

## Второй закон термодинамики.

### Характеристические функции и дифференциальные уравнения термодинамики.

IV

Обратимые и необратимые процессы. Формулировки **второго закона термодинамики**. Термодинамические циклы. Прямые и обратные циклы. Термический коэффициент полезного действия цикла теплового двигателя. Обратимые и необратимые циклы. Цикл Карно и его коэффициент полезного действия. Теорема Карно.

**Энтропия** как функция состояния. Аналитическое выражение второго закона термодинамики для обратимых процессов. Энтропия идеального газа.  $TS$  – диаграмма и ее свойства. Термодинамические циклы в  $TS$  – диаграммах. Регенеративный цикл. Термодинамическая шкала температур. Абсолютный нуль температуры.

V

Статистический смысл второго закона термодинамики. Энтропия и термодинамическая вероятность состояния. Пределы применимости второго закона термодинамики.

Изменение энтропии замкнутой изолированной системы при необратимых процессах. Аналитическое выражение второго закона термодинамики для необратимых процессов. Необратимая адиабата. **Эксергия** как мера работоспособности. Эксергия тепла и потока вещества. Потери эксергии при необратимых процессах. Энтропийный метод расчета потерь эксергии системы при необратимых процессах.

**Характеристические функции**. Свободная энергия. Термодинамический потенциал. Химический потенциал. Аналитические зависимости между характеристическими функциями. Основные **дифференциальные уравнения термодинамики**. Термические коэффициенты и связь между ними. Зависимость между  $C_p$  и  $C_v$  вещества.

И.Л. Лейтес  
Второй Закон и его 12 заповедей





*В огромной, созданной Богом мастерской под названием «Природа», Первый Закон термодинамики выполняет роль бухгалтера, задача которого ограничена сведением баланса— дебета с кредитом.*

*В отличие от него Второй Закон выполняет роль директора, руководителя предприятия.*

*Отсюда ясно, какой закон важнее.*

*Вольный перевод из Норберта Винера*

*Термодинамика подобна старой надоедливой тетке.*

*Она всюду сует свой нос, без конца дает советы, хотя ее об этом не просят.*

*Ее никто не любит. Но каждый раз, когда нужно сделать что-то серьезное, снова оказывается, что без нее обойтись невозможно.*

*Из лекции профессора МИХМ А.А. Гухмана.*

*Вольный пересказ профессора МЭИ В. М. Бродянского*

*Вольный пересказ этого пересказа **И.Л. Лейтеса** в книге «Второй Закон и его 12 заповедей»*

Второй закон термодинамики так же, как и первый, не имеет никаких доказательств, кроме человеческого опыта в земных условиях.

Например, два тела с разной температурой касаются друг друга, и теплота может переходить от одного тела к другому, причем согласно первому закону термодинамики, нет никаких препятствий, чтобы горячее тело еще более нагрелось от холодного.

### *ОПЫТ СВИДЕТЕЛЬСТВУЕТ*

- Всякая система стремится к состоянию равновесия, независимо от того быстро или медленно протекают в ней процессы.**
- Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу.**
- Невозможно всю теплоту превратить в полную работу, часть ее непременно теряется.**

**«Естественные процессы развиваются необратимо в направлении увеличения беспорядка» (Больцман).**

- Постулат Клаузиуса (1850) : «Невозможен процесс, единственным результатом которого являлась бы ( самопроизвольная) передача тепла от более холодного тела к более горячему»  
(процесс Клаузиуса).



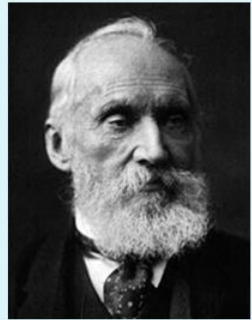


□ Постулат Томсона (1851): Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара» (процесс Томсона).

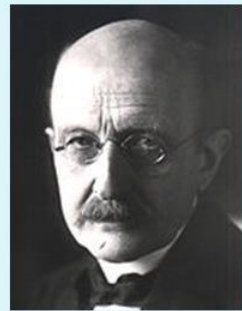
Уильям Томсон, лорд Кельвин (англ. William Thomson, 1st Baron Kelvin; 1824-1907) - британский физик и механик. Известен своими работами в области термодинамики, механики, электродинамики.:

«Невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых явилось бы отнятие от некоторого тела определенного количества теплоты и превращение этой теплоты полностью в работу».

**«Невозможно при помощи неодушевленного материального агента получить от какой-либо массы вещества механическую работу посредством охлаждения ее ниже температуры самого холодного из окружающих предметов».**



Макс Карл Эрнст Людвиг Планк (нем. Max Karl Ernst Ludwig Planck; 1858-1947) — немецкий физик-теоретик, основоположник квантовой физики. Лауреат Нобелевской премии по физике (1918) и других наград:



«Не существует циклического процесса, который извлекает количество теплоты из резервуара при определенной температуре и полностью превращает эту теплоту в работу»

Более четкая формулировка Планка для «вечного двигателя второго рода»:

- ❖ **«невозможно построить периодически действующую машину, все действия которой сводились бы к поднятию груза и охлаждению теплового источника»**

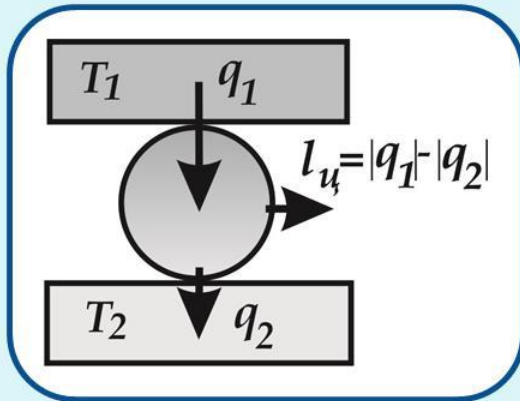
Открытие второго начала связано с анализом работы тепловых машин, чем и определяется его исходная формулировка.

Впервые работа тепловых машин была теоретически рассмотрена в 1824 г. Сади Карно, который в своем исследовании «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эти силы»\*, доказал, что КПД тепловых машин, работающих по предложенному им циклу (циклу Карно), не зависит от природы вещества, совершающего этот цикл.

Позднее Клаузиус и В. Томсон, по-новому обосновывая эту теорему Карно, почти одновременно положили основание тому, что теперь входит в содержание второго начала.



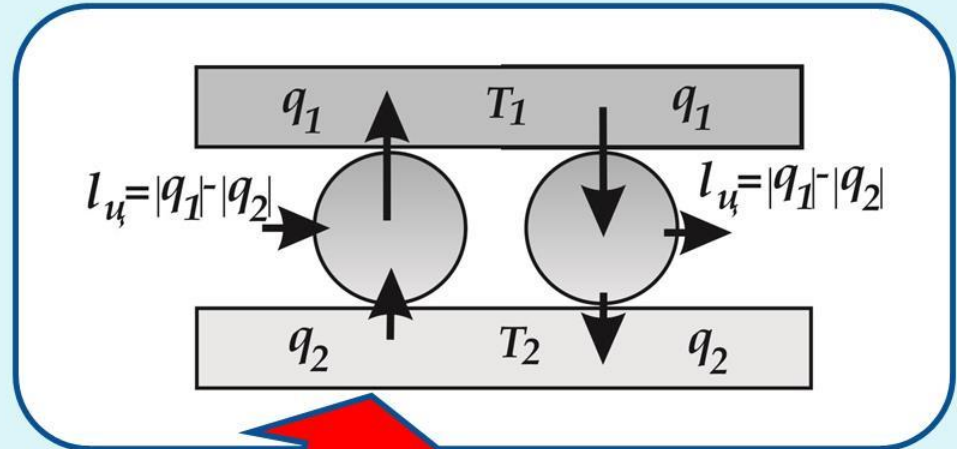
# Тепловая машина



1. подогреватель – холодильник  $T_1 > T_2$
2.  $q_1 > q_2$  (для обратимости - оба изотермические)  
При этих условиях – положительная работа при периодическом действии

Равновесные обратимые процессы:

1. два изотермических при  $T_1$  и  $T_2$ ;
2. два адиабатных



Теплота полностью возвращается в **обратимом регенеративном цикле !!!!!.**

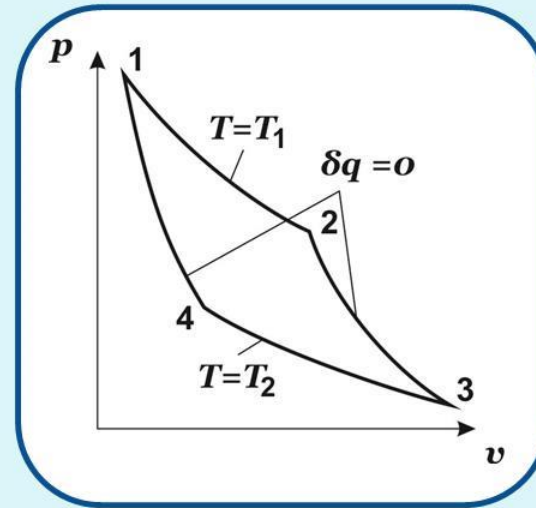
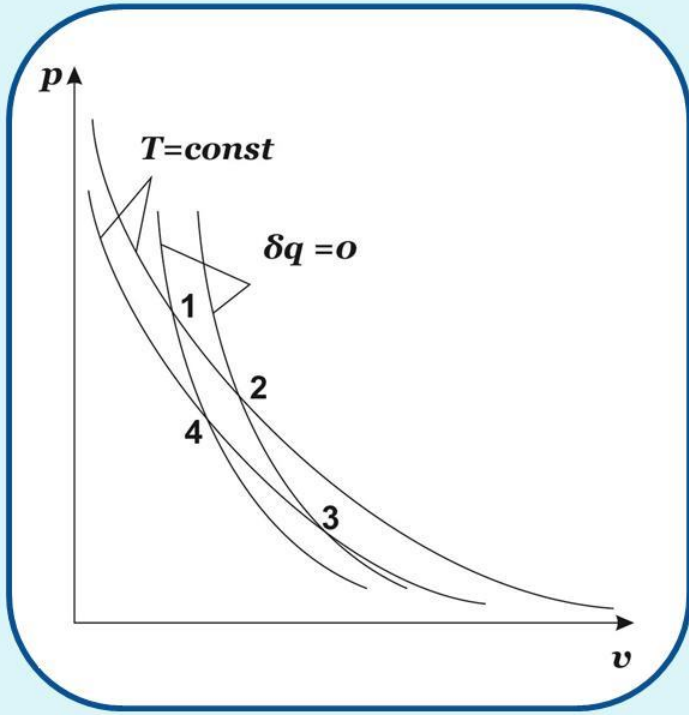
Рассуждая о разных природах рабочих тел ( из равенства теплот и работ) – КПД термический обратимого цикла не зависит от рабочего тела.

Это – «теорема Карно» для «Цикла Карно».

Далее – докажем, но проще.



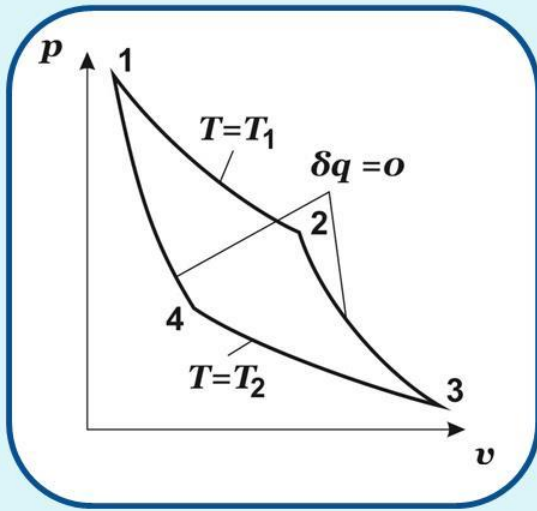
# Цикл Карно



$$\delta q = c_v dT + p dv = |dT = 0| = p dv = \left| p = \frac{RT}{v} \right| = RT \frac{dv}{v}$$

$$\delta q = c_v dT + p dv = |\delta q = 0| \Rightarrow c_v dT = -p dv \Rightarrow \frac{c_v}{R} \frac{dT}{T} = -\frac{dv}{v}$$

## Цикл Карно



$$q_{12} = RT \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right) \quad q_{34} = RT \ln \left( \frac{v_4}{v_3} \right)$$

$$\delta q = c_v dT + p dv = |\delta q = 0| \Rightarrow c_v dT = -p dv \Rightarrow \frac{c_v}{R} \frac{dT}{T} = -\frac{dv}{v}$$

$$\frac{c_v}{R} \ln \left( \frac{T_1}{T_2} \right) = \ln \left( \frac{v_3}{v_2} \right) \quad \left( \frac{v_3}{v_2} \right) = \left( \frac{v_1}{v_4} \right) = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{c_v}{R}}$$

САМОСТОЯТЕЛЬНО:

«теорема Карно»

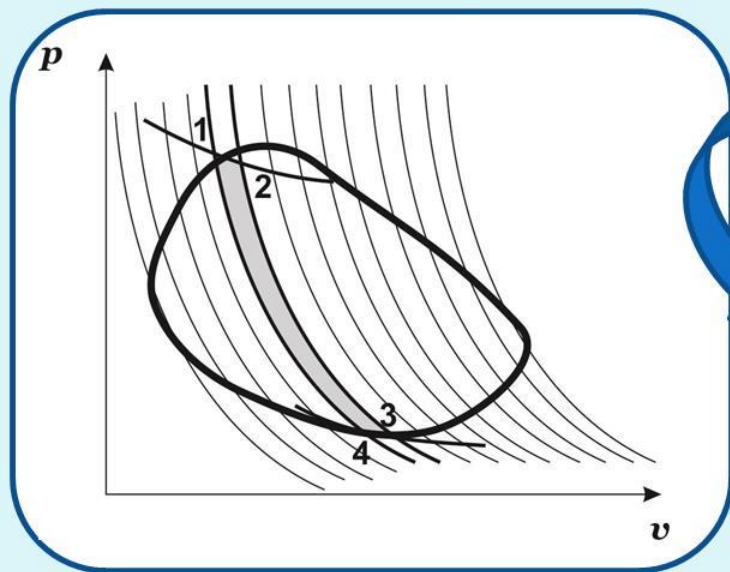
$$\eta_t^k = \frac{q_{12} + q_{34}}{q_{12}} = \frac{q_{12} - |q_{34}|}{q_{12}} = \frac{\Delta q_1 - |\Delta q_2|}{\Delta q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$



$$\eta_t^k = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_t^{\text{ОЦК}} > \eta_t^{\text{НЦК}}$$

$$\eta_t^{\text{ОЦК}} = \frac{\Delta q_1 - |\Delta q_2|}{\Delta q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{\Delta q_1}{T_1} = \frac{|\Delta q_2|}{T_2} \Rightarrow \frac{\Delta q_1}{T_1} + \frac{\Delta q_2}{T_2} = 0$$

для произвольного цикла ( $i$ -подводится), ( $j$ -отводится):



$$\sum_i \left( \frac{\Delta q_i}{T_i} \right) + \sum_j \left( \frac{\Delta q_j}{T_j} \right) = 0$$

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

**Интеграл Клаузевица**  
(для любого обратимого цикла)

Это еще одна из формулировок второго закона,  
которая имеет два важных следствия



## Следствия из «Интеграла Клаузевица»

- **Энтропия** (от др.-греч. ἐντροπία — поворот, превращение) — в естественных науках мера беспорядка системы, состоящей из многих элементов.

$$\frac{\delta q}{T} = ds \quad \delta q = Tds = du + pdv = dh - vdp$$

- Температура  $T$  в данном контексте становится
  - ✓ - дифференциальным множителем (делает выражение первого закона в соотношении для полных дифференциалах);
  - ✓ - в связи со своей универсальности как мерило (через внутреннюю энергию:  $u(0)=0$ , энтальпию:  $h(0)=0$ , переданную теплоту) тепловых машин в отличие от температуры, определенной с помощью газового термометра, становится **абсолютной температурой**. Абсолютная температура связывается с относительными температурами (Цельсий, Реомюр, Фаренгейт и тд.)



## Энтропия идеального газа

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dv = \left| p = \frac{RT}{v} \right| = c_v \frac{dT}{T} + \frac{RT}{T} \frac{dv}{v} = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \frac{v}{T} dp = \left| v = \frac{RT}{p} \right| = c_p \frac{dT}{T} - \frac{RT}{T} \frac{dp}{p} = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

$$\Delta s_{12} = c_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right)$$

$$\Delta s_{12} = c_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$

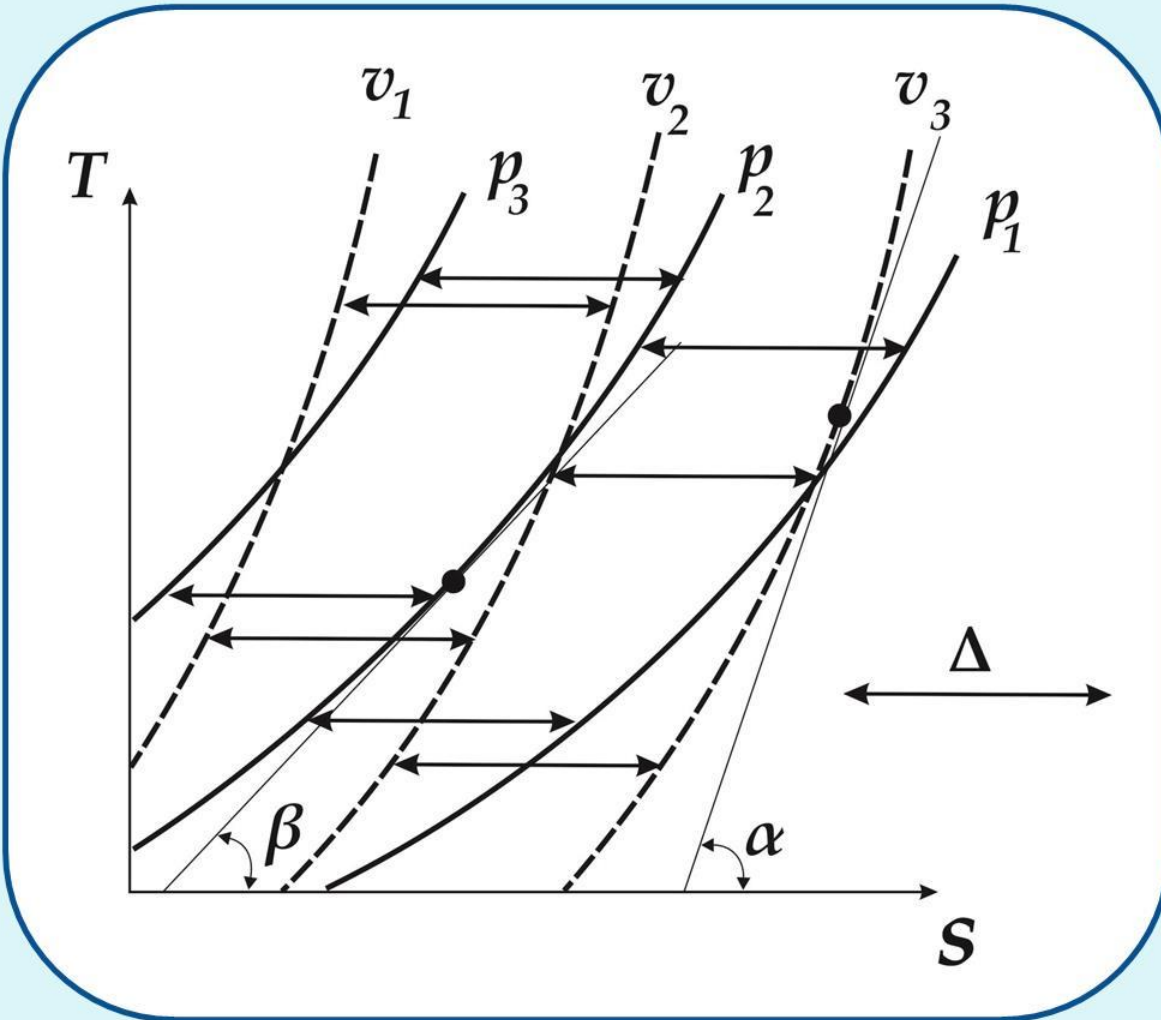
$$\Delta s_{12} = c_p \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right) + c_v \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$s_i = s_i^0(T, p_0) - R \ln \left( \frac{p_2}{p_0} \right)$$

$$s_i^0(T, p_0) = \int_0^T c_p \frac{dT}{T}, \quad p_0 = 1 \text{ бар}$$

$$s_i = s_i^0(T, p_0) - R \ln(p)$$

# $Ts$ – диаграмма и ее свойства



$$s_i = s_i^0(T, p_0) - R \ln(p)$$

$$\Delta = R \ln(p) = R \ln\left(\frac{v_i}{v_{i+1}}\right)$$

$$p_1 < p_2 < p_3$$

$$v_1 < v_2 < v_3$$

$$\delta q = T ds = c dT$$

$$\frac{dT}{ds} = \frac{T}{c}$$

$$\alpha = \frac{T}{c_v} \quad \beta = \frac{T}{c_p}$$

$c$  – «подкастельная»

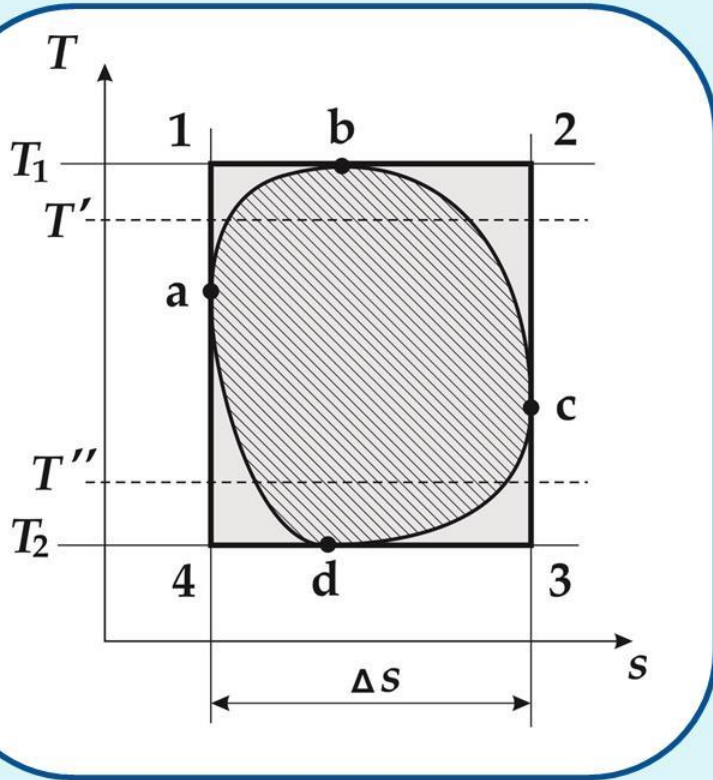
$$q_{12} = \int_1^2 T ds$$



«тепловая диаграмма» или «диаграмма теплот»



Удобно циклы тепловых машин - в  $Ts$  - диаграммах



$$q_1 = q_{12} = T_1 \Delta s \quad |q_2| = |q_{12}| = T_2 |\Delta s|$$

$$\eta_t^k = \frac{q_1 - |q_2|}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ - теорема Карно}$$

$$l_{\text{ц}} = |q_1| - |q_2|$$

Прямой (по часовой):

$$l_{\text{ц}} > 0, \quad q_1 > |q_2|, \quad q_1 > 0, \quad q_2 < 0$$

Обратный (противо часовой):

$$l_{\text{ц}} < 0, \quad |q_1| > |q_2|, \quad q_1 < 0, \quad q_2 > 0$$

$$\varepsilon_x = \frac{q_2}{|l_{\text{ц}}|}$$

$$q_1 = q_{abc} = T' \Delta s \quad |q_2| = |q_{cda}| = T'' |\Delta s|$$

$$\eta_t^{abcd} = \frac{q_{abc} - |q_{cda}|}{q_{abc}} = \frac{T' - T''}{T'} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

## Абсолютная шкала температур

С помощью идеального обратимого цикла Карно, КПД которого не зависит от рабочего тела поставим в соответствие теплоты подвода отвода и соответствующие температуры нагревателя и охладителя:

$$dq = Tds, \quad pv = \frac{R_\mu}{\mu} T_r$$

$$\eta_t^k = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \Rightarrow \quad T_1 = T_2 \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$t_2 = 0,01^\circ \text{C}, \quad p = 611 \text{ Па}$$

$$T_2 = 273,15 + 0,01 = 273,16 \text{ К}$$

# Энтропия и вероятность

Вероятность состояния = (Число макросостояний, которое описывает это состояние системы) / (Общее число макросостояний системы)

**W -число вариантов**

|                    |     |         |
|--------------------|-----|---------|
| 1 2 3 4<br>● ● ● ● |     | $W = 1$ |
| ● ● ●              | ●   | $W = 4$ |
| ● ●                | ● ● | $W = 6$ |

$$p_{4,0}^4 = \frac{W_{4,0}^4}{W_{4,0}^4 + W_4^3 + W_{2,2}^4} = \frac{1}{1+4+6} = \frac{1}{11}$$

$$p_{3,1}^4 = \frac{W_{3,1}^4}{W_{4,0}^4 + W_{3,1}^4 + W_{2,2}^4} = \frac{4}{1+4+6} = \frac{4}{11}$$

$$p_{2,2}^4 = \frac{W_{2,2}^4}{W_{4,0}^4 + W_{3,1}^4 + W_{2,2}^4} = \frac{6}{1+4+6} = \frac{6}{11}$$

$$W_{N_1, N_2, N_3, \dots, N_n}^N = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_n!}$$

$$N = \sum_{i=1}^n N_i$$

$$W_{25,25,25,25}^{100} = 1,61 \cdot 10^{57}$$

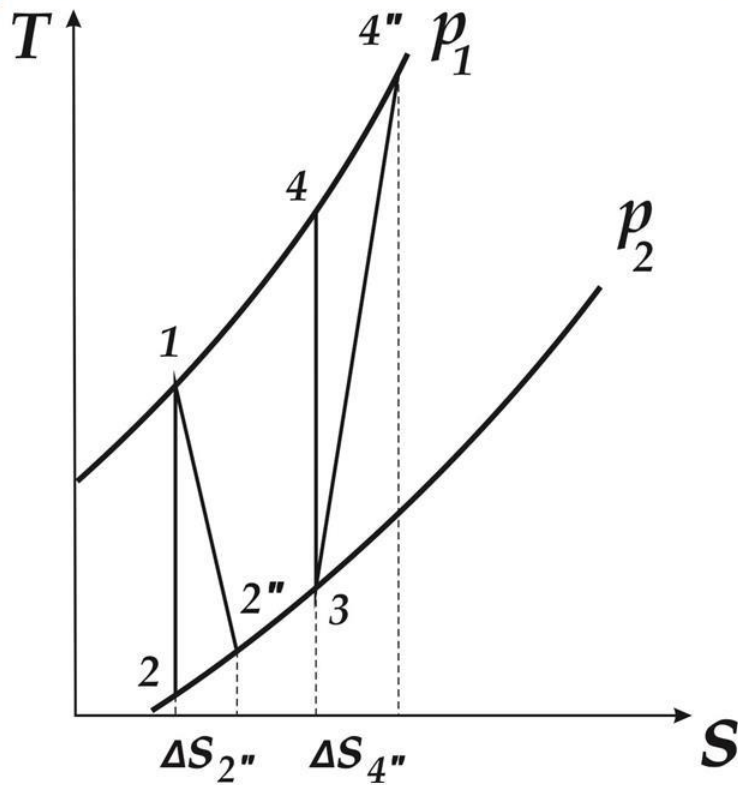
$$s = k \ln(p)$$

$k$  - постоянная Больцмана;  
 $p$  - вероятность состояния

**И из теплоты и из вероятности – энтропия экстенсивна**



## Необратимая адиабата



Для необратимых процессов

$$\oint ds > 0$$

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

При необратимом процессе необходимо отводить и теплоту, которая подводится из-за внутренней диссипации

## Максимальная работа. Эксергия

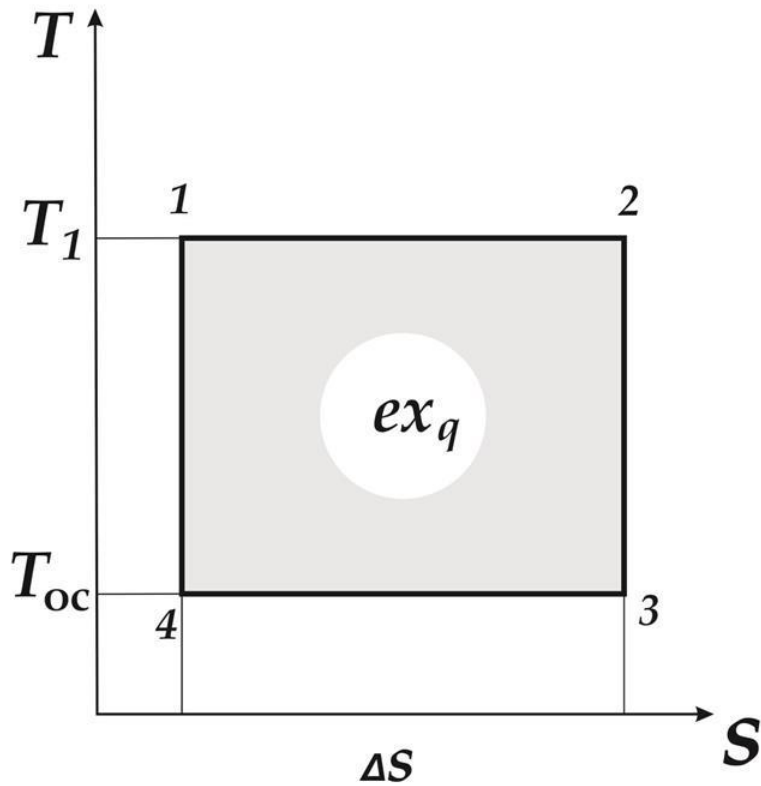
1. В изолированной системе возможно получить работу только в том случае, если она не находится в состоянии термодинамического равновесия. Работоспособность системы **исчерпывается** при достижении в ней **равновесного состояния**.
2. **Наибольшая возможная работа** может быть получена при переходе системы из неравновесного состояния в равновесное, при протекании в ней только **обратимых процессов**.

### Эксергия

(от греч. *ex* — приставка, обозначающая здесь высокую степень, и *érgon* — работа), **работоспособность**, термин, применяемый в термодинамике для обозначения **максимальной работы**, которую может совершить система при переходе из данного состояния в равновесие с окружающей средой.

Согласно этому энергию разделяют на Эксергию (*ex* — что в принципе можно в работу) и Анергию (*an* — что никак нельзя преобразовать в работу)

## Эксергия теплоты



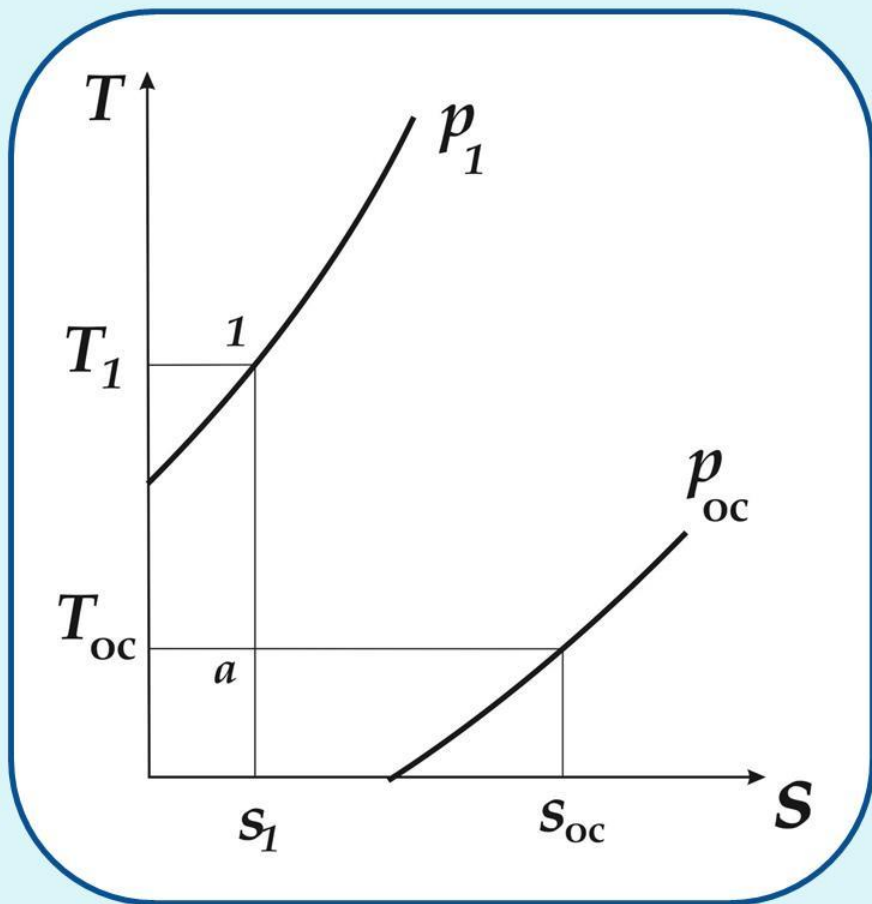
$$q = T \Delta s$$

$$\eta_t^{оцк} = \frac{l_{max}}{q_1} = 1 - \frac{T_{oc}}{T_1}$$

$$ex_q = q_1 \eta_t^{оцк} = q_1 \left(1 - \frac{T_{oc}}{T_1}\right) = q_1 - T_{oc} \Delta s$$



## Эксергия потока рабочего тела



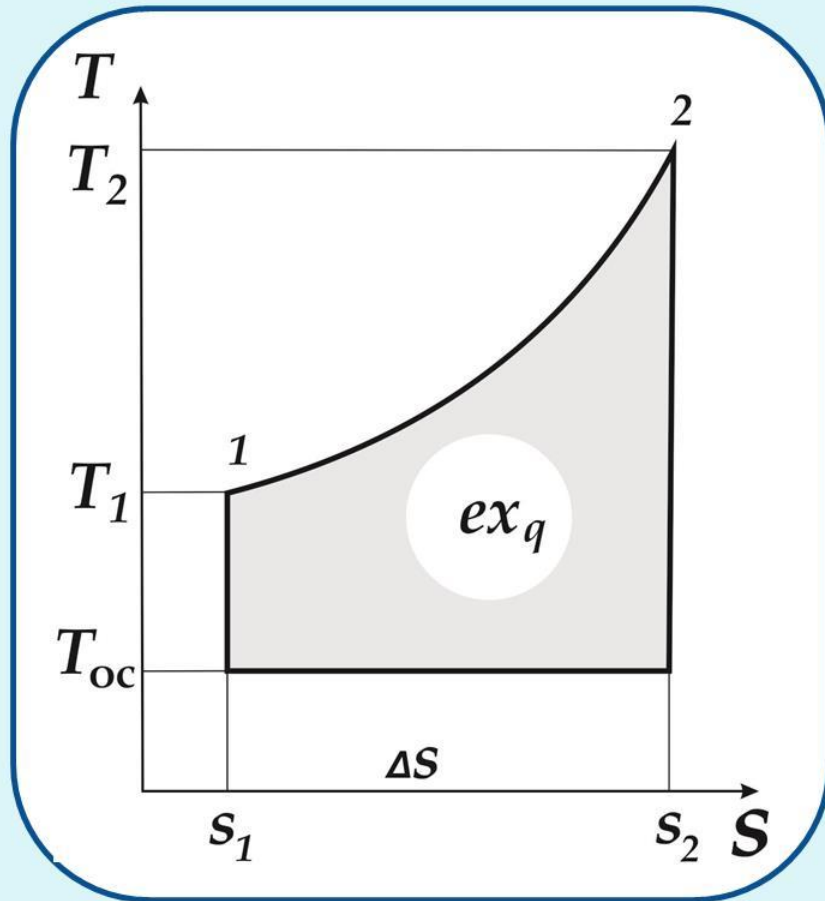
$$ex = l_a + l_{T_{oc}}$$

$$0 = h_{oc} - h_1 + l_a \Rightarrow l_a = h_1 - h_{oc}$$

$$T_{oc}(s_{oc} - s_1) = 0 + l_{T_{oc}}$$

$$ex_1 = h_1 - h_{oc} - T_{oc}(s_1 - s_{oc})$$

## Что касается работы любого процесса



$$l = h_1 - h_2 + q_{12}$$

$$q_{12} = \bar{T}_{12}(s_2 - s_1)$$

$$h_1 = ex_1 + h_{oc} + T_{oc}(s_1 - s_{oc})$$

$$h_2 = ex_2 + h_{oc} + T_{oc}(s_2 - s_{oc})$$

$$l = ex_1 - ex_2 + (\bar{T}_{12} - T_{oc})(s_2 - s_1)$$

$$l = ex_1 - ex_2 + ex_q$$

$$\eta_{ex} = \frac{\sum ex_2}{\sum ex_1}$$

Суммарные эксергетические потоки системы на входе  $\sum ex_1$

и выходе  $\sum ex_2$  соответственно

Потеря возможной работы системы (эксергии) представляет собой произведение абсолютной температуры окружающей среды на увеличение энтропии системы, вызванное необратимостями происходящих в ней процессов, - теорема Гюи – Стодолы в честь ученых, установивших эту закономерность.

$$\Delta ex = T_{oc} \Delta S_{системы}$$

$\Delta S_{системы}$  – возрастание энтропии системы за счет необратимости процессов.



## Дифференциальные связи

$$dq_v = c_v dT = du_v \Rightarrow c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

$$dq_p = c_p dT = dh_p \Rightarrow c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

$$dq_v = c_v dT = T_v ds \Rightarrow \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T}$$

$$dq_p = c_p dT = T_p ds \Rightarrow \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T}$$

Для внутренней энергии  $u = f(T, v)$

$$Tds = du + pdv$$

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

$$Tds = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + pdv$$

$$ds = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv$$

$$\frac{\partial}{\partial v} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \right\}_v$$

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} \right) = \frac{1}{T^2} \left\{ T \left[ \left( \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} \right) + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] - \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \right\} \times T^2$$

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$$

$$du = c_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv$$

Для энтальпии

$$h = f(T, p)$$

$$Tds = dh - vdp$$

$$dh = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp$$

$$Tds = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp - vdp$$

$$ds = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] dp$$

$$\frac{\partial}{\partial p} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] \right\}_p$$

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 h}{\partial p \partial T} \right) = \frac{1}{T^2} \left\{ T \left[ \left( \frac{\partial^2 h}{\partial p \partial T} \right) - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \left[ \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] \right] \right\} \times T^2$$

$$\left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + v$$

$$dh = c_p dT + \left[ -T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + v \right] dp$$



## Для энтропии

$$s = f(T, v)$$

$$Tds = du + pdv$$

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$$

$$T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv = du + pdv \Rightarrow du = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left( T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - p \right) dv$$

$$\frac{\partial}{\partial v} \left[ T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \left( T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - p \right) \right\}_v$$

$$T \left( \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} \right) = \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T + T \left( \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} \right) - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

$$\left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

ранее  $\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T}$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

Для энтропии

$$s = f(T, p)$$

$$Tds = dh - vdp$$

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp$$

$$T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv = dh - vdp \Rightarrow dh = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left( T \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T + v \right) dp$$

$$\frac{\partial}{\partial p} \left[ T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \left( T \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T + v \right) \right\}_p$$

$$T \left( \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} \right) = \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T + T \left( \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} \right) + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

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

ранее  $\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T}$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

## Для энтропии

$$s = f(p, v)$$

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_v dp + \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_p dv$$

$$\left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_v = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \frac{c_v}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v$$

ранее  $\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T}$

$$\left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_p = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = \frac{c_p}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p$$

ранее  $\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T}$

$$ds = \frac{c_v}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + \frac{c_p}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv$$



## Для теплоемкостей

$$h = u + pv \Rightarrow \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial pv}{\partial T} \right)_p \Rightarrow c_p = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

$$u = f(T, v)$$

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

$$\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p = c_v + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

$$c_p = c_v + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

ранее  $\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$

ОКОНЧАТЕЛЬНО

$$c_p = c_v + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

## Устойчивость и равновесие

Всегда должно (согласно принципу Ле Шателье – Брауна):

$C_v > 0$  – термическое равновесие

$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$  - механическое равновесие

$S$  – не потенциал, но определяет равновесие системы при постоянных  $U$  и  $N$

Равновесии – минимум соответствующих потенциалов

**Свободная энергия Гельмгольца (изохорно – изотермический потенциал)**

$$F = U - TS \quad dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial F}{\partial v} \right)_T dv = -SdT - pdV$$

**Свободная энергия Гиббса (изобарно – изотермический потенциал)**

$$\Phi = H - TS \quad d\Phi = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T dp = -SdT + Vdp$$

**Удельная свободная энергия Гиббса (удельный изобарно – изотермический потенциал, химический потенциал, потенциал Гиббса)**

$$\varphi = h - Ts \quad d\varphi = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T dp = -sdT + vdp$$

**Удобно для фазовых переходов (поток массы  $dG \neq 0$ ) и химических реакций**

$$\left( \frac{\partial \Phi}{\partial G} \right)_{p,T} = \left( \frac{\partial F}{\partial G} \right)_{V,T} = \left( \frac{\partial H}{\partial G} \right)_{p,S} = \left( \frac{\partial U}{\partial G} \right)_{v,S} = \varphi$$