

Энтропия идеального газа

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \Rightarrow \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Изотермический процесс } T = \text{const} \\ \text{Адиабатический процесс } \delta Q = 0 \end{array} \right.$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$S = \text{const}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad \left[dU = C_V dT \right] \quad \Rightarrow$$

$$S = S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}$$

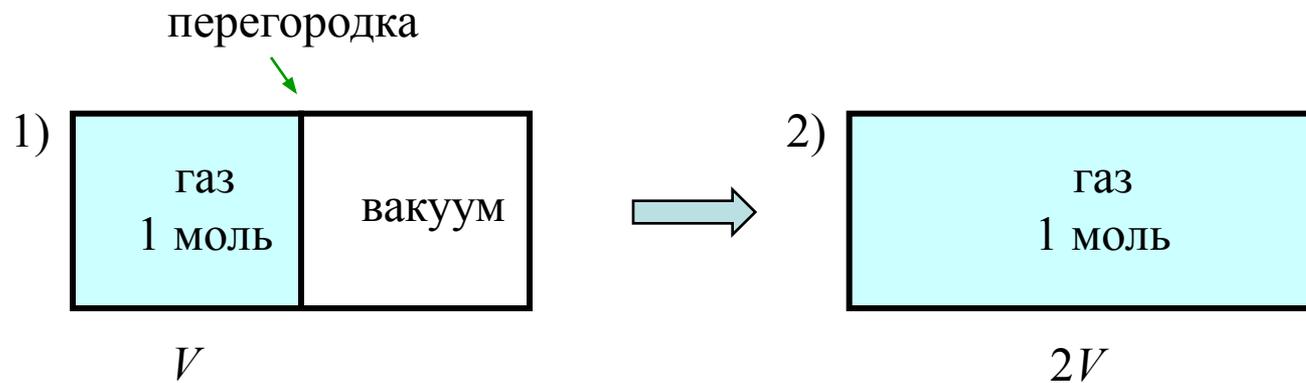
[для 1 моля]

$$S = S_0 + C_P \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

S_0, T_0, V_0 – для стандартного состояния газа

Энтропия идеального газа

Истечение газа



$$Q, A = 0 \quad \longrightarrow \quad U_1 = U_2 \quad \longrightarrow \quad T_1 = T_2$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \longrightarrow$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2$$

Теорема Нернста. Третье начало термодинамики

Согласно постулату об уравнении состояния $S = S(T, x)$,

где x – внешние параметры

Теорема Нернста: При $T \rightarrow 0$, $S \rightarrow S_0$

При приближении к абсолютному нулю энтропия системы стремится к значению, не зависящему от внешних параметров

Следствия:

1. Любая теплоемкость системы при $T \rightarrow 0$ обращается в нуль

$$C_V, C_P \dots \rightarrow 0$$

2. Недостижимость абсолютного нуля

Невозможно охладить тело до нулевой температуры.

Термодинамические функции

Внутренняя энергия

$$dU = TdS - PdV \quad \longrightarrow \quad U = U(S, V)$$

S, V – естественные переменные для U

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad \longrightarrow$$

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

Термодинамические функции

Энтальпия (теплосодержание)

$$H = U + PV$$

$$dH = TdS + VdP \quad \longrightarrow \quad H = H(S, P)$$

S, P – естественные переменные для H

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

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

Термодинамические функции

Свободная энергия (энергия Гельмгольца)

$$F = U - TS$$

$$dF = -SdT - PdV \quad \longrightarrow \quad F = F(T, V)$$

T, V – естественные переменные для F

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

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

Термодинамические функции

Энергия Гиббса

$$G = U - TS + PV$$

$$dG = -SdT + VdP \quad \longrightarrow \quad G = G(T, P)$$

T, V – естественные переменные для F

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP \quad \longrightarrow$$

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

Термодинамические функции

Доказательство закона Джоуля

$$dU = TdS - PdV \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P$$

$$F = F(T, V) \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$



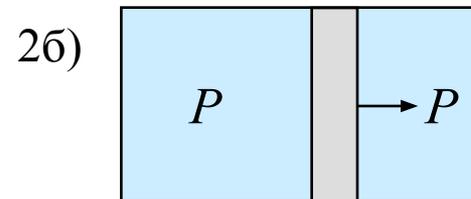
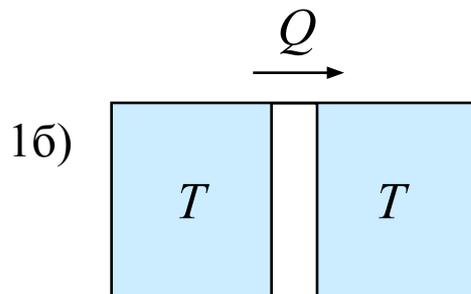
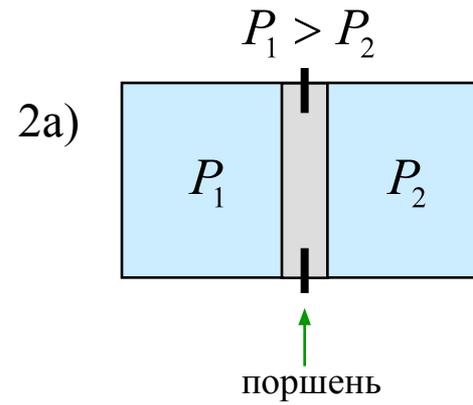
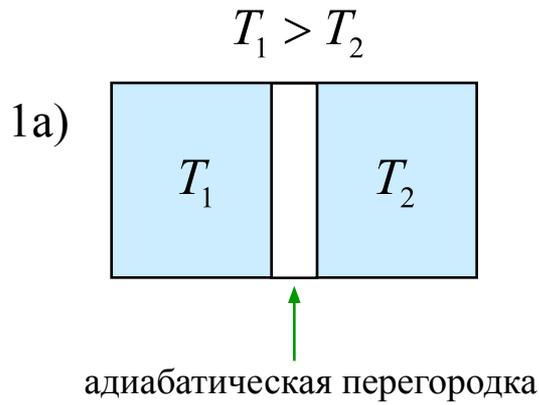
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

Для идеального газа $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{P}{T} \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$

$$U = U(T)$$

Условия равновесия

Примеры неравновесных состояний



Условия равновесия

$$TdS \geq \delta Q$$

$$\left. \begin{aligned} dU = \delta Q - PdV &\leq TdS - PdV \quad | \quad -d(TS) \\ dU &\leq TdS - PdV \quad | \quad -d(TS + PV) \end{aligned} \right\} \longrightarrow$$

$$dF \leq -SdT - PdV$$

$$dG \leq -SdT + VdP$$

Замкнутая система $Q = 0, V = \text{const}$

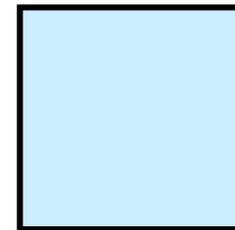
$$dS \geq 0$$



При равновесии

$$S = \text{max}$$

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



Условия равновесия

Незамкнутая система $T = \text{const}, V = \text{const}$

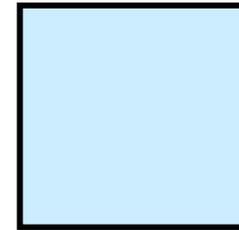
$$dF \leq 0$$



При равновесии

$$F = \min$$

$T = \text{const}, V = \text{const}$



Незамкнутая система $T = \text{const}, P = \text{const}$

$$dG \leq 0$$



При равновесии

$$G = \min$$

$T = \text{const}, P = \text{const}$

