

## Лекция 2. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

### Основные понятия

Термодинамика является феноменологической теорией макроскопических систем, поэтому все её основные понятия берутся непосредственно из эксперимента.

*Термодинамическая система* – любая макроскопическая система.

*Термодинамические параметры* – измеряемые макроскопические величины, связанные с системой. Например, давление  $p$ , объем  $V$ , температура  $T$ .

*Термодинамическое состояние* определяется совокупностью значений всех термодинамических параметров, необходимых для описания системы.

*Термодинамическое равновесие* – термодинамическое состояние системы, которое не меняется со временем.

*Уравнение состояния* – функциональное соотношение между термодинамическими параметрами системы, находящейся в равновесии. Если  $p$ ,  $V$ ,  $T$  термодинамические параметры системы, то уравнение состояния имеет вид

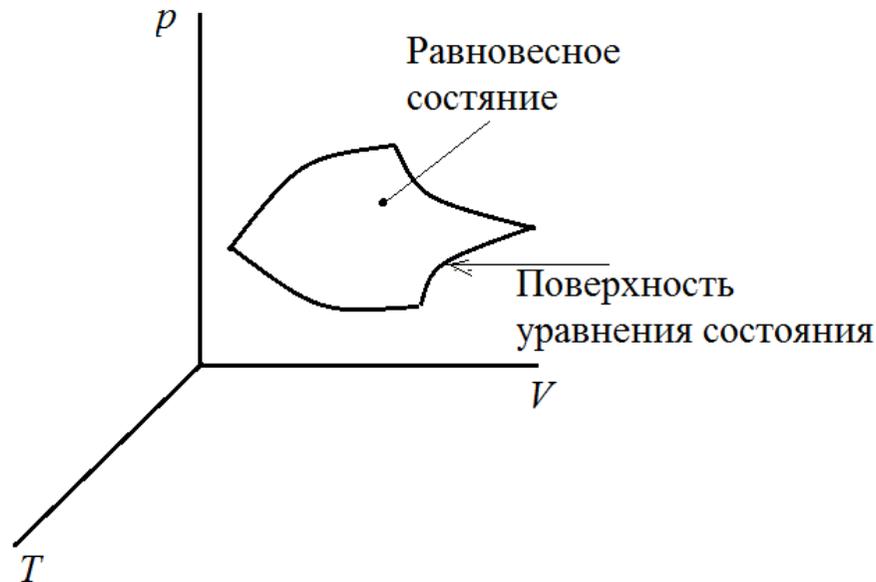
$$f_T(p, V, T) = 0, \quad (1)$$

Это подразумевает, что число независимых переменных в системе в данном случае сокращается с трех до двух. Функция  $f_T$  задается как одна из характеристик системы.

Возможны другие формы записи уравнения состояния:

$$p = f_{T1}(V, T), \quad V = f_{T2}(p, T). \quad (2)$$

Состояние системы задается точкой в пространстве  $p, V, T$ . Уравнение состояния задает поверхность в пространстве. Любая точка на этой поверхности представляет равновесное состояние системы.

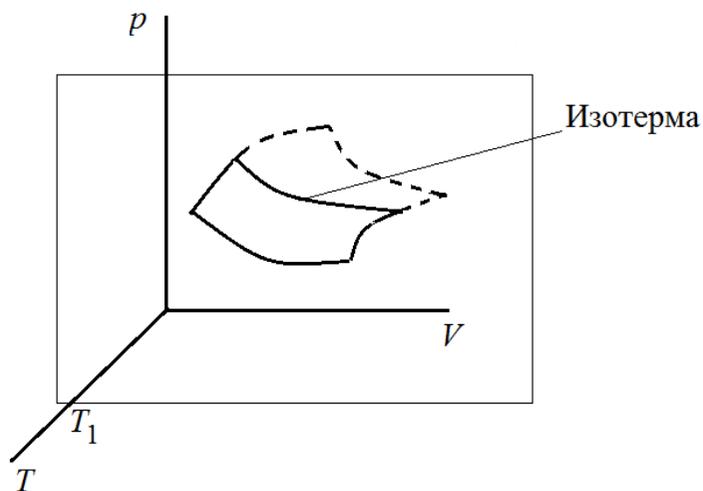


*Термодинамический процесс* представляет собой изменение состояния системы. Если первоначальное состояние является равновесным, то процесс может быть вызван только изменением внешних условий.

Процесс называется *квазистатическим*, если внешние условия изменяются так медленно, что в любой момент времени систему можно считать равновесной.

Процесс называется *обратимым*, если при изменении внешних условий в обратном порядке система проходит в обратном порядке те же состояния, что и при прямом процессе.

Линии на поверхности состояния, соответствующие обратимым процессам определенного типа, имеют определенные названия: *изотерма*, *адиабата* и т.д.



Понятие *работы* берется из механики. Для системы с параметрами  $p$ ,  $V$ ,  $T$  работа  $\delta W$ , совершаемая при увеличении объема на  $dV$ , определяется равенством

$$\delta W = pdV, \quad (3)$$

которое легко обобщается на другие случаи.

*Теплота* – энергия, поглощаемая однородной системой при увеличении температуры, если работа при этом не совершается.

*Термостат* – система, настолько большая, что при поглощении или выделении любого конечного количества тепла ее температура не меняется.

Система называется *изолированной*, если она совсем не взаимодействует с окружающей средой.

Система называется *теплоизолированной* (*адиабатической*), если невозможен ее теплообмен с внешней средой.

Система называется *замкнутой*, если она не обменивается веществом с окружающей средой.

Термодинамические параметры называются *экстенсивными*, если они пропорциональны количеству вещества рассматриваемой системы. Параметры называются *интенсивными*, если они не зависят от количества вещества. *Отметим важный экспериментальный факт*: все термодинамические величины с хорошей степенью точности являются либо экстенсивными, либо интенсивными.

### **Первый закон термодинамики (первое начало термодинамики)**

Пусть  $\Delta Q$  - полное количество тепла, поглощенное системой при *произвольном* термодинамическом процессе, а  $\Delta W$  - полная работа, сделанная при этом системой. Первый закон термодинамики гласит, что величина  $\Delta \mathcal{U}$ , определяемая равенством

$$\Delta \mathcal{U} = \Delta Q - \Delta W, \quad (4)$$

одинакова для всех процессов, в результате которых система переходит из данного начального в данное конечное состояние.



Это позволяет определить функцию состояния  $\mathcal{U}$ , называемую *внутренней энергией*.

Из эксперимента известно, что внутренняя энергия является экстенсивной величиной.

Для процессов с бесконечно малым изменением термодинамических параметров первый закон утверждает, что дифференциал

$$d\mathcal{U} = \delta Q - \delta W \quad (5)$$

является полным. Это означает, что существует функция  $\mathcal{U}$ , дифференциал которой равен  $d\mathcal{U}$ , или интеграл  $\int d\mathcal{U}$  не зависит от пути интегрирования, а определяется лишь пределами интегрирования. Этим свойством, очевидно, не обладают приращения  $\delta Q$  и  $\delta W$ .

Чтобы из общих термодинамических соотношений получать конкретные результаты, нужно знать внутреннюю энергию системы как функцию параметров, определяющих ее состояние,

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}(V, T). \quad (6)$$

Зависимость (6) называется *калорическим уравнением состояния*. Соотношение (1) – называется *термическим уравнением состояния*

Следствие первого закона термодинамики – *закон Гесса*:

Тепловой эффект реакции зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от промежуточных стадий реакции.

### **Второй закон термодинамики (второе начало термодинамики)**

Постулаты Кельвина и Клаузиуса.

*Формулировка Кельвина.* Не существует такого термодинамического процесса, *единственным* результатом которого было бы превращение некоторого количества тепла, полученного из термостата, целиком в работу.

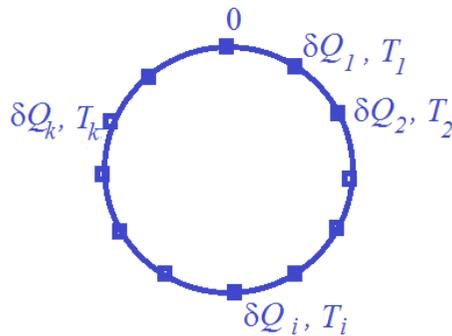
*Формулировка Клаузиуса.* Не существует такого термодинамического процесса, *единственным* результатом которого была бы передача некоторого количества тепла, полученного от менее нагретого тела, более нагретому телу.

## Энтропия

*Теорема Клаузиуса.* Для любого циклического процесса, в любой точке которого может быть определена температура системы, выполняется следующее неравенство

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (7)$$

где интегрирование проводится по одному циклу рассматриваемого процесса. Равенство выполняется для обратимого циклического процесса.



Следствие. Для обратимого процесса значение интеграла  $\int \frac{\delta Q}{T}$

не зависит от пути интегрирования, а определяется только начальным и конечным состоянием системы в процессе.

На основании этого следствия можно определить функцию состояния – энтропию  $S$ .

$$S(A) \equiv \int_0^A \frac{\delta Q}{T}, \quad (8)$$

где интегрирование проводится по «траектории» любого обратимого процесса, переводящего систему из состояния  $O$  в состояние  $A$ . Таким образом, энтропия определяется с *точностью до произвольной аддитивной постоянной*. Разность двух энтропий определена однозначно

$$S(A) - S(B) = \int_B^A \frac{\delta Q}{T}. \quad (9)$$

Для любого бесконечно малого *обратимого* процесса изменение энтропии определяется равенством

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (10)$$

где дифференциал  $dS$  является полным.

## *Свойство энтропии*

Для любого процесса

$$S(A) - S(B) \geq \int_B^A \frac{\delta Q}{T}, \quad (11)$$

где равенство имеет место для обратимого процесса.

## *Закон возрастания энтропии*

Энтропия теплоизолированной (и замкнутой) системы никогда не убывает (т.е. возрастает или остается постоянной).

Для теплоизолированной системы  $\delta Q = 0$ , поэтому из (11) следует

$$S(A) - S(B) \geq 0. \quad (12)$$

Равенство выполняется для обратимого процесса.

## **Объединенная запись первого и второго начал термодинамики.**

Из равенств (3) (5) и (10) легко получить соотношение

$$d\mathcal{U} = TdS - pdV. \quad (13)$$

Используя теорему Эйлера о полном дифференциале однородных функций ( $T, p$  - интенсивные величины,  $\mathcal{U}, S, V$  - экстенсивные величины), можно записать

$$\mathcal{U} = TS - pV. \quad (14)$$

## **Третий закон термодинамики (третье начало термодинамики)**

Энтропия любой системы при абсолютном нуле температуры является универсальной постоянной, которую можно положить равной нулю.

## Термодинамические потенциалы (термодинамические функции)

При работе с разнообразными системами оказывается удобнее использовать не внутреннюю энергию и энтропию, а другие функции состояния.

*Энтальпия* (тепловая функция, теплосодержание)

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{U} + pV, \\ d\mathcal{H} &= TdS + Vdp.\end{aligned}\tag{15}$$

*Свободная энергия Гельмгольца* (просто свободная энергия, потенциал Гельмгольца)

$$\begin{aligned}\mathcal{F} &= \mathcal{U} - TS, \\ d\mathcal{F} &= -SdT - pdV.\end{aligned}\tag{16}$$

Термодинамический потенциал Гиббса (или просто термодинамический потенциал)

$$\begin{aligned}\mathcal{G} &= \mathcal{F} + pV = \mathcal{H} - TS, \\ d\mathcal{G} &= -SdT + Vdp.\end{aligned}\tag{17}$$

## Направление термодинамических процессов.

Закон возрастания энтропии говорит о том, что в теплоизолированной (и замкнутой) системе изменение состояния сопровождается ростом энтропии и в состоянии равновесия энтропия достигает своего максимума, то есть для нее имеем

$$\frac{dS}{dt} \geq 0. \quad (18)$$

То есть  $S$  в равновесии достигает максимума.

Из этого неравенства вытекают два следствия. Можно показать, что если процесс (в замкнутой системе) происходит изотермически при постоянном объеме ( $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ), то он сопровождается уменьшением свободной энергии Гельмгольца

$$\frac{d\mathcal{F}}{dt} \leq 0. \quad (19)$$

То есть  $\mathcal{F}$  в равновесии принимает минимальное значение.

Если процесс (в замкнутой системе) идет при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ , то он сопровождается уменьшением термодинамического потенциала Гиббса

$$\frac{d\mathcal{G}}{dt} \leq 0. \quad (20)$$

То есть  $\mathcal{G}$  в равновесии принимает минимальное значение.

### **Зависимость термодинамических величин от числа частиц**

Если в системе может изменяться число молей частиц  $N$  (атомов, молекул), то термодинамические соотношения имеют вид

$$\begin{aligned} d\mathcal{H} &= TdS + pdV + \mu dN, \\ d\mathcal{F} &= -SdT - pdV + \mu dN, \\ d\mathcal{G} &= -SdT + Vdp + \mu dN, \end{aligned} \quad (21)$$

где  $\mu$  - химический потенциал. При этом, как нетрудно установить,

$$\mathcal{G} = \mu N. \quad (22)$$

Если мы имеем дело с многокомпонентной системой, то надо провести замены

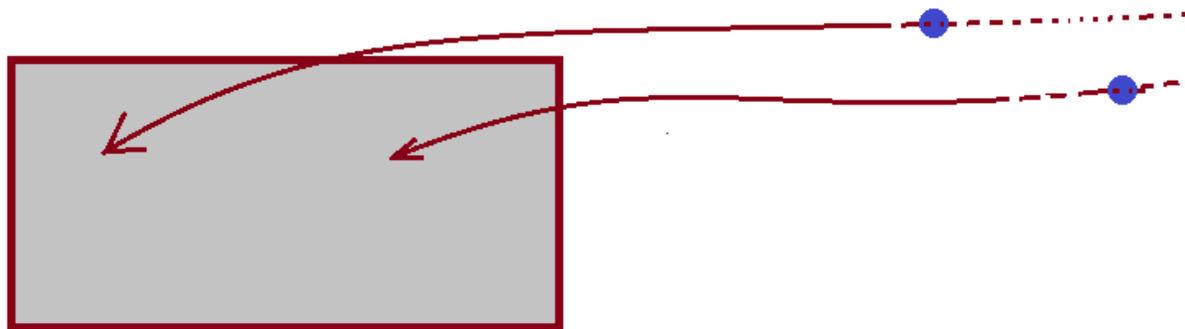
$$\mu dN \rightarrow \sum_i \mu_i dN_i, \quad \mu N \rightarrow \sum_i \mu_i N_i, \quad (23)$$

где  $\mu_i, N_i$  - химический потенциал и число молей частиц компонента  $i$ , соответственно, например

$$d\mathcal{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (24)$$

### Физический смысл химического потенциала

Химический потенциал – это работа, которую надо затратить, чтобы перенести один моль частиц из бесконечно удаленной точки в данную систему.



## Условие равновесия фаз

Термодинамическая система при некоторых условиях не может находиться в однородном состоянии и распадается на две (или несколько) соприкасающиеся однородные части, в которых вещество системы находится в разных агрегатных состояниях.

Такие агрегатные состояния вещества, которые могут сосуществовать одновременно в равновесии друг с другом, соприкасаясь между собой, называются различными *фазами*.

Условия равновесия фаз имеют вид

$$\begin{aligned}T_1 &= T_2, \\p_1 &= p_2, \\ \mu_1 &= \mu_2.\end{aligned}\tag{25}$$

## Несколько полезных соотношений

*Уравнения Гиббса-Гельмгольца*

$$\mathcal{U} = \mathcal{F} - T \left( \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mathcal{F}}{T} \right)_V, \quad (26)$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{G} - T \left( \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} \right)_p = -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mathcal{G}}{T} \right)_p. \quad (27)$$

*Уравнение Гиббса-Дюгема*

$$\sum_i N_i d\mu_i = -SdT + Vdp, \quad (28)$$

$$Nd\mu = -SdT + Vdp. \quad (28a)$$