

Лекция 2

Начала термодинамики; понятие энтропии; следствия термодинамических законов

1

Первый закон термодинамики Энергия

Это слово в современной науке очень многозначное.

В механике различают **потенциальную энергию** (энергию взаимодействия) и **кинетическую энергии** (энергию движения)

Энергией обладают все виды полей. По этому признаку различают: **электромагнитную** (разделяемую иногда на электрическую и магнитную энергии), **гравитационную** и **ядерную** энергии (последняя также может быть разделена на энергию слабого и сильного взаимодействия).

В химии рассматриваются такие величины как **энергия связи** и **энтальпия**, имеющие размерность энергии, отнесённой к количеству вещества.

Термодинамика имеет дело с **внутренней энергией**

$$U_{full} = U_{kinetic} + U_{potential} + U_{internal}$$

$$U_{internal} = U_{kin.part.} + U_{part.interaction}$$

$$U_{kin.part.} = U_{transl} + U_{rotary} + U_{oscillating}$$

$$1 \text{ Дж} = 1 \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{с}^2} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}$$

$$1 \text{ эрг} = 1 \frac{\text{г} \cdot \text{см}^2}{\text{с}^2} = 1 \text{ дин} \cdot \text{см}$$

$$1 \text{ эрг} = 10^{-7} \text{ Дж}$$

2

Четкая формулировка закона сохранения энергии была дана во второй половине XIX века (вплоть до XIX века энергию не считали общей и универсальной физической величиной).

Наиболее весомый вклад в идею сохранения энергии как универсального закона Природы внесли:

Юлиус Роберт фон Майер (1814-1878)

Джеймс Прескотт Джоуль (1818-1889)

Герман фон Гельмгольц (1821-1894)

Первое начало можно сформулировать следующим образом:

Тепло δQ , подведенное к системе, тратится на изменение ее внутренней энергии и на совершение работы

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (1)$$

или в интегральной форме $Q_{12} = U_2 - U_1 + W_{12}$

Первое начало термодинамики - это закон сохранения и превращения энергии в самом общем виде, т.е. учитывающий любые формы движения материи. В более образном выражении – это утверждение о невозможности существования вечного двигателя первого рода, т.е. такого устройства, которое, воспроизводя свое первоначальное состояние, совершало бы полезную работу, не требуя при этом никаких энергетических затрат (т.е., находясь как бы в адиабатической оболочке – вариант α).

3

В нашем распоряжении пока три энергетические величины δQ , δW и dU

Для системы с переменным числом частиц первое начало можно сформулировать следующим образом:

Бесконечно малое изменение внутренней энергии dU происходит за счет того, что система поглощает количество тепла δQ , совершает работу δW и за счет изменения числа частиц на dN :

$$dU = \delta Q - \delta W + \mu dN \quad (2)$$

У нас появилась новая энергетическая величина μ , смысл которой достаточно ясен: это изменение внутренней энергии, связанное с таким способом добавления одной частицы в систему, когда она при этом не совершает работы и не получает тепла:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{\delta W=0, \delta Q=0}$$

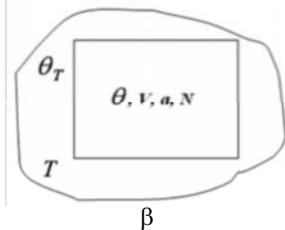
Эта величина названа химическим потенциалом (химия тот вообще-то ни при чем; изменение числа частиц может происходить и через проницаемую перегородку, а не только в результате химической реакции).

Учитывая аддитивный характер внутренней энергии, можно подумать, что изменение энергии системы при добавлении одной частицы совпадает с удельной энергией. Однако в общем случае это не так.

4

Непосредственным следствием первого начала является вывод об однозначности внутренней энергии как функции переменных состояния.

Например, в варианте β фиксации ТС, предположив существование двух макроскопически различных значения внутренней энергии $U' > U''$ при одном и том же наборе переменных состояния (θ, V, a, N) , мы могли бы без изменения термодинамического состояния выделить энергию $\Delta U = U' - U''$, нарушив тем самым первое начало термодинамики.



Однозначность внутренней энергии означает, что эта величина имеет свойство потенциала в том смысле, что изменение внутренней энергии при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 зависит только от начального и конечного состояний системы. Сам же процесс перехода может быть любым, даже неквазистатическим. Работа и количество тепла этим свойством не обладают.

Второе начало термодинамики

В формулировке Рудольфа Юлиуса Клаузиуса (R.J.Clausius, 1985) второй закон термодинамики звучит так: *для любой равновесной (точнее, квазиравновесной) термодинамической системы существует однозначная функция состояния, называемая энтропией, такая, что ее первый дифференциал есть*

$$dS = \frac{1}{\theta} \delta Q, \quad (7)$$

$$S = S(\theta, V, Z, N)$$

или (с математической точки зрения): дифференциальное выражение первого начала термодинамики (5) всегда имеет интегрирующий множитель, равный обратной температуре

Что дает формула (7) ?

Во-первых, в квазистатической теории появляется новая однозначная функция термодинамического состояния (т.е., функция, обладающая свойством потенциальности). Это величина аддитивного типа, т.е.

$$S = S(\theta, V, Z, N) = Ns(\theta, V, Z)$$

Во-вторых, в термодинамических формулах можно окончательно исключить символ δ , так как

$$\delta Q = \theta dS$$

Ограничимся системой, совершающей только работу расширения

$$dU = \delta Q - pdV + \mu dN \quad (3)$$

Так как $U = U(\theta, V, N)$, то

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{V,N} d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\theta,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\theta,V} dN \quad (4)$$

Из этих двух соотношений следует дифференциальная форма:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{V,N} d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\theta,N} + p\right] dV + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\theta,V} - \mu\right] dN \quad (5)$$

В термодинамике принято писать частные производные, указывая, какие переменные при этом фиксируются. Так как в термодинамике используются разные наборы переменных состояния, частные производные могут не совпадать.

$$V = const; N = const : \quad \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{V,N} d\theta = \left(\frac{\partial Q}{\partial \theta}\right)_{V,N} d\theta = C_{V,N} d\theta \quad (6)$$

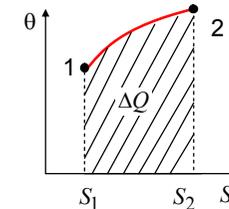
Т.е., коэффициент при $d\theta$ в правой части (5) задан как калорическое уравнение состояния.

Тогда величина будет фигурировать на равных правах с такими параметрами, как $\theta, p, V, \mu, N, Z, B$, в качестве величины, сопряженной в термодинамическом смысле температуре

$$p - V; \quad \theta - S; \quad \mu - N; \quad B - Z$$

В-третьих, площадь под кривой перехода на плоскости $\theta-S$ определяет конечный тепловой эффект этого процесса

$$\Delta Q = \int_1^2 \theta dS$$



Главное же состоит в том, что величина S является полным дифференциалом в переменных, определяющих термодинамическое состояние системы:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{V,N} d\theta + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\theta,V} dN = \quad (8)$$

$$= \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{V,N} d\theta + \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\theta,N} + p\right] dV + \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\theta,V} - \mu\right] dN$$

Вторая часть равенства следует из (5) и (7)

Следовательно, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta,N} = \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\theta,N} + p \right]$ (*)

Дифференцируем (*) по температуре:

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta,N} \right]_V = \frac{1}{\theta} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\theta,N} \right) + \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{V,N} \right] - \frac{1}{\theta^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\theta,N} + p \right]$$

Из той же формулы (8) имеем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{V,N} = \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{V,N}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{V,N} \right]_{\theta} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{V,N}$$

Приравнявая найденные смешанные производные, получим

$$\frac{1}{\theta} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{V,N} = \frac{1}{\theta} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\theta,N} \right) + \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{V,N} \right] - \frac{1}{\theta^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\theta,N} + p \right]$$

Так как внутренняя энергия – потенциальная функция, $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right) = \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)$,

остается формула $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\theta,N} + p = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{V,N}$ (9) 9

Аналогично для произвольных параметров можно найти:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_{\theta,V,N} + B = \theta \left(\frac{\partial B}{\partial \theta}\right)_{V,Z,N}$$

Это означает, что все квадратные скобки дифференциальной формы (5) выражаются через уравнения состояния

$$p = p(\theta, V, Z, N)$$

$$B = B(\theta, V, Z, N)$$

Итак, первые производные внутренней энергии по объему и по обобщенной координате выражаются через термические уравнения состояния. А ее производная по температуре определяет калорическое уравнение состояния (теплоемкость).

Уравнения состояния фактически задают гиперповерхность допустимых состояний в пространстве переменных состояния.

10

Так как $\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{V,Z,N} = \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{V,Z,N}$ и $C_{V,Z,N} = \left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_{V,Z,N} = \left(\frac{\theta dS}{d\theta}\right)_{V,Z,N}$,

то $\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{V,Z,N} = C_{V,Z,N}(\theta, V, Z, N)$

Поэтому равенство вторых смешанных производных внутренней энергии (или условие ее потенциальности) **становится условием непротиворечивости** уравнений состояния термодинамической системы с ее калорическим уравнением состояния

$$\left(\frac{\partial C_{V,Z,N}}{\partial V}\right)_{\theta} = \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{V,Z,N} \right]_{\theta} = \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\theta,Z,N} \right] = \theta \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2}\right)_{V,Z,N} \quad (10)$$

(непосредственно дифференцируем (9))

Аналогично найдем: $\left(\frac{\partial C_{V,Z,N}}{\partial Z}\right)_{\theta} = \theta \left(\frac{\partial^2 B}{\partial \theta^2}\right)_{V,Z,N}$

Второе начало термодинамики не является всеобщим законом природы и имеет отношение только к термодинамическим системам.

Важные следствия

Соотношения, полученные на основе второго начала термодинамики позволяют на основе термодинамического задания системы рассчитать макроскопические характеристики.

Покажем это на примере системы типа «газ»

Так как зависимость термодинамических величин от N (т.е., от количества вещества) нам заранее известна, то достаточно сформулировать процедуру расчета для удельных величин.

По определению: $C_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{V,N}$ Разделим обе части на N :

$$\frac{C_{V,N}}{N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{V,N} \quad \text{это эквивалентно равенству} \quad c_V(\theta, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_V \quad v = \frac{V}{N}$$

Если удельная теплоемкость задана как функция температуры и объема, то последнее соотношение становится дифференциальным уравнением относительно u с правой частью, зависящей только от θ, v

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_V = c_V(\theta, v)$$

Аналогично, если известно уравнение состояния $p = p(\theta, v)$,

то уравнение (9) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\theta,N} + p = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{V,N}$, записанное для удельных величин, 12

Также становится дифференциальным уравнением с известной правой частью:

Действительно, учитывая свойство аддитивности, запишем:
$$\left(\frac{\partial(uN)}{\partial(vN)}\right)_{\theta,N} + p = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{vN,N}$$

Температура и давление – неаддитивные величины.

Следовательно,
$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{\theta} = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{v} - p = \varphi(\theta, v)$$

Пусть система типа «газ» задана с помощью двух уравнений состояния

$$p = p(\theta, v); \quad c_V = c_V(\theta, v) = \frac{1}{N} C_{V,N}(\theta, V, N)$$

1. Это означает, что **имеется система уравнений для удельной внутренней энергии как система дифференциальных уравнений первого порядка в частных производных**, правые части которых представляют собой известные (заданные) функции (совместность этих функций обеспечивается условием (10)).

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_V = c_V(\theta, v); \\ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{\theta} = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v - p \end{cases}$$

13

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_v = \frac{1}{\theta} c_{V,N}(\theta, v) \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{\theta} = \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{\theta} + p \right] \end{cases}$$

и (как и система уравнений для внутренней энергии) определяют эту величину с точностью до постоянной

$$s = s(\theta, v) + s_0$$

а всю энтропию – с точностью до аддитивной постоянной

$$S = Ns(\theta, v) + Ns_0$$

Но **у нас нет никаких дополнительных соображений для определения постоянной** Ns_0 , а первых двух начал термодинамики для этого явно недостаточно. В тех задачах, для решения которых важно знать лишь изменение энтропии, значение этой постоянной не играет роли. Но в целом энтропийная константа – важна, и вопрос об ее определении остается открытым вплоть до формулировки третьего начала термодинамики

15

Эта система уравнений определяет удельную внутреннюю энергию с точностью до некоторой константы u_0 , не зависящей от θ и v .

$$u = u(\theta, v) + u_0$$

Тогда для внутренней энергии всей системы имеем:

$$U = Nu(\theta, v) + Nu_0$$

Определение энергии с точностью до постоянной – это общезначимая проблема, не специфическая только для термодинамики. Так как измеряемые физические величины связаны либо с конечными изменениями энергии, либо с ее производными, то проблема определения u_0 или $U_0 = Nu_0$ решается на уровне договоренности о выборе какого-либо рационального начала отсчета для внутренней энергии (например, **энергии основного состояния системы**).

2. Уравнение

$$C_{V,Z,N} = \left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_{V,Z,N} = \left(\frac{\theta dS}{d\theta}\right)_{V,Z,N}$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta,N} = \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\theta,N} + p \right]$$

полученные выше и записанные для удельных величин, становятся уравнениями для удельной энтропии:

14

3) **Химический потенциал системы** также может быть рассчитан.

По определению и в соответствии с аддитивным характером внутренней энергии находим:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\delta W=0, \delta Q=0} = \left[\frac{\partial}{\partial N} U(S, V, N)\right]_{V,S} = \left[\frac{\partial}{\partial N} Nu\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right)\right]_{V,S} = u - s \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v - v \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s \neq u$$

(ранее это мы просто констатировали)

$s = \frac{S}{N}; \quad v = \frac{V}{N}; \quad u = \frac{U}{N}$

Объединяя первое и второе начала термодинамики, получим

$$\begin{cases} dU = \delta Q - pdV + \mu dN \\ dS = \frac{1}{\theta} \delta Q \end{cases} \quad \longrightarrow \quad \boxed{dU = \theta dS - pdV + \mu dN} \quad (11) \quad \text{STOP}$$

Это уравнение называют основным уравнением термодинамики или **уравнением Гиббса**.

$$N = const: \quad du = \theta ds - pdv \quad (12)$$

$$\implies \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \theta; \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p \quad \text{и} \quad \boxed{\mu = u - \theta s + pv}$$

Эта формула позволяет определить химический потенциал после того, как будут определены внутренняя энергия и энтропия как функции переменных θ и v .¹⁶

4) **Расчет теплоемкостей для любого процесса** также несложен. Обозначим буквой **k** некоторый процесс, заданный, например, в виде линии на поверхности термодинамических состояний, допустимых уравнением состояния $p = p(\theta, v)$. Тогда удельная теплоемкость системы, совершающей этот процесс, есть

$$c_k = \frac{1}{N} \left(\frac{\delta Q}{\delta \theta} \right)_k = \theta \left(\frac{\partial s(\theta, v)}{\partial \theta} \right)_k = \theta \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_v + \theta \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_\theta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_k$$

Выражая производные через уравнение состояния (пункт 2), получим

$$(с\ попомощью\ (12)) \quad c_k = c_{v,N}(\theta, v) + \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_k \quad (13)$$

В частности, если рассматривается изобарический процесс, то из (13) получим известную формулу

$$c_{p,N} = c_{v,N}(\theta, v) + \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p \quad (14)$$

Ряд формул для теплоемкостей вы сможете вывести на практических занятиях

17

Третье начало термодинамики

Третье начало в формулировке Макса Планка (M. Planck, 1910) имеет вид начального (или граничного, или предельного) условия для системы уравнений пункта 2, определяющих энтропию: предполагается, что при стремлении температуры к абсолютному нулю (энтропия системы также стремится к нулю:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} S(\theta, V, Z, N) = 0$$

Тем самым энтропийная константа s_0 в принципе оказывается определенной, а вся описанная формальная схема макроскопической термодинамики – замкнутой.

Важнейшие следствия:

1. Первое следствие. Третье начало термодинамики позволяет описать поведение калорических величин в области низких температур.

По определению: $c_{V,N} = \theta \left(\frac{\partial s(\theta, v)}{\partial \theta} \right)_v$ Интегрируем: $s(\theta, v) = \int_0^\theta \frac{c_{V,N}(\theta', v)}{\theta'} d\theta'$

Предположим, что вблизи нуля теплоемкость имеет вид:

$$c_{V,N} = \alpha(v) + a\beta(v)\theta^a + \dots$$

$a > 0$ - не обязательно целое число

19

5) Расчет любых тепловых процессов (включая процессы с переменным числом частиц) также возможен термодинамическими средствами. Для этой цели необходимо использовать полную формулировку первого закона термодинамики

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_{V,N} d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\theta,N} + p \right] dV + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{\theta,V} - \mu \right] dN \quad (5)$$

Учитывая определение теплоемкости и формулы

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\theta,N} + p = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{V,N}; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial Z} \right)_{\theta,V,N} + B = \theta \left(\frac{\partial B}{\partial \theta} \right)_{V,Z,N}, \quad (9)$$

найдем

$$\delta Q = \theta ds = C_{V,N} d\theta + \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{V,N} dV - \theta \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta} \right)_{V,N} dN \quad (15)$$

Если помимо объема, система характеризуется переменными, то в правой части (15) появится дополнительное слагаемое

$$\theta \left(\frac{\partial B}{\partial \theta} \right)_{V,Z,N} dZ$$

Если система многокомпонентная, то последнее слагаемое в (15) преобразуется к виду

$$- \sum_i \theta \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \theta} \right)_{V,Z,N} dN_i$$

18

Следовательно, находим энтропию:

$$s(\theta, v) = \alpha \ln \theta \Big|_{\theta'=0}^{\theta'=0} + \beta \theta^a + \dots$$

Согласно второму началу, энтропия – однозначная функция состояния; т.е. при конечных θ – величина конечная. Следовательно, $\alpha = 0$

Следовательно, в области низких температур имеем:

$$c_{V,N} = a\beta(v)\theta^a + \dots$$

$$s(\theta, v) = \beta \theta^a + \dots$$

Воспользуемся теперь уравнением $c_{p,N} = c_{v,N}(\theta, v) + \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p$ (14) **выше**

Так как $p = p(\theta, v)$, то $\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p = -1$

Кроме того: $\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{\theta,N} = \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{\theta,N} + p \right] (\star) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{\theta,N} + p = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{V,N} \quad (9)$ \rightarrow

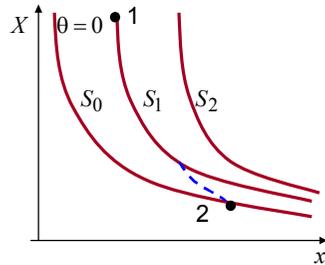
$$c_{p,N} - c_{v,N} = -\theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v^2 / \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta = -\theta^{2a+1} \left(\frac{\partial \beta(v)}{\partial v} \right)_v^2 / \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta + \dots$$

Если при $\theta \rightarrow 0$ $p v = const$, то вблизи нуля $c_{p,N} \approx c_{v,N}$

20

Если же при $\theta \rightarrow 0$ $pV \sim \theta^k$, то $c_{p,N} - c_{V,N} \approx \text{const} \cdot \theta^{2a+1-k}$

2. Второе важное следствие, это – недостижимость абсолютного нуля температуры. Речь идет о том, как «приготовить» такую ТС, температура которой $\theta=0$? Заготовленного заранее термостата не существует. Следовательно, нужно заставить ТС совершать работу за счет заключенной в ней внутренней энергии. Если при этом еще и не будет подвода тепла извне, то этот процесс будет наиболее эффективным.



Предположим, что нам удалось перейти из точки 1 в точку 2, лежащую на изотерме $\theta=0$, по адиабате $S = S_1$

Но, согласно III началу изотерма $\theta=0$ совпадает с нулевой адиабатой. Следовательно, адиабата S_0 будет иметь общую точку с адиабатой S_1 . А это запрещено уже II-м началом (энтропия – однозначная функция состояния).

Или произвольная начальная адиабата с самого начала оказалась нулевой – т.е. всюду $S=S_0$. А это противоречит факту существования неадиабатических процессов, для которых $\delta Q = \theta dS \neq 0$

21

Последовательность действий по определению свойств такова:

Заданы УРС. 1. Определяем u . 2. Рассчитываем s . 3. Находим химический потенциал μ . 4. Рассчитываем теплоемкости для любого процесса. 5. Возможен расчет любых тепловых процессов.

Самые важные следствия третьего начала заключаются в возможности описать поведение калорических свойств термодинамической систем в области низких температур и в утверждении недостижимости абсолютного нуля температуры. В целом, существуют различные формулировки термодинамических законов, часть из которых имеет лишь историческое значение.

22

Простейшие приложения

Первое начало термодинамики позволяет установить ряд полезных соотношений, например приводит к соотношениям, связывающим теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении.

Так как внутренняя энергия – функция температуры и объема, то для нее имеет место соотношение типа (5) (квадратичная форма), которая в условиях $N=\text{const}$ принимает вид

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} + p\right] dV$$

После перехода от θ к T размерности других величин не изменились!

Если система нагревается в условиях постоянного объема, то при этом не совершается работа и изменение энергии полностью связано с подведенным количеством теплоты:

$$V = \text{const} : \quad C_V \equiv \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V \quad (16)$$

Если же система нагревается при постоянном давлении, то из этой же квадратичной формы следует

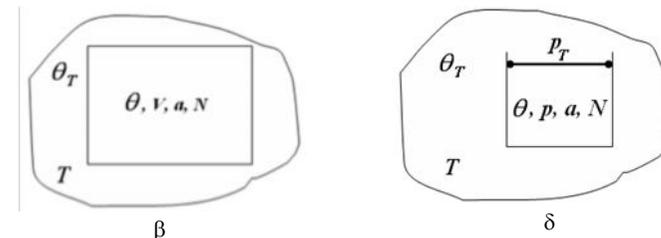
$$p = \text{const} : \quad C_p \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (17)$$

23

Сравнивая (16) и (17), найдем

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (18)$$

Фактически, речь идет о сравнении теплоемкости систем, одна из которых выделена из окружающего мира теплопроводящей стенкой (случай β), а вторая находится под поршнем (случай δ):



Правая часть в (18) равна дополнительному количеству теплоты, которое требуется в изобарическом процессе, чтобы компенсировать энергию, затраченную на изменение объема

Соотношение (18) носит общий характер!

24

Пусть теперь наша ТС – идеальный газ, который удовлетворяет уравнению состояния идеального газа:

$$pV = nR_0T = NkT, \quad n = \frac{N}{N_0} \text{ - число молей}$$

Тогда для одного моля: $pV = R_0T$

В соответствии с законом Джоуля, внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, так что для одного моля

$$U = C_V T + U_0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

Следовательно,
$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R \quad (19) \quad \text{Справедливо только для идеального газа}$$

Пусть теперь ТС находится в термостате и не обменивается с окружающим миром ни веществом, ни теплом (вариант а).

Из первого закона имеем:

$$\delta Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dT + pdV = 0$$

25

Для идеального газа имеем ($U=U(T)$):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + pdV = 0$$

Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа и определением теплоемкости, найдем

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0$$

Следовательно,

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_V}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

Интегрируя, найдем

$$TV^{k-1} = const, \quad \text{где} \quad k = \frac{C_p}{C_V} \quad (20)$$

С помощью уравнения состояния из (20) найдем также

$$pV^k = const, \quad T^k p^{1-k} = const,$$

26

Пример 1

Вычислим энергию ΔU , необходимую для нагревания 2,5 молей идеального одноатомного газа с 15,0 до 65,0°C

Решение: Так как теплоемкость $C_V = (\partial U / \partial T)_V$, то $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V(T_2 - T_1)$

Для одноатомного идеального газа $C_V = \frac{2}{3}R \rightarrow$

$$\Delta U = \frac{2}{3} \cdot 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot (2,5 \text{ моль}) \cdot (65,0 - 15,0) \text{ К} = 1559 \text{ Дж}$$

Пример 2

Один моль N_2 (газ) при 25°C и давлении 1,0 бар претерпевает изотермическое расширение до давления) 0,132 бар. Вычислим совершенную при этом работу

Решение: Работа при изотермическом расширении $W = -NR_0T \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

Для идеального газа при $T=const$ справедливо $p_1T_1 = p_2T_2 \rightarrow$

$$\begin{aligned} W &= -NR_0T \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -NR_0T \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \\ &= -1,0 \cdot 8,314 \text{ Дж/К} \cdot 298,15 \text{ К} \cdot \ln\frac{1,0}{0,132} = -5,02 \text{ кДж} \end{aligned}$$

27