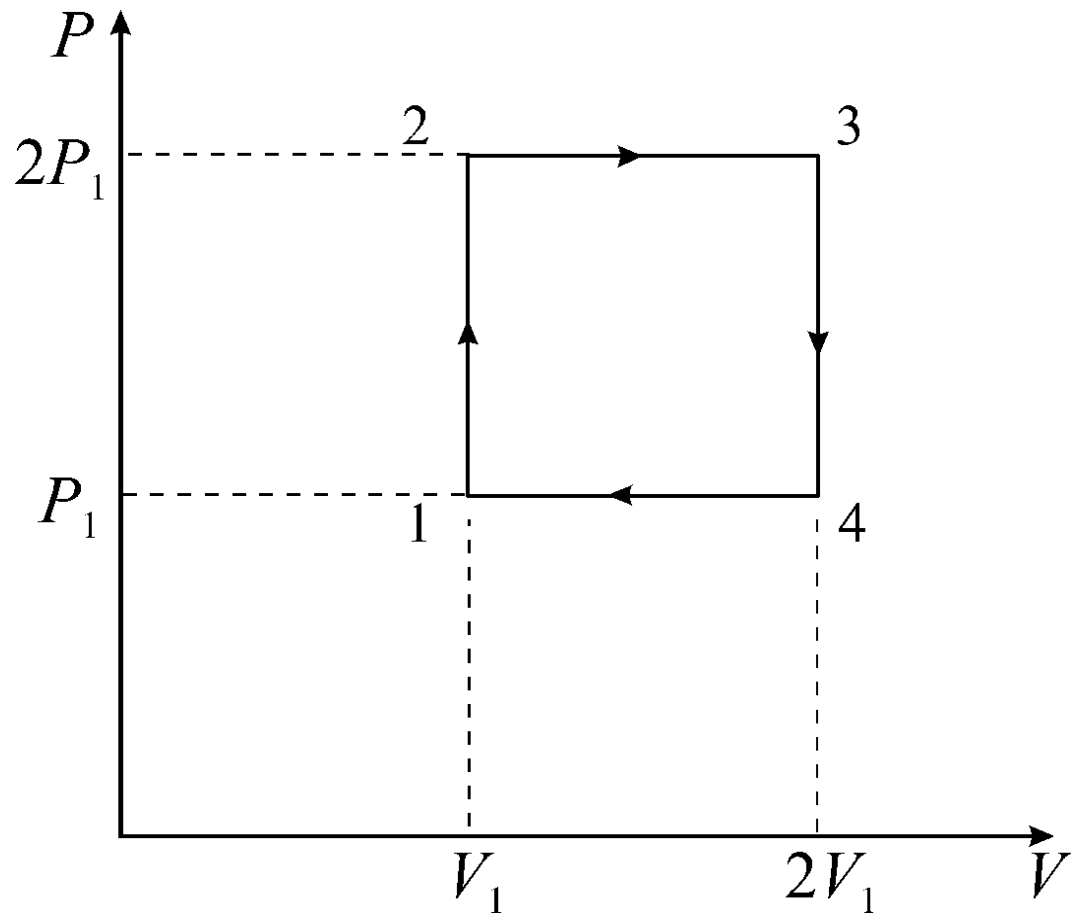
Важной характеристикой двигателя является коэффициент полезного действия (к.п.д.). Обычно его обозначают  $\eta$ . В тепловых двигателях так называется отношение произведенной двигателем за один цикл работы к полученному в том же цикле от нагревателя теплу:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Видно, что к.п.д. двигателя тем больше, чем меньше отношение  $Q_2/Q_1$ .

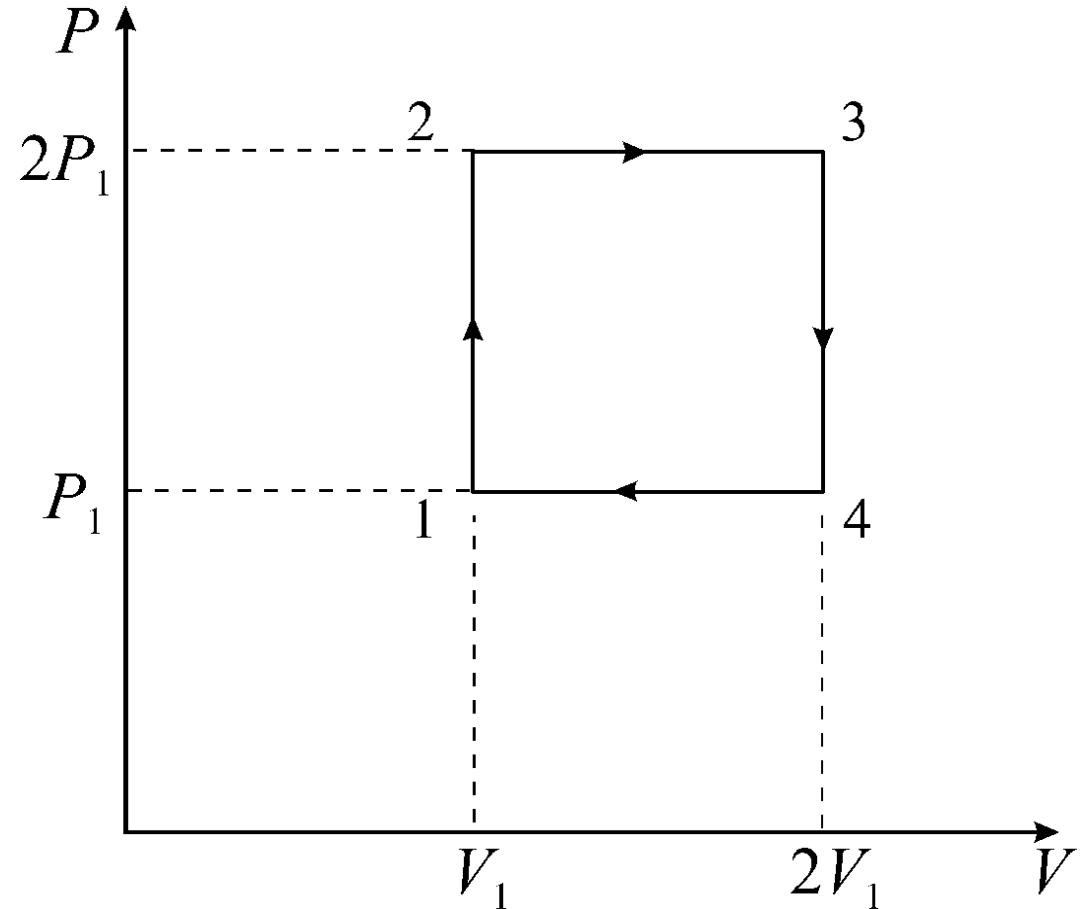
# Циклические процессы

- В качестве примера рассмотрим простейший цикл состоящий из двух изобар и двух изохор. Его  $P$ - $V$  диаграмма изображена на рисунке. В качестве рабочего вещества в цикле используется идеальный газ.



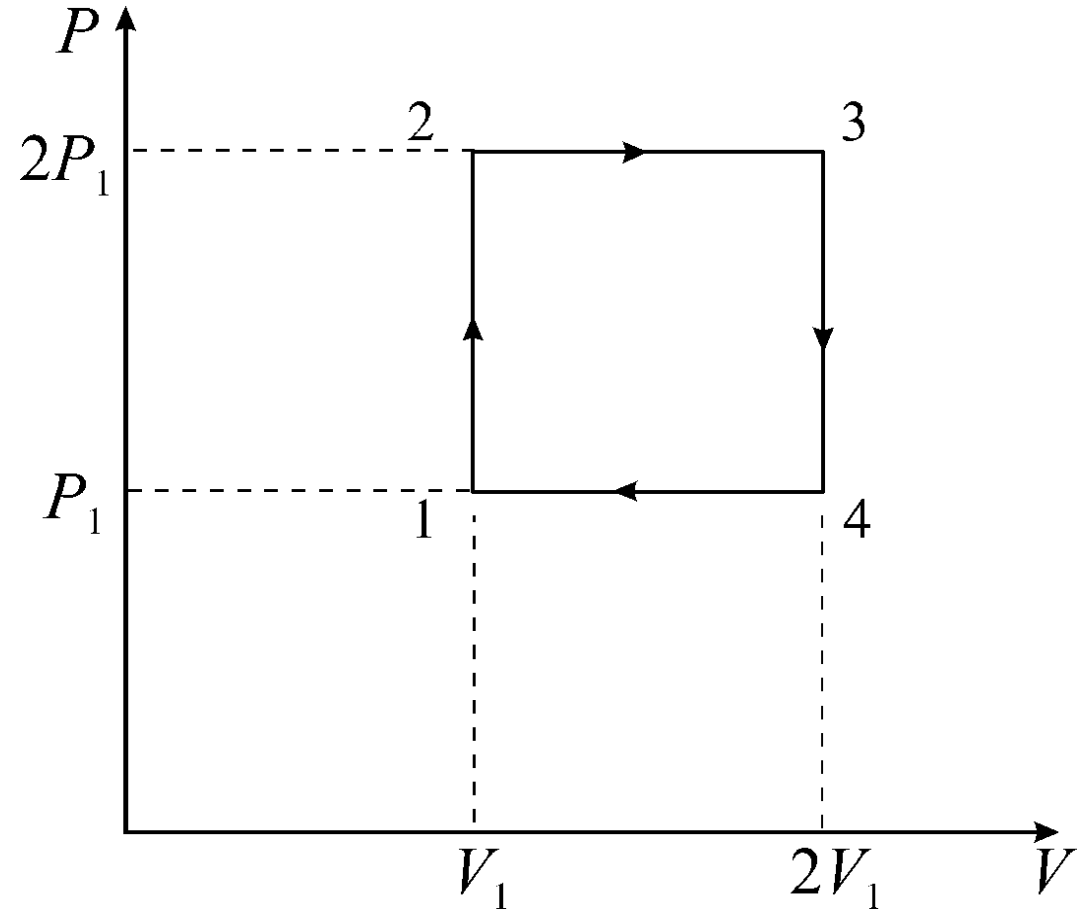
# Циклические процессы

- Для простоты расчетов будем считать, что в процессе работы нашего цикла объем и давление изменяются в два раза (см. рисунок). Работу цикла начнем из состояния 1. Первым процессом будет изохорический процесс  $1 \rightarrow 2$ , в котором давление вырастает от  $P_1$  до  $2P_1$ . В этом процессе тепловая машина получает тепло от нагревателя. В процессе  $2 \rightarrow 3$  газ расширяется при постоянном давлении, совершая при этом работу. Подводимое от нагревателя тепло сохраняет давление постоянным. В процессе  $3 \rightarrow 4$  тепло из машины отдается в холодильник в изохорическом процессе. Наконец, в процессе  $4 \rightarrow 1$  мы постоянным давлением сжимаем газ и также отводим тепло в холодильник. Это процесс возвращает газ в исходное состояние.



# Циклические процессы

- Перейдем к вычислению к.п.д. этого процесса. Для этого есть два пути. Можно непосредственно найти работу цикла  $A$  и разделить ее на полученное от холодильника тепло  $Q_1$ . Или найти отношение  $Q_2/Q_1$  и затем найти к.п.д. Выбор пути определяется удобством вычислений. В данной задаче мы прибегнем к первому способу.



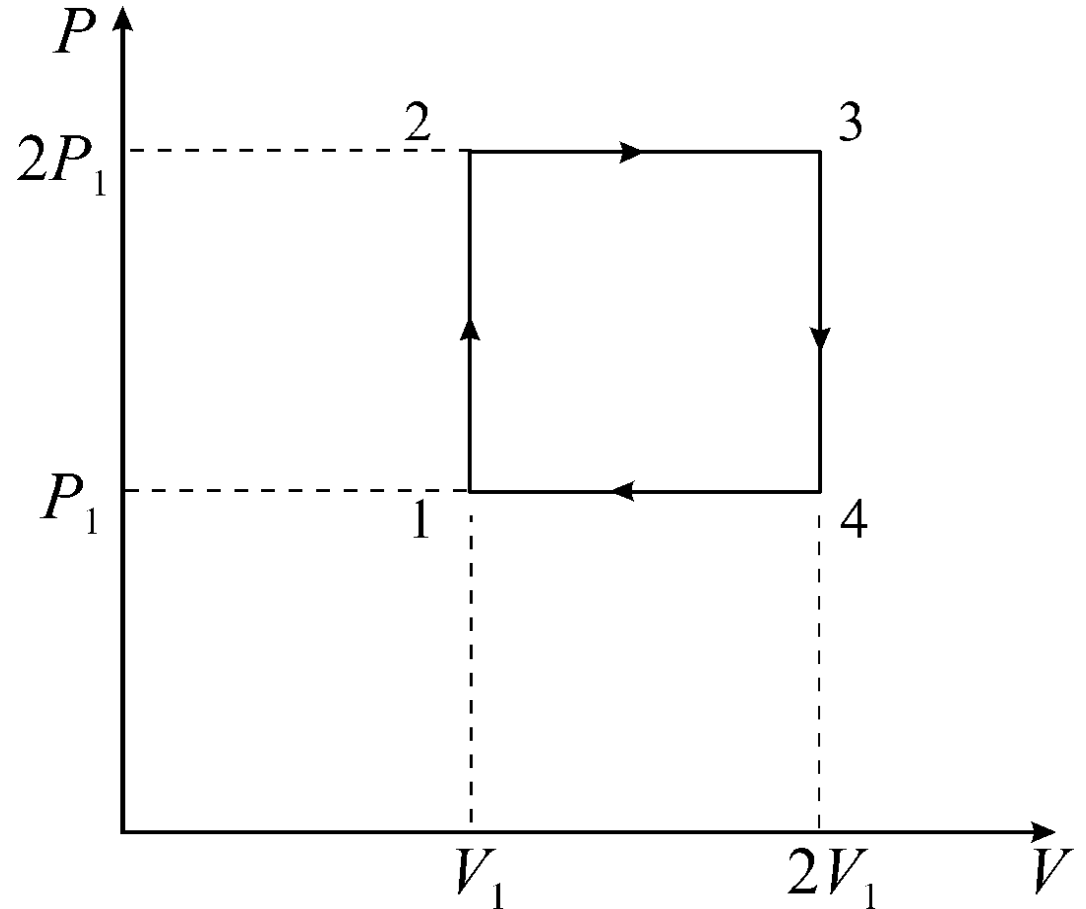
# Циклические процессы

Работа цикла равна площади на  $P$ - $V$  диаграмме, ограниченной отображающими процессы цикла кривыми. Это утверждение справедливо для любого цикла. Из рисунка легко видеть, что эта площадь, а, следовательно, и работа равны

$$A = PV = RT_1.$$

Вычислим теперь тепло, полученное машиной от нагревателя. Оно равно сумме теплоты, полученной в процессе  $1 \rightarrow 2$  и  $2 \rightarrow 3$ , а именно:

$$Q_1 = c_V(T_2 - T_1) + c_p(T_3 - T_2).$$



# Циклические процессы

Далее из рисунка и уравнения состояния имеем

$$T_2 = 2T_1, T_3 = 4T_1,$$

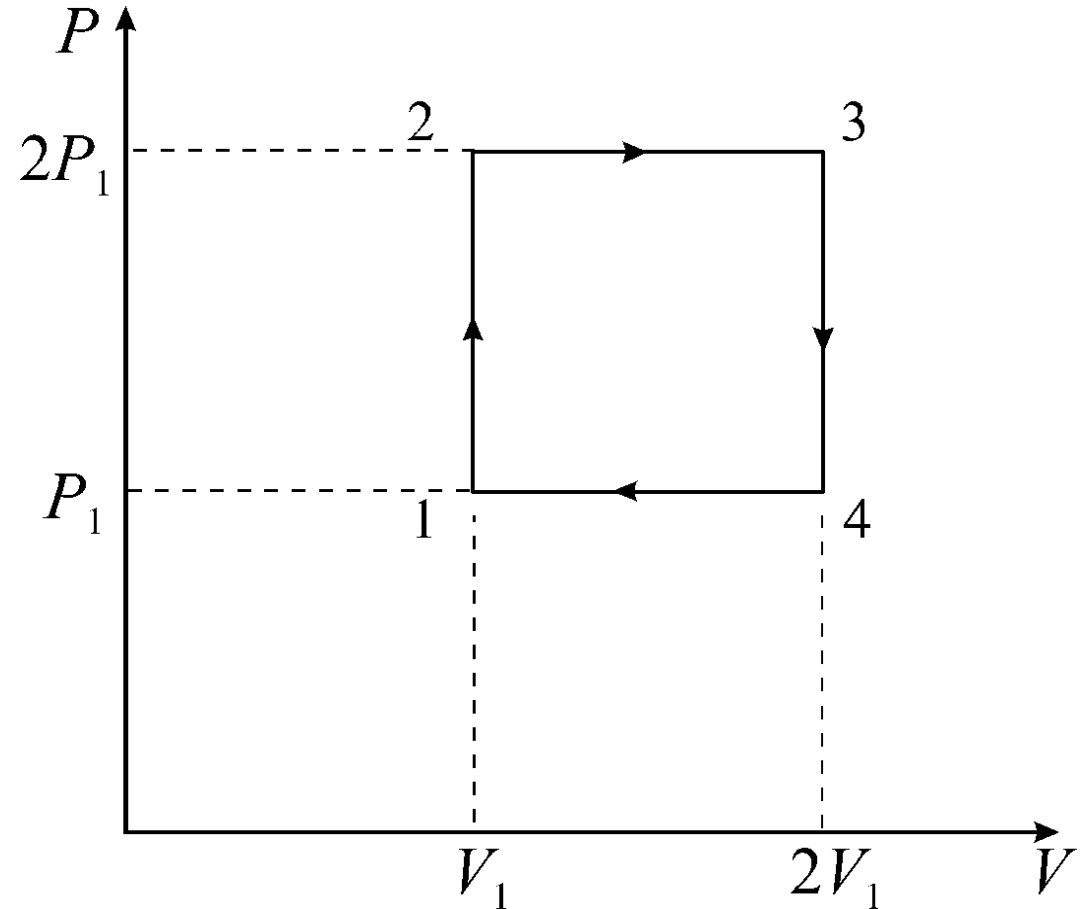
И, соответственно,

$$Q_1 = c_V T_1 + 2c_p T_1 = (3c_V + 2R)T_1.$$

Теперь легко найти и к.п.д. цикла:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{RT_1}{(3c_V + 2R)T_1} = \frac{1}{2 + \frac{3c_V}{R}}.$$

Если использовать в качестве рабочего двухатомный газ, то к.п.д. этого цикла оказывается приблизительно равным 10%.



# Двигатель внутреннего сгорания

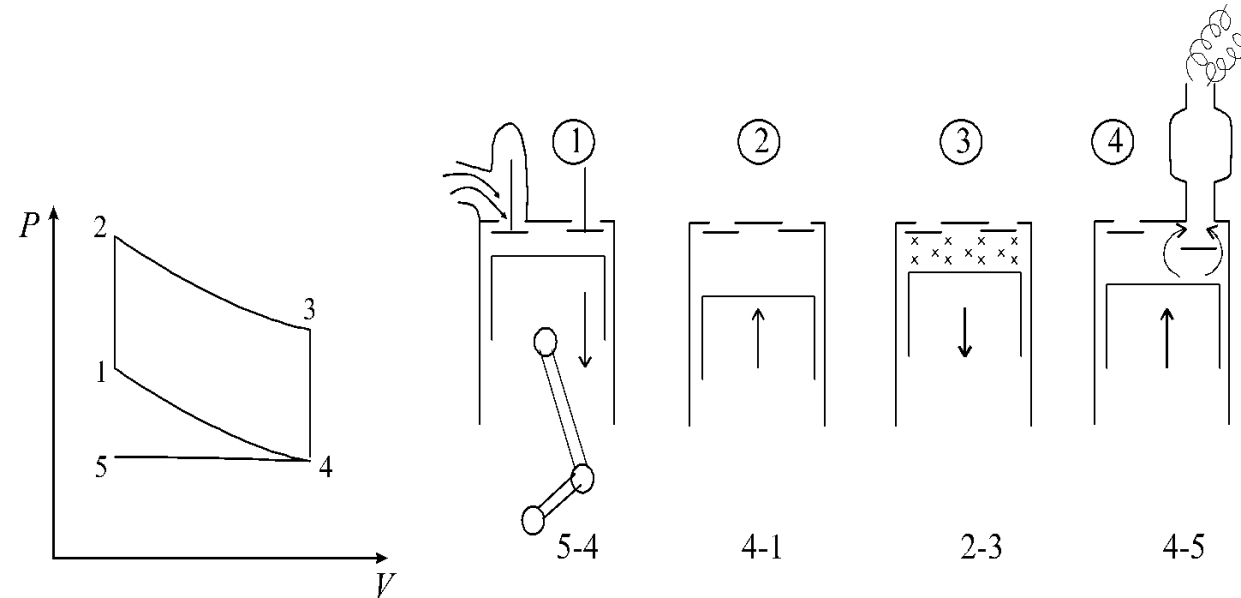
- Рассмотрим термодинамический цикл работы реальной тепловой машины – двигателя внутреннего сгорания. Его изобрел в 1876 году немецкий инженер Николаус Отто, а Готлиб Даймлер и Карл Бенц применили его в автомобилестроении. С тех пор он не претерпел принципиальных изменений.





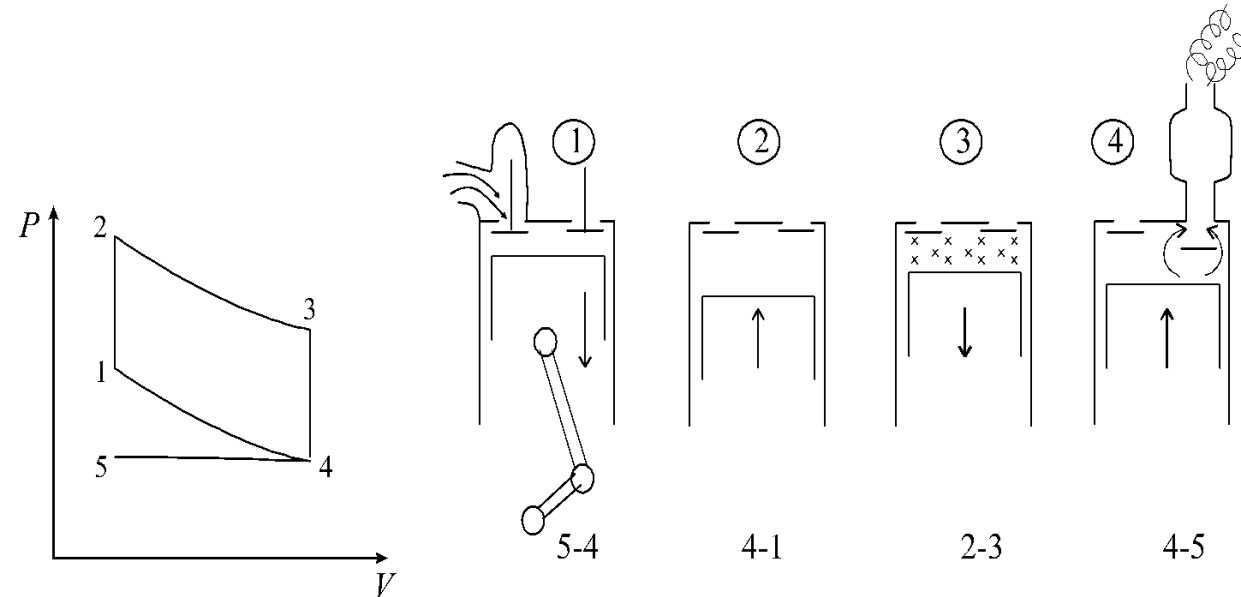
# Двигатель внутреннего сгорания

- Рабочий цилиндр двигателя имеет в своем составе поршень, соединенный с коленчатым валом, преобразующим поступательное движение поршня во вращательное, которое в конце концов через трансмиссию передается колесам. В верхней части двигателя находятся два клапана: впускной – он служит для впуска в цилиндр смеси бензина и воздуха, и выпускной – для выпуска отработанных газов. Там же расположена свеча зажигания (на схеме не изображена).



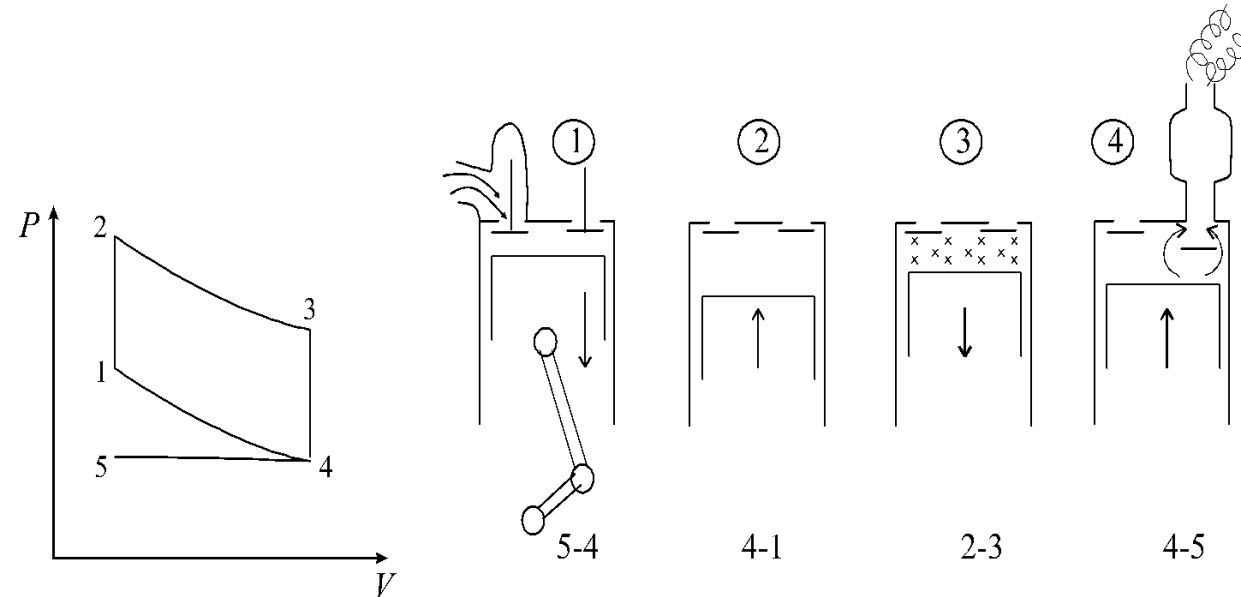
# Двигатель внутреннего сгорания

- Порядок работы двигателя следующий: В начале работы поршень находится в верхнем положении и начинает двигаться вниз (процесс 5-4). В это время впускной клапан открыт и в цилиндр с помощью атмосферного давления поступает бензиново-воздушная смесь. Давление в цилиндре в это время равно атмосферному и это процесс отображается на  $P$ - $V$  диаграмме прямой горизонтальной линией. Следующий процесс – сжатие, процесс 4-1. Поршень, толкаемый коленчатым валом, идет вверх сжимая горючую смесь, оба клапана закрыты. Поскольку движения поршня происходят быстро, теплообмен газа со стенками мал, процесс можно считать адиабатическим. Когда поршень достигает верхнего положения, в свече зажигания инициируется высоковольтный электрический разряд, поджигающий рабочую смесь. Бензиново-воздушная смесь сгорает очень быстро, объем за это время практически не меняется, и мы вправе представлять этот процесс изохорическим нагревом 1-2.



# Двигатель внутреннего сгорания

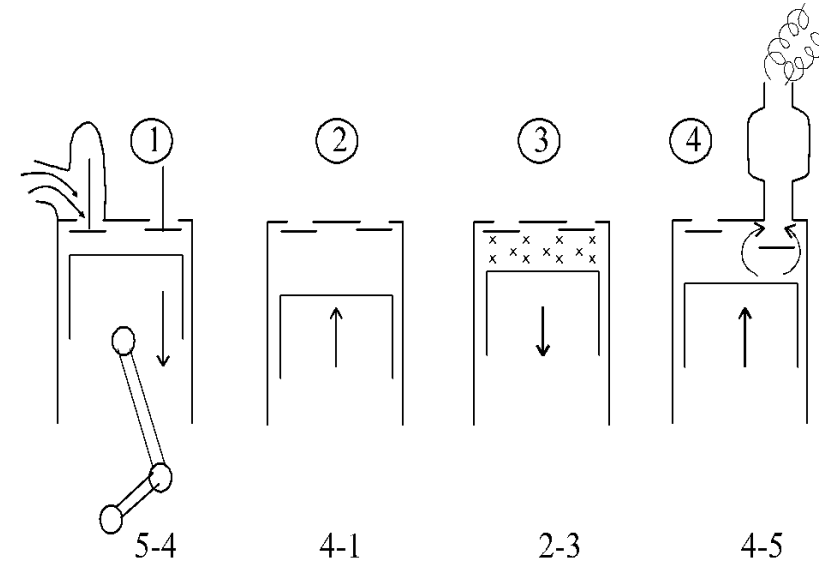
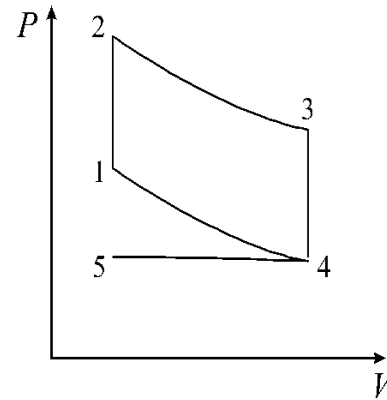
- Следующий процесс – рабочий ход поршня (2-3). При закрытых клапанах газ расширяется, толкая поршень, который через коленчатый вал и трансмиссию вращает колеса и перемещает остальные три цилиндра четырехтактного двигателя. Затем открывается выпускной клапан, и при постоянном объеме давление в цилиндре падает до атмосферного. Этот процесс (3-4) мы аппроксимируем изотермическим охлаждением. В процессе (4-5) поршень идет вверх при открытом выпускном клапане, выталкивая отработанные газы в выхлопную трубу.



# Двигатель внутреннего сгорания

Тепло в двигатель подводится в изохорическом процессе 1-2 (сгорание бензина). Следовательно,  $Q_1 = c_V(T_2 - T_1)$ . В адиабатических процессах тепло в не подводится и не отводится. В холодильник (окружающую среду) тепло в нашей модели отводится в изохорическом процессе 3-4. Следовательно,  $Q_2 = c_V(T_3 - T_4)$ .

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{c_V(T_3 - T_4)}{c_V(T_2 - T_1)} = 1 - \frac{T_4 \left( \frac{T_3}{T_4} - 1 \right)}{T_1 \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right)}$$



# Двигатель внутреннего сгорания

Обозначим через  $V_1$  объем газа до сжатия (состояния 3 и 4), и через  $V_2$  – после сжатия (состояния 1 и 2). Эти объемы и соответствующие температуры связаны уравнениями адиабаты

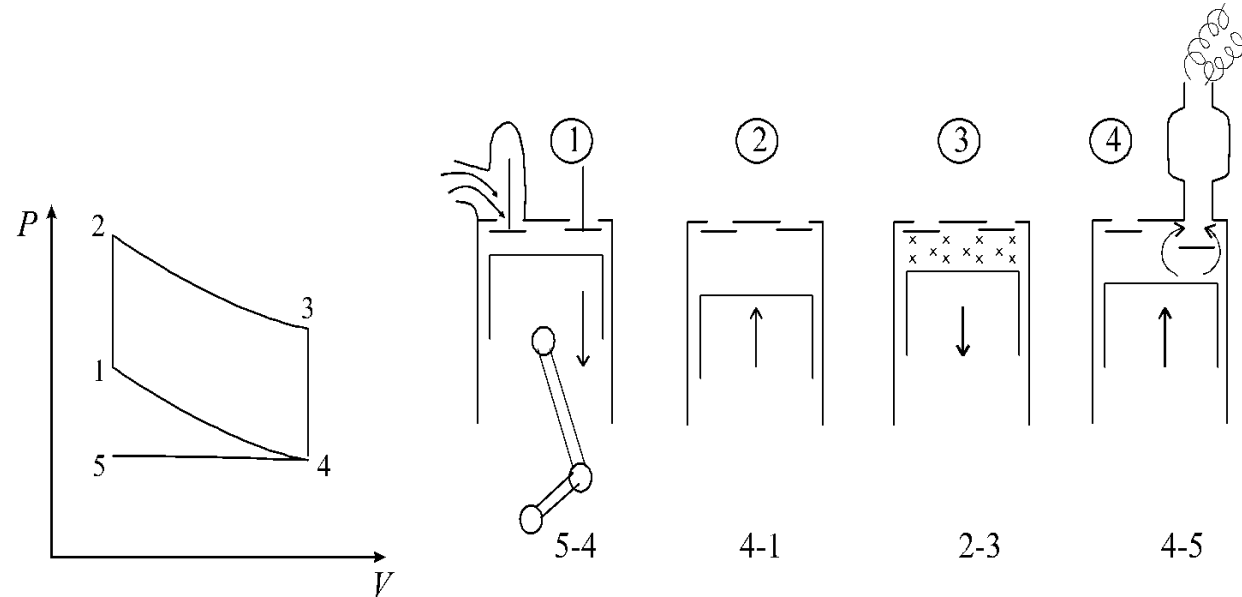
$$T_4 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_2^{\gamma-1},$$
$$T_3 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}.$$

Отсюда следует

$$\frac{T_3}{T_4} = \frac{T_2}{T_1},$$

Что приводит к сокращению круглых скобок в (13.7).  
С другой стороны

$$\frac{T_4}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}.$$



# Двигатель внутреннего сгорания

● окончательно получаем для к.п.д.

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}.$$

Полезно ввести степень сжатия  $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$ .

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}.$$

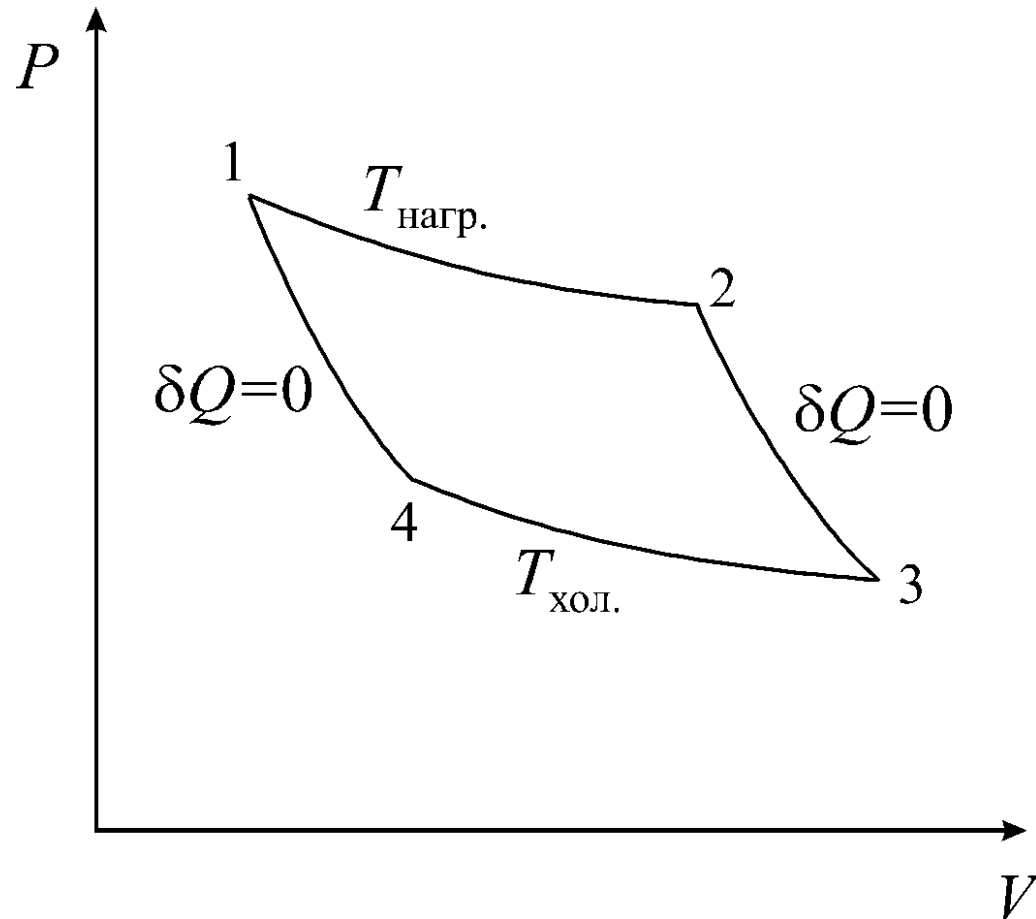
Отсюда следует, что к.п.д. растет с увеличением степени сжатия. Степень сжатия в свою очередь ограничена возможностью самовоспламенения рабочей смеси при больших адиабатических сжатиях и соответственно больших температурах. Соответственно к.п.д. получается порядка 70%.

# Цикл Карно

- Рассмотрим теперь машину Карно, работающую по замкнутому циклу, который носит название цикла Карно. Не будет преувеличением сказать, что цикл Карно и следующие из него выводы являются краеугольным камнем термодинамики и крайне важны для ее понимания.

# Цикл Карно

- Рабочим веществом в машине Карно является идеальный газ. Все процессы цикла являются квазистатическими. В процессе 1-2 газ, изотермически расширяясь, совершает работу. Для поддержания температуры постоянной к нему подводят тепло от нагревателя. Процесс 2-3 – адиабатический, газ совершает работу за счет внутренней энергии, тепло не подводится. В процессе 3-4 мы изотермически сжимаем газ, отдавая тепло холодильнику. Затем (процесс 4-1) мы с помощью адиабатического процесса возвращаем газ в исходное состояние.





# Цикл Карно

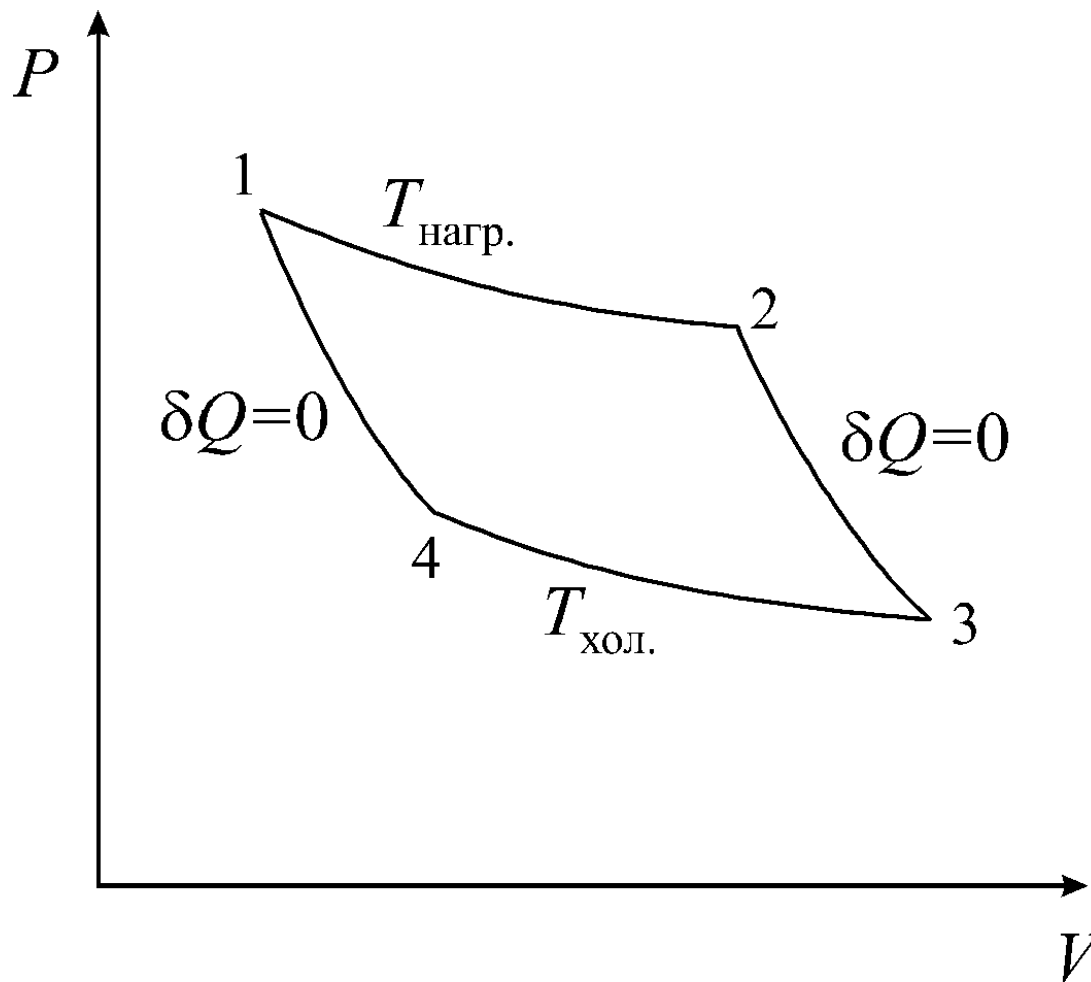
Рассчитаем к.п.д. этого цикла. Для этого найдем тепло, полученное от нагревателя  $Q_1$ , и тепло, отданное холодильнику  $Q_2$ . В изотермическом процессе 1-2 внутренняя энергия не меняется, и подведенное тепло равно работе процесса. В таком случае

$$Q_1 = RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right).$$

Аналогично получим для процесса 3-4

$$Q_2 = RT_2 \int_{V_4}^{V_3} \frac{dV}{V} = RT_2 \ln \left( \frac{V_3}{V_4} \right).$$

Здесь  $T_1$  и  $T_2$  – температуры нагревателя и холодильника соответственно



# Цикл Карно

Далее имеем

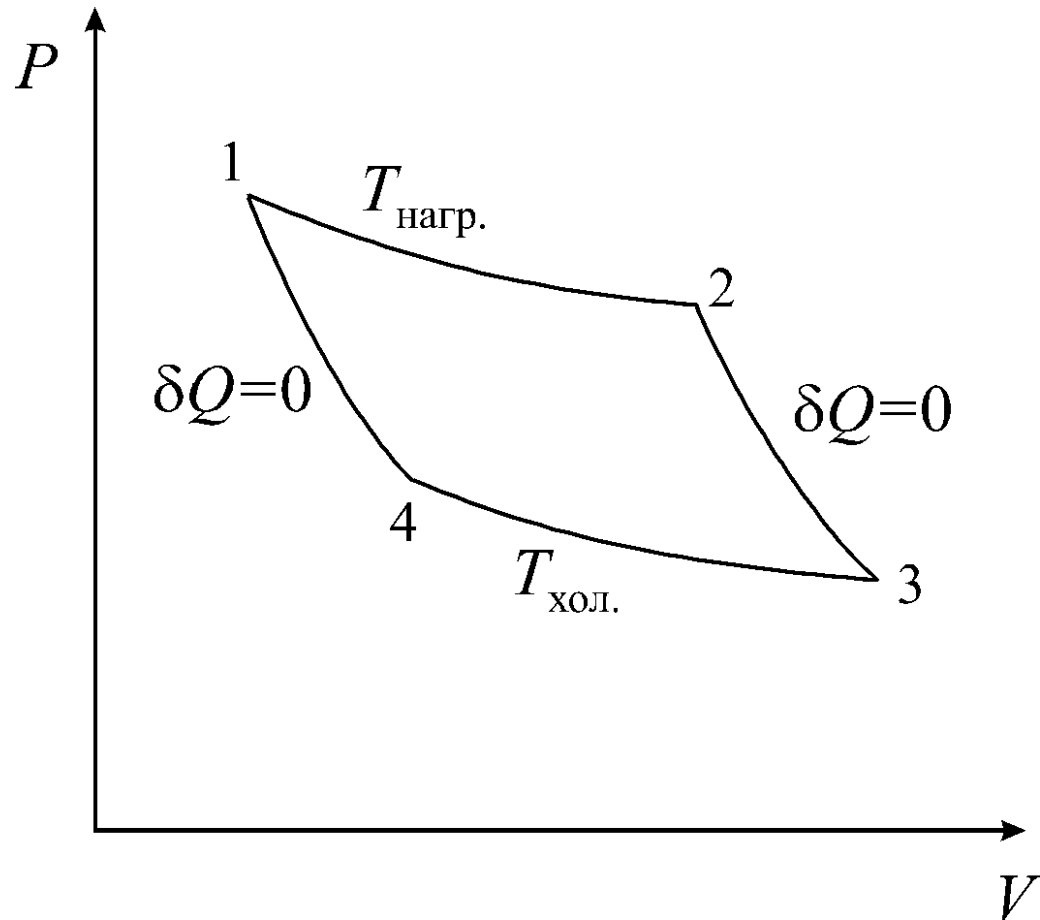
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{T_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}.$$

Из уравнений адиабат получаем

$$\begin{aligned} T_2 V_4^{\gamma-1} &= T_1 V_1^{\gamma-1}, \\ T_2 V_3^{\gamma-1} &= T_1 V_2^{\gamma-1}. \end{aligned}$$

Отсюда логарифмы сокращаются, и мы окончательно получаем

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



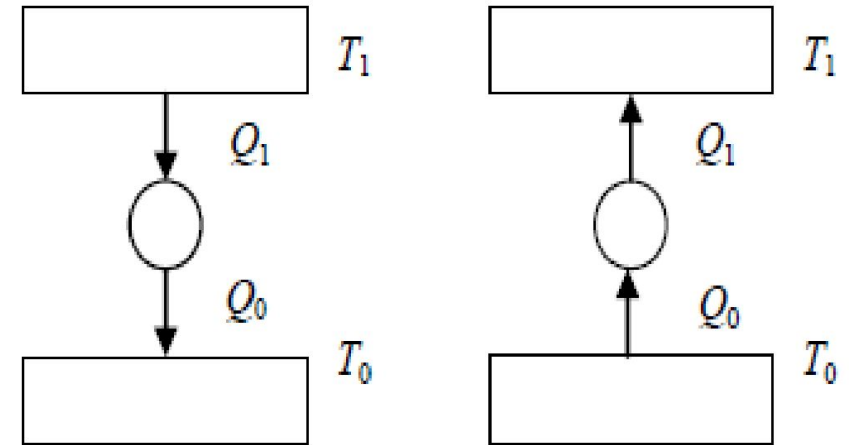
# Цикл Карно

- Таким образом, к.п.д. цикла Карно зависит только от температур холодильника и нагревателя. В дальнейшем мы покажем, что не существует двигателя, работающего между температурами  $T_1$  и  $T_2$  и имеющего к.п.д. больший, чем у машины Карно. Подчеркнем еще раз: к.п.д. машины Карно – максимально возможный для данного отношения температур холодильника и нагревателя.

# Холодильная машина, тепловой насос

- Холодильной машиной является любая тепловая машина, работающая в обратном цикле, когда все процессы проводятся «против часовой стрелки» .
- Эффективность ее работы характеризуется холодильным коэффициентом  $\varepsilon$ , являющимся отношением тепла, отнятого от холодильника  $Q_2$  к затраченной на это работе. Во избежание путаницы со знаками мы будем далее везде пользоваться модулями тепла.

- $\varepsilon = \frac{Q_2}{A}, \quad A = |Q_1| - |Q_2|.$



Тепловая машина    Холодильная машина

# Холодильная машина, тепловой насос

Холодильный коэффициент машины, работающей по обратному циклу, легко связать с к.п.д. этой же машины, работающей в прямом цикле.

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}, \text{ откуда } \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{1}{1-\eta}.$$

Тогда

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{|Q_1| - |Q_2|} = \frac{1}{\frac{|Q_1|}{|Q_2|} - 1} = \frac{1}{\frac{1}{1-\eta} - 1} = \frac{1-\eta}{\eta}.$$

Для цикла Карно  $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ ,

$$\varepsilon = \frac{1 - \frac{T_1 - T_2}{T_1}}{\frac{T_1 - T_2}{T_1}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

# Холодильная машина, тепловой насос

Отсюда видно важное различие между мерой эффективности прямого и обратного циклов. Максимальный к.п.д. тепловой машины зависит от отношения температур холодильника и нагревателя, но всегда  $0 \leq \eta < 1$ . Для холодильного коэффициента ограничения сверху отсутствуют ( $0 \leq \varepsilon < \infty$ ). Большие коэффициенты достигаются при охлаждении на малое число градусов (аналогичная машина, работающая в прямом цикле, имеет в таких условиях малый к.п.д.)

# Холодильная машина, тепловой насос

В тепловом насосе за счет произведенной работы также происходит перенос тепла от источника с низкой температурой к резервуару с более высокой температурой. От холодильной машины тепловой насос отличается тем, что целью его работы служит не охлаждение тела путем отнятия теплоты, а нагревание полезного пространства (обычно помещения). При этом охлаждается какой-нибудь значительный по массе объект (например, грунт возле дома или близлежащий водоем). Типичное отношение произведенного тепла к затраченной энергии (т.е. коэффициент  $\varepsilon$ ) для используемых на практике тепловых насосов лежит обычно в диапазоне от 2,5 до 5. Это означает, что, например, на 1 кВт затраченной (электрической) энергии тепловой насос производит от 2,5 до 5 кВт тепловой энергии.

# Второе начало термодинамики

- Второе начало термодинамики, также, как и первое, является обобщением экспериментальных данных и наблюдений за термодинамическими процессами. Первым над этими вопросами задумался Сади Карно. Ясную и четкую формулировку второго начала дали в 1850 – 1851 гг. независимо друг от друга немецкий физик Р. Клаузиус и шотландский физик В. Томсон.



# Второе начало термодинамики

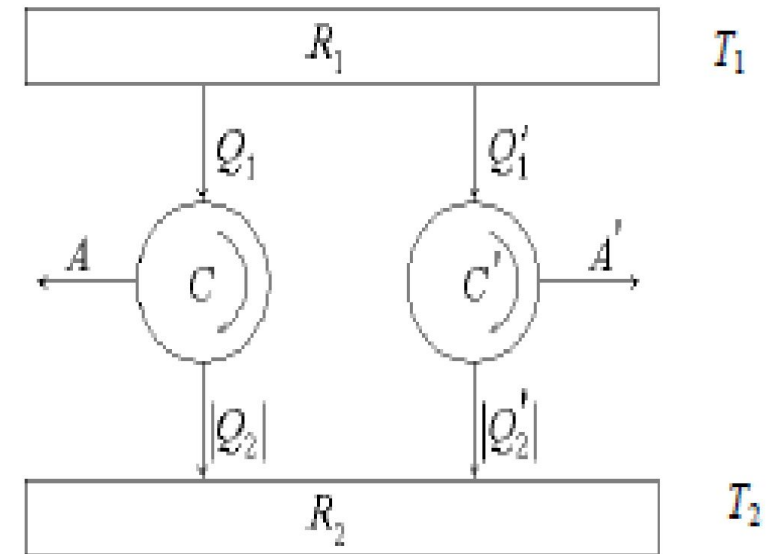
- Формулировка Томсона:
- «Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара».
- В формулировке существенно указание, что процесс должен быть круговым. В самом деле, например, газ, изотермически расширяясь, способен производить работу за счет внутренней энергии, но двигателя на основе этого процесса не создать.

# Второе начало термодинамики

- Формулировка Клаузиуса:
- «Теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому».
- В этой формулировке имеет значение слово «самопроизвольно», т.е. без совершения работы. В противном случае, как мы только что видели на примере холодильной машины, переход тепла к более нагретому телу возможен.

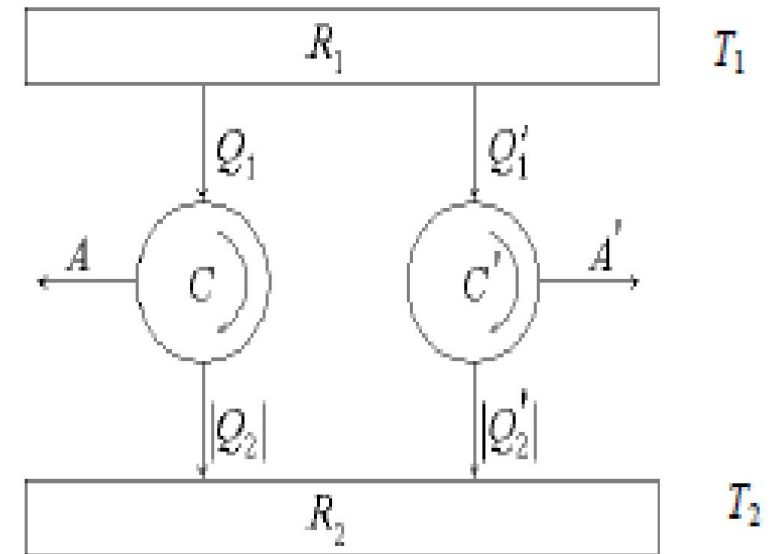
# Эквивалентность формулировок второго начала термодинамики

- Формулировка Томсона эквивалентна формулировке Клаузиуса.
- Предположим обратное. Пусть теплота может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу к телу более нагретому. Тогда берется тепловая машина и проводится круговой процесс, в результате которого машина отнимает у нагревателя теплоту  $Q_1$ , передает холодильнику тепло  $Q_2$ , а за счет их разницы совершает работу  $A = Q_1 - Q_2$



# Эквивалентность формулировок второго начала термодинамики

- Формулировка Томсона эквивалентна формулировке Клаузиуса.
- Затем теплота  $Q_2$  самопроизвольно (мы предположили, что это возможно) возвращается от холодильника к нагревателю. Состояние холодильника, таким образом, не изменяется. Единственным результатом данного кругового процесса является производство работы за счет эквивалентного ей количества теплоты, полученного от нагревателя. Но это есть нарушение формулировки Томсона, согласно которой такой переход невозможен.



# Эквивалентность формулировок второго начала термодинамики

- Из формулировки Клаузиуса следует формулировка Томсона.
- Пусть возможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара. Если с помощью этой проводить обратный цикл холодильной машины, то получится, что в результате теплота перейдет от менее нагретого тела к более нагретому. Других изменений не происходит. Но это есть нарушение формулировки Клаузиуса.
- Таким образом, обе формулировки второго начала термодинамики эквивалентны.

# Эквивалентность формулировок второго начала термодинамики

- Существуют и другие формулировки второго начала. Одной из них является принцип Карно, который гласит, что к.п.д. машины, работающей по обратимому циклу Карно, не зависит от природы рабочего вещества и устройства машины, а определяются только температурами нагревателя и холодильника. При этом к.п.д. необратимой машины, имеющей те же самые тепловые резервуары, меньше к.п.д. обратимого цикла Карно. Доказательство этого положения строится на рассуждениях, аналогичным предыдущим рассуждениям об эквивалентности двух формулировок второго начала, и мы их здесь опускаем.

# Энтропия

- Анализируя работу машины Карно, Клаузиус обратил внимание на следующее уже известное нам равенство:

- 

$$\bullet \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

- 

- Он записал его в дифференциальной форме и положил считать теплоту, поступающую в машину Карно положительной, а теплоту, отдаваемую холодильнику отрицательной. В итоге получилось выражение:

- 

$$\bullet \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0.$$

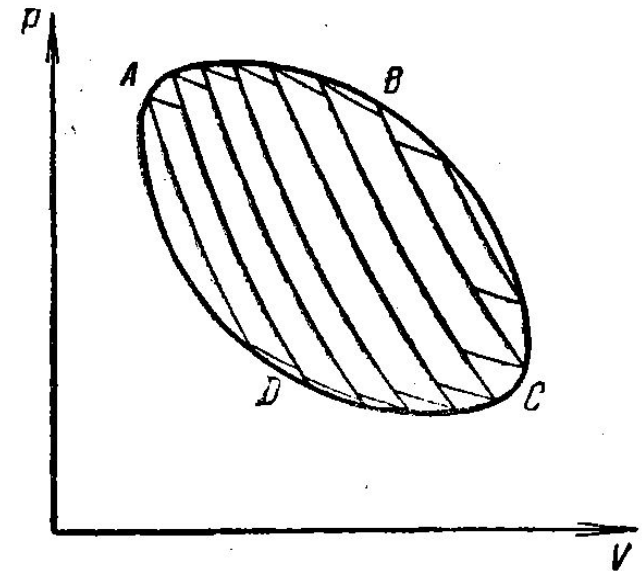
# Энтропия

Далее он обратил внимание, что любой циклический обратимый процесс может быть приближенно разбит на множество бесконечно малых циклов Карно.

При осуществлении всех этих циклов Карно части каждой из адиабат, проходимые два раза выпадут. В итоге мы получим

$$\sum \frac{\delta Q_1}{T_1} + \sum \frac{\delta Q_2}{T_2} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

что означает: интеграл по замкнутому контуру от функции  $\frac{\delta Q}{T}$  равен нулю.





# Энтропия

- В математическом анализе доказывается теорема о том, что если интеграл от какой-то величины по замкнутому контуру равен нулю, то эта величина является функцией двух переменных или на языке термодинамики – функцией состояния, изменение которой определяется начальным и конечным состояниями и не зависит от пути перехода из одного состояния в другое. Клаузиус назвал эту функцию энтропией и обозначил  $S$ . Ее дифференциал в таком случае равен

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

# Энтропия

- Энтропия определена с точностью до константы

- 

- $S = \int \frac{\delta Q}{T} + const$

- Для разности энтропий в состояниях 1 и 2 имеем выражение

- 

- $\Delta S_{1-2} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ .

# Энтропия

Найдем энтропию моля идеального газа. Из первого начала термодинамики получим

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{c_V dT + p dV}{T} = \frac{c_V dT}{T} + R \frac{dV}{V}.$$

Проинтегрировав получим

$$S = c_V \ln T + R \ln V + \text{const} = \ln(T^{c_V} V^R) + \text{const}.$$

# Энтропия

- Или, используя формулу Майера  $R = c_p - c_V$

- 

$$S = \ln \left( TV^{\frac{R}{c_V}} \right)^{c_V} + const = c_V \ln(TV^{\gamma-1}) + const.$$

- 

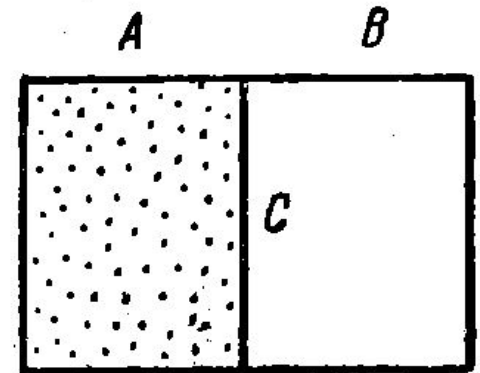
- Выражение в круглых скобках – не что иное, как уравнение адиабаты. Отсюда следует, что в адиабатическом процессе энтропия сохраняется. Поэтому этот процесс еще называют изоэнтропийным.

# Энтропия

- Поскольку энтропия является функцией состояния, это позволяет найти изменение энтропии и при неравновесных процессах, хотя прямой расчет из  $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c(T)dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV$  невозможен, т.к. это соотношение справедливо только для равновесных процессов. В случае неравновесных процессов, если известны начальное и конечное состояние, мы можем подобрать процесс или сумму процессов, переводящих систему из начального состояния в конечное. Найденное в этом случае изменение энтропии будет таким же, как и при неравновесном процессе, поскольку начальные и конечные состояния совпадают, а энтропия является функцией состояния.

# Энтропия

- Рассмотрим это на примере необратимое расширения газа. Пусть в цилиндре в одной его половине объёмом  $V_1$  находится идеальный газ при температуре  $T_1$ , во второй половине, отделенной тонкой, хрупкой перегородкой вакуум. Перегородка мгновенно ломается, и газ занимает весь объём. Это процесс называется процессом Гей-Люсака



# Энтропия

- Найдем изменение энтропии. В конечном состоянии температура останется прежней  $T_1$ , т.к. газ не совершает работу и тепло не подводится. Поэтому естественно найти изменение энтропии при изотермическом расширении газа от  $V_1$  до  $2V_1$ . В этом случае
- 
- $$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c(T)dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV = \int_{V_1}^{2V_1} \frac{P}{T} dV = \int_{V_1}^{2V_1} \frac{RT}{V} dV = R \ln 2.$$
- 
- Таким образом, при неравновесных процессах энтропия замкнутой системы возрастает. Это утверждение также является одной из формулировок второго начала термодинамики.

# Энтропия

- В 1872 году австрийский физик Людвиг Больцман показал статистический характер второго начала термодинамики, связав энтропию замкнутой системы с числом возможных микросостояний, реализующих данное макросостояние. Его знаменитая формула выглядит так:

$$S = k \ln W,$$

- где  $W$  – вероятность данного макросостояния системы. Связь между термодинамическим и статистическим определениями энтропии раскрывается статистической физике, что находится за рамками нашего курса.



# Термодинамические потенциалы

- Используя функцию состояния – энтропию – мы можем ввести еще четыре функции состояния. Их называют термодинамическими потенциалами, и они по существу представляют собой формальный аппарат термодинамики, с помощью которого удобно исследовать реальные термодинамические системы. С механической потенциальной энергией их объединяет то свойство, что термодинамические потенциалы замкнутой системы стремятся к минимуму. Иными словами, система устойчива при минимуме термодинамического потенциала.

# Внутренняя энергия

- Первый из термодинамических потенциалов нам уже известен. Это – внутренняя энергия. Запишем ее дифференциал. Здесь и далее речь будет идти о потенциалах идеального газа. Выразим этот дифференциал из первого начала термодинамики
- - $dU = TdS - PdV.$
- 
- Функции, стоящие под знаком дифференциала, называют естественными переменными термодинамического потенциала. Для внутренней энергии это переменные  $S$  и  $T$ .

# Энтальпия

- Второй термодинамический потенциал мы назовем энтальпией и определим как  $H = U + PV$ . Тогда, исключив  $U$ , получим
  - $dH = TdS + VdP$ .
- 
- Так как  $TdS = \delta Q$ , то при постоянном давлении  $dH = \delta Q$ . Отсюда видно, что энтальпия есть такая функция состояния, приращение которой при постоянном давлении равно количеству теплоты, полученному системой. По этой причине энтальпию называют также тепловой функцией или теплосодержанием. Энтальпия играет важную роль в решении задач физической химии, поскольку многие химические реакции протекают при постоянном давлении.

# Свободная энергия и Потенциал Гиббса

Особенно важное значение в термодинамике имеют две функции состояния: свободная энергия  $F$ , введенная Гельмгольцем, и термодинамический потенциал Гиббса  $G$ . Эти функции определяются выражениями

$$F = U - TS,$$
$$G = F + PV = U - TS + PV.$$

Для их дифференциалов легко получить

$$dF = -SdT - PdV,$$
$$dG = -SdT + VdP.$$

# Свободная энергия

- Остановимся подробнее на свободной энергии. Поскольку  $dF$  – полный дифференциал, то переменные  $-S$  и  $-P$  являются частными производными  $F$  по температуре и объему соответственно. Тогда можно записать

- 

$$\bullet dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV.$$

# Свободная энергия

Отсюда  $S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$  и  $P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)$ . Продифференцируем теперь в (13.25) энтропию по объему, а давление по температуре. В итоге находим

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

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

Из математического анализа известно, что порядок дифференцирования не важен. В итоге получаем

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

Это и подобные ему соотношения, полученные из других термодинамических потенциалов называются соотношениями Максвелла и играют важную роль в термодинамических расчетах.

# Применение соотношений Максвелла

Продифференцируем (выражение для свободной энергии по объему).  
Получим

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

соотношения Максвелла получаем

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

Это выражение полезно тем, что устанавливает непосредственную связь между внутренней энергией и параметрами уравнения состояния. Оно широко используется в термодинамической практике

# Химический потенциал

- Естественные переменные термодинамических потенциалов делятся на экстенсивные ( $V, S$ ) и интенсивные ( $T, P$ ). Экстенсивные переменные меняются, при делении системы на части, а значит, зависят и от количества частиц. Интенсивные переменные от количества частиц не зависят.
- Замечательным свойством потенциала Гиббса является то, что его естественными переменными являются интенсивные давление и температура.



# Химический потенциал

- Предположим теперь, что в результате фазовых переходов или химических реакций происходит изменение числа частиц в системе. Системы с переменным числом частиц называются открытыми. Общий вид зависимости потенциала от естественных переменных и числа частиц  $N$  будет выглядеть так

- 

- $G = G(T, P, N),$

- а его дифференциал

- 

- $dG = -SdT + VdP + \frac{\partial G(T,P)}{\partial N} dN.$

# Химический потенциал

- Отсюда с учетом того что  $T$  и  $P$  не зависят от  $N$  получим

- 

- $G = N \frac{\partial G(T,P)}{\partial N}$ .

- Величина  $\mu(T, P) = \frac{\partial G}{\partial N}$  называется химическим потенциалом.

- 

- $G = N\mu(T, P)$ .

# Химический потенциал

- Это соотношение позволяет ввести удельные потенциалы Гиббса: на единицу массы, на моль и т.д. Например, молярный потенциал Гиббса – это  $g = N_A \mu(T, P)$ .
- В дальнейшем мы покажем, что равновесие открытых систем (например, воды и пара) обусловлено равенством их удельных потенциалов Гиббса или химических потенциалов.

До следующей лекции

