

Историческая формулировка Второго закона. Цикл Карно.

Цикл Карно – это циклический процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (Рис.1). Пусть этот процесс совершается над идеальным одноатомным газом.

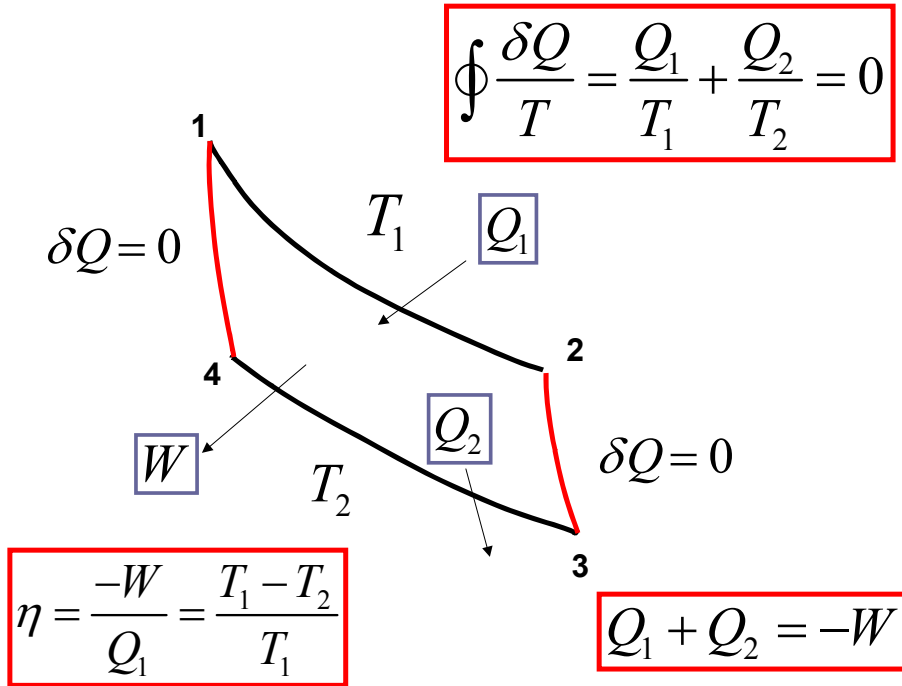


Рис.1. Цикл Карно.

Тогда на изотермическом участке (1 → 2) в систему вносится тепло Q_1 . На изотермическом участке (3 → 4) из системы выводится тепло Q_2 . На адиабатических участках система не обменивается теплом с окружающей средой. Для всего цикла, по замкнутому контуру,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q(1)}{T_1} + \frac{Q(2)}{T_2} = R \ln \frac{V_2}{V_1} + R \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (1)$$

Адиабаты у идеального газа описываются уравнением

$$pV^\gamma = const = RTV^{\gamma-1};$$

$$TV^{\gamma-1} = const *$$

Пары точек (1) и (4), а также (2) и (3) находятся каждая на одной адиабате. Для одноатомного идеального газа γ не зависит от температуры, поэтому

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1}$$

Отсюда получаем

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}; \quad \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

Таким образом, для нашего цикла из уравнения (1) получаем:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q(1)}{T_1} + \frac{Q(2)}{T_2} = 0 \quad (2)$$

Введем коэффициент полезного действия цикла Карно, η . КПД равно работе, произведенной циклом, деленной на поглощенную теплоту:

$$-\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \eta \quad (3)$$

Это выражение непосредственно следует из Первого закона. Для нашего цикла с идеальным газом

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}, \quad \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (4)$$

В нашем примере (одноатомный идеальный газ), коэффициент полезного действия определяется только температурами нагревателя и холодильника. Это означает, что для всех

таких циклов Карно интеграл от $\frac{\delta Q}{T}$ по циклу равен нулю (см. уравнение (2)).

Клаузиус доказал, что любой обратимый процесс с идеальным газом можно себе представить как сумму многих циклов Карно. Следовательно, для всех обратимых процессов с идеальным газом

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

Карно и Клаузиус сформулировали и доказали следующее утверждение:

«КПД любого обратимого цикла Карно определяется по формуле $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ »

Они основывались на аксиоме, согласно которой «невозможен некомпенсированный перенос тепла от менее нагретого тела к более нагретому»

Пусть у нас есть два обратимых цикла Карно. Первый – цикл Карно с «одноатомным идеальным газом», другой – «произвольный цикл Карно». Циклы работают от одного нагревателя T_1 и отдают тепло одному холодильнику T_2 . Пусть у второго цикла КПД меньше, чем у первого.

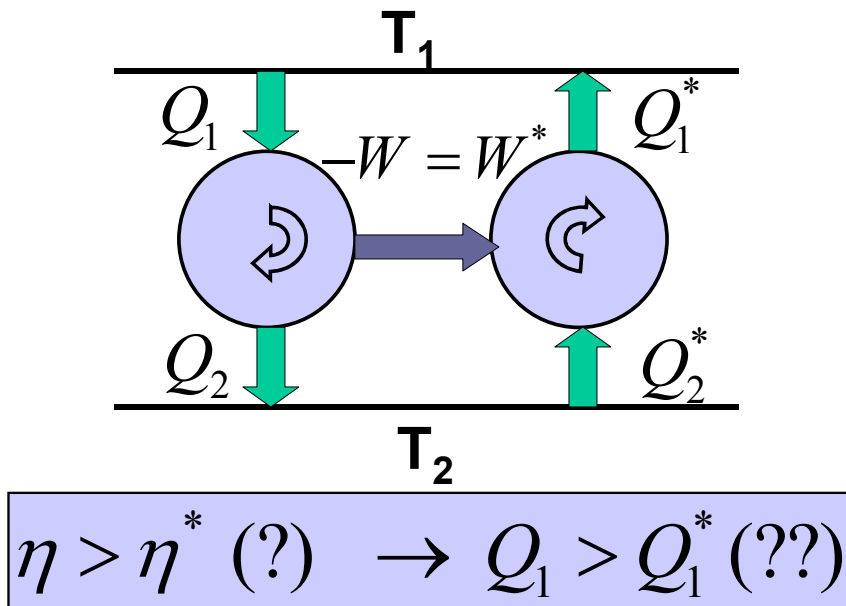


Рис.2. Два обратимых цикла Карно работают от общих нагревателя и холодильника. У них должен быть одинаковый КПД!

Первый двигатель, с большим КПД, работает в прямом направлении, второй двигатель работает в обратную сторону, за счет первого. Он берет тепло при низкой температуре T_2 и отдает ее при температуре T_1 . Работа здесь затрачивается, а не производится. Тогда

$$-\frac{W_I}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} > -\frac{W_{II}}{Q_1'} = \frac{Q_1' + Q_2'}{Q_1'} \quad (5)$$

Двигатели работают совместно таким образом, что $W_I = W_{II}$. Второй двигатель использует тепло, отдаваемое первым двигателем

$$Q_2 = -Q_2'$$

Решая неравенство (5), получаем

$$-Q_1' > Q_1 \quad (6)$$

Это означает, что два двигателя, работая вместе, переносят тепло от более низкой температуры T_2 к более высокой температуре T_1 , т.е. от тела менее нагретого, к более нагретому, что противоречит Второму закону.

Следовательно, наше предположение о том, что КПД двух обратимых двигателей могут быть различны, неверно.

КПД всех обратимых двигателей Карно, работающих между нагревателем T_1 и холодильником T_2 одинаков. Отсюда следует, что существует функция состояния, называемая “энтропией”, изменение которой для обратимых процессов рассчитывается по формуле

$$dS = \delta Q/T$$

Цикл Карно – абсолютный термометр.

Цикл Карно можно использовать как термометр для определения абсолютной температуры. Мы показали, что КПД любых обратимых двигателей Карно определяется температурами холодильника и нагревателя. Поэтому

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta; \quad T_2 = T_1 \times (1 - \eta) \quad (7)$$

(см. Рис.3)

Выберем в качестве T_1 температуру плавления льда. Договоримся, что $T_1 = 273.15$.

Тогда, измеряя КПД обратимого цикла, однозначно найдем T_2 . Температура T_2 , при котором КПД равняется максимальной величине, т.е. единице – это ноль по абсолютной шкале. Показания термометра – цикла Карно полностью совпадают с показаниями газового термометра (см. Лекцию 1). Показания термометра-цикла не зависят от вещества, которое работает в этом цикле.

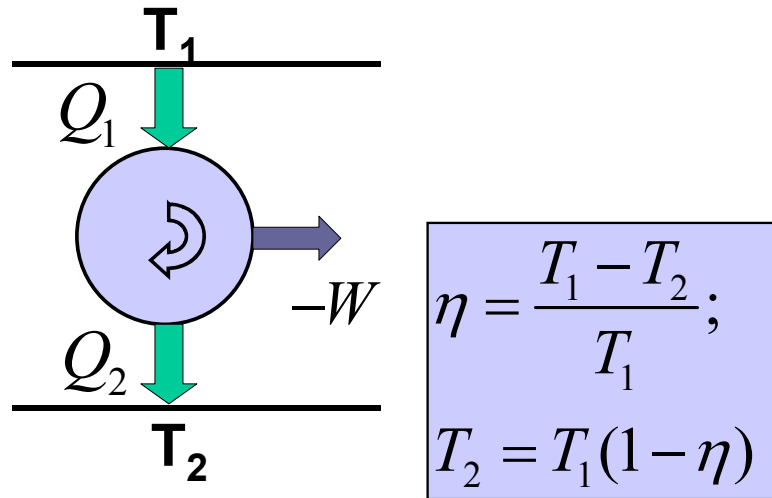


Рис. 3. Измерение абсолютной температуры T_2 с помощью КПД обратимого цикла Карно.

Внутренняя энергия - однородная функция первого порядка от S, V, n_i .

М. стр.89-99.

Изменение U гомогенной системы в равновесном процессе описывается уравнением:

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (8)$$

$T, -p, \mu_i$ - это частные производные внутренней энергии, соответственно по энтропии, объему и числам молей.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j \neq n_i} \quad \text{- химический потенциал.}$$

Внутренняя энергия U является *однородной функцией первого порядка* от своих естественных переменных (S, V, n_i). Все эти переменные - экстенсивные параметры. *Однородность* означает, что

$$U = f(S, V, n_i) \quad (9a)$$

и

$$aU = f(aS; aV; an_i) \quad (96)$$

где a – любое число, $a > 0$.

Примеры однородных функций:

$$Z = X + Y; \quad \frac{X^2}{Y} + Y \quad X \ln\left(\frac{Y}{X}\right) + \frac{Y^2}{X}$$

Пример неоднородной функции:

$$Z = \frac{X^3}{Y} + Y$$

Для однородных функций выполняется теорема Эйлера:

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} V + \sum_1^n \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_j \neq n_i} n_i; \quad (10)$$

Теорема доказывается дифференцированием обеих частей (96) по a , как по переменной:

$$\frac{d(aU)}{da} = \left(\frac{\partial aU}{\partial aS}\right)_{V, n_i} \left(\frac{daS}{da}\right) + \left(\frac{\partial aU}{\partial aV}\right)_{S, n_i} \left(\frac{daV}{da}\right) + \sum_1^n \left(\frac{\partial aU}{\partial an_i}\right)_{V, S, n_j \neq n_i} \left(\frac{dan_i}{da}\right) =$$

$$U = \left(\frac{\partial aU}{\partial aS}\right)_{V, n_i} S + \left(\frac{\partial aU}{\partial aV}\right)_{S, n_i} V + \sum_1^n \left(\frac{\partial aU}{\partial an_i}\right)_{V, S, n_j \neq n_i} n_i; \quad (11)$$

Выражение (11) справедливо при любом a . При $a=1$ получаем

$$U = TS - pV + \sum_1^n \mu_i n_i \quad (12)$$

T, p, μ являются однородными функциями нулевого порядка от переменных (S, V, n_i) , т.е. можно увеличить S, V, n_i одновременно в a раз, и при этом температура, давление и химические потенциалы в системе не изменятся!

Возьмем полный дифференциал от выражения (12) и сравним с (8). Видим, что

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (13)$$

Выражение (13) называется уравнением Гиббса-Дюгема. При условии $T=\text{const}; p=\text{const}$ получаем известную форму этого уравнения:

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad \text{при} \quad dT, dp = 0 \quad (14)$$

Уравнение Гиббса-Дюгема выполняется для любой равновесной, однородной системы, для любой равновесной фазы.

Различные формулировки Второго закона.

П. стр. 52-55.

Мы выяснили, что для любых самопроизвольных и квазистатических процессов при

$dU = 0, \quad dV = 0, \quad dn_i = 0$ (изолированная система!):

$$(dS)_{U, V, n_i} \geq 0 \quad (15)$$

Знак $>$ относится к самопроизвольному процессу, а знак $=$ - к квазистатическому. U, V и n_i являются *естественными переменными* для энтропии.

Если у системы поддерживаются постоянными энтропия, объем, и числа молей, то для внутренней энергии выполняется условие

$$(dU)_{S, V, n_i} \leq 0 \quad (16)$$

при $dS = 0, \quad dV = 0, \quad dn_i = 0$. Объем V , энтропия S и числа молей n_i являются естественными переменными для внутренней энергии U . Конечно, можно представить U как функцию других переменных, например, T, V и n_i , но тогда условие (16) выполняться не будет.

Выражения (15) и (16) - формулировки Второго закона термодинамики при различных ограничениях.

U, V, S - не слишком удобные естественные переменные. Часто встречаются системы, в которых изменения происходят при постоянстве $p, T; n_i$ или V, T, n_i

Построим новые функции состояния, которые будут, подобно внутренней энергии, обладать свойством (16), однако, при условии постоянства других, более удобных, естественных переменных. Построение этих новых функций проведем с помощью *преобразования Лежандра*.

Преобразование Лежандра. (На примере функции одной переменной).

М. стр. 85-88., стр. 99-109

Пусть имеется исходная функция $y = f(x)$. Построим функцию $g = g\left(\frac{df(x)}{dx}\right)$.

Новая функция должна зависеть не от x , а от нового аргумента- производной $\frac{df(x)}{dx}$.

Между функциями y и g должно существовать взаимно однозначное соответствие.

Новая функция g описывается уравнением

$$g = f(x) - \frac{df(x)}{dx} x \quad (17)$$

Функция g - это результат преобразования Лежандра, совершенного над функцией $f(x)$.

Покажем, что новая функция, действительно, зависит от производной $\frac{df(x)}{dx}$:

$$\begin{aligned} dg &= df(x) - d\left(\frac{df(x)}{dx} * x\right) = \frac{df(x)}{dx} dx - \frac{df(x)}{dx} dx - x d\left(\frac{df(x)}{dx}\right) = \\ &= -x d\left(\frac{df(x)}{dx}\right) \end{aligned} \quad (18)$$

Рис. 4 показывает, как рассчитывается функция g :

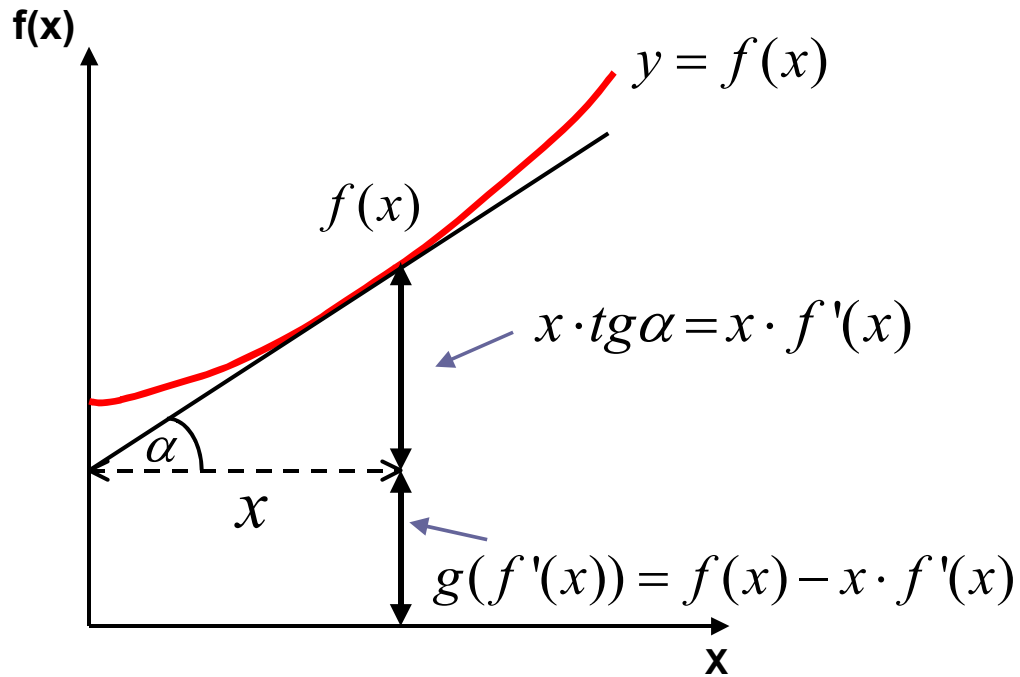


Рис. 4. Преобразование Лежандра для функции $f(x)$ одной переменной.

Пример. Преобразование Лежандра от функции $\sin x$:

$$f(x) = \sin x, \quad g = g(\cos x) = \sin x - \cos x \cdot x$$

Возьмем функцию

$$U(S, V, n_i) = TS - pV + \sum \mu_i n_i \quad (19)$$

и осуществим над ней *преобразования Лежандра*.

В результате получим функции:

$$F(T, V, n_i) = U - TS = -pV + \sum \mu_i n_i \quad (20)$$

(замена переменной S на производную $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T$)

$$G(T, p, n_i) = U - TS + pV = H - TS = \sum \mu_i n_i \quad (21)$$

(замена переменной S на производную $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T$ и переменной V на производную

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -p)$$

$$H(S, p, n_i) = U + pV = TS + \sum \mu_i n_i \quad (22)$$

(замена переменной V на производную $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -p$)

Теперь посмотрим, обладают ли наши новые функции нужными свойствами. Выберем в качестве примера G . Ее естественными переменными должны быть T, p, n_j .

Возьмем полный дифференциал от G (см. уравнение (21)) :

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (23)$$

В равновесном процессе

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{см. (8)})$$

Подставляем (8) в (23), получаем :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (24)$$

Естественными переменными G являются давление, температура и числа молей.

При $p, T, n_i = \text{const}$ в равновесном процессе $dG = 0$.

В неравновесном процессе при $p_{\text{внут}} = p_{\text{внеш}}$:

$$dU = Q - pdV + \sum \mu_j dn_j = TdS - TdS_i - pdV + \sum \mu_j dn_j \quad (25)$$

Подставляем (25) в (23), получаем:

$$dG = -TdS_i - SdT + Vdp + \sum \mu_j dn_j \quad (26)$$

$$\text{или } (dG)_{T,p,n_i} = -TdS_i \leq 0. \quad (27)$$

Знак равенства соответствует равновесному процессу, а знак неравенства – самопроизвольному неравновесному процессу.

$$\text{Для функции } F \text{ получаем } (dF)_{T,V,n_i} \leq 0;$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \text{ (равновесный процесс);} \quad (28)$$

$$dF = -TdS_i < 0 \text{ при } V, T, n_i = \text{const (неравновесный самопроизвольный процесс)} \quad (29)$$

Температура, объем и числа молей являются естественными переменными для F .

$$\text{Для } H \text{ получаем } (dH)_{S,p,n_i} \leq 0;$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \text{ (равновесный процесс);} \quad (30)$$

$$dH = -TdS_i < 0 \text{ при } S, p, n_i = \text{const (неравновесный самопроизвольный процесс)} \quad (31)$$

Естественные переменные для H - энтропия, давление, числа молей.

На Рис. 5 схематически показано, как функции G, F, H, U следят за движением системы к равновесию при постоянстве в системе определенных естественных переменных.

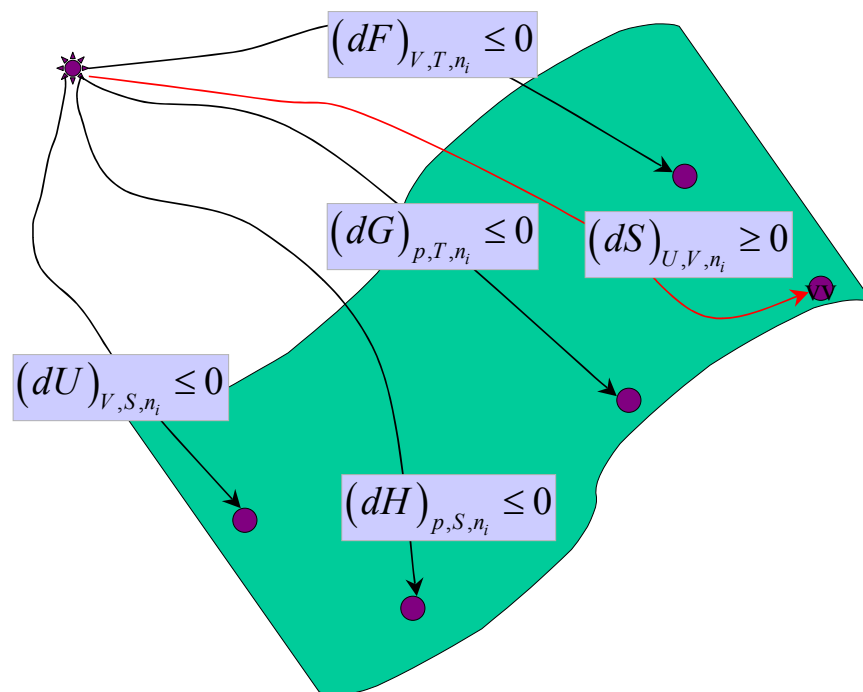


Рис. 5. Движение системы к поверхности равновесия при постоянстве различных естественных переменных.

Наоборот, если система покидает поверхность равновесия при постоянстве каких-либо естественных переменных, соответствующая функция начинает расти (см. Рис. 6)

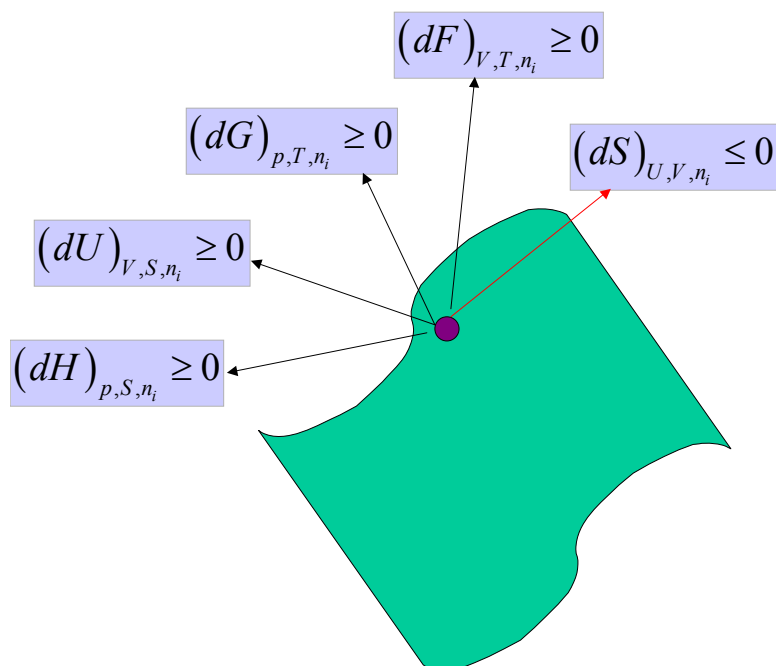


Рис.6. Условия равновесия, выраженные через характеристические функции. В простейшем случае дифференциалы равны нулю. Появление знаков неравенства требует дополнительного обсуждения.

Свойства термодинамических функций H,G,F,U .

Условия самопроизвольности протекания, условия равновесия, условия стабильного равновесия.

Функции H,G,F,U позволяют нам определить условия равновесия и условия самопроизвольности протекания процесса в системе. Выпишем эти условия.

Если в системе происходит самопроизвольный процесс, и возникает энтропия ($dS_i > 0$), то при соответствующих ограничениях должны выполняться условия

$$\begin{aligned} (dG)_{T,p,n} &\leq 0, & (dH)_{S,p,n} &\leq 0, \\ (dF)_{T,V,n} &\leq 0, & (dU)_{S,V,n} &\leq 0 \end{aligned} \quad (32)$$

Знак равенства обычно отвечает моменту, когда самопроизвольные процессы в системе прекратились.

Если система достигла поверхности равновесия, то для любой точки на этой поверхности будут справедливы условия

$$\begin{aligned} (dG)_{T,p,n} &\geq 0, & (dH)_{S,p,n} &\geq 0, \\ (dF)_{T,V,n} &\geq 0, & (dU)_{S,V,n} &\geq 0 \end{aligned} \quad (33)$$

Дифференциал во всех четырех случаях берется непосредственно в точке равновесия.

Условия (33) можно преобразовать в более строгие условия стабильного равновесия

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,p,n} &> 0, & \Delta H_{S,p,n} &> 0, \\ \Delta F_{T,V,n} &> 0, & \Delta U_{S,V,n} &> 0 \end{aligned} \quad (34)$$

В неравенствах (34) мы переходим от полных дифференциалов d к конечным изменениям Δ .

На примере функции G проследим, как делается это преобразование. Функция раскладывается в ряд Тейлора вблизи состояния равновесия. Мы ограничиваемся в правой части тремя первыми членами ряда

$$G_{T,p,n} = G_{T,p,n}(\text{равн.}) + \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta}\right)_{T,p,n} \Delta\zeta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \zeta^2}\right)_{T,p,n} \Delta\zeta^2 \quad (35)$$

$$G_{T,p,n} - G_{T,p,n}(\text{равн.}) = \Delta G_{T,p,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta}\right)_{T,p,n} \Delta\zeta + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \zeta^2}\right)_{T,p,n} \Delta\zeta^2$$

В простейшем случае (чаще всего будем рассматривать именно этот случай!) первая производная $\left(\frac{\partial G}{\partial \zeta}\right)_{T,p,n}$ равна нулю, а вторая производная $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \zeta^2}\right)_{T,p,n}$ больше нуля, т.е. энергия Гиббса в точке равновесия имеет минимум. Любой выход из состояния равновесия сопровождается увеличением энергии Гиббса системы. Переменная ζ следит за движением системы вдоль пути процесса.

На рисунке 7 показаны различные типы зависимости G от ζ . Все четыре случая удовлетворяют условию (33). Условие (34) выполняется только для (а) и (б). Именно с этими двумя случаями мы будем иметь дело на практике.

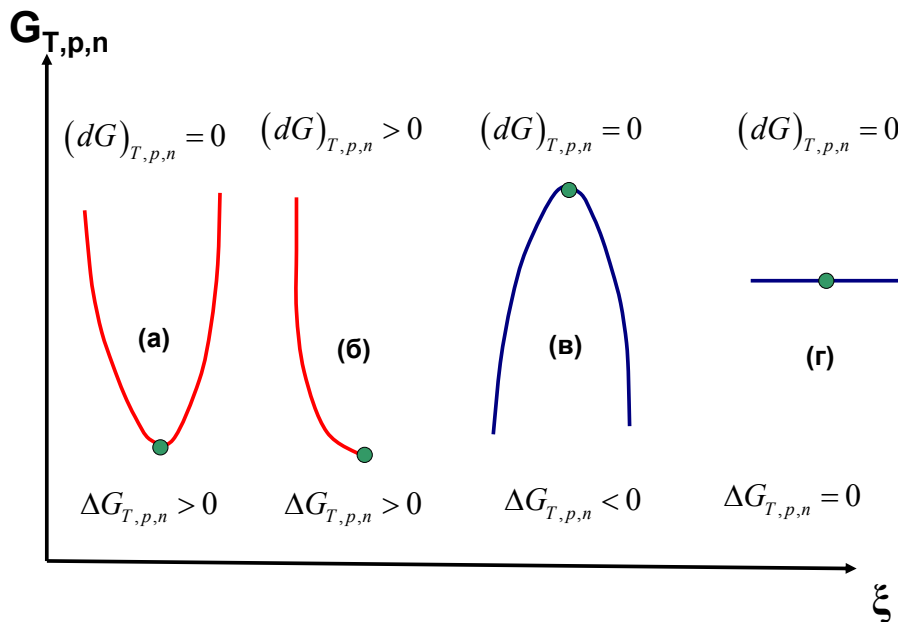


Рис.7. Зависимости энергии Гиббса $G_{T,p,n}$ от ζ . Случаи (а) и (б) – устойчивое термодинамическое равновесие, (в) – неустойчивое равновесие, (г) – безразличное равновесие.

H, G, F, U – характеристические функции.

H ; G , F , U являются *характеристическими*, если их представить как функции естественных переменных. Функция

$$G(T, p, n);$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i$$

является характеристической, а, например, другая функция

$$G(S, T, n);$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T,n} dS + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{S,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,S} dn$$

которая, безусловно, существует, характеристической не является. Таким образом, дело не только в самой функции, но и в выборе особых переменных.

Характеристическая функция обладает следующими свойствами:

- 1) С помощью характеристических функций определяется направление протекания самопроизвольного процесса (32), условия равновесия (33), условия стабильного равновесия (34).
- 2) Сама характеристическая функция и её частные производные определяют параметры системы, например

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \mu_i$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,n} = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n} = - \frac{c_p}{T};$$

и т.д.

Определение максимальной работы через функции F и G .

Убыль энергии Гельмгольца при переходе из состояния 1 в состояние 2 при постоянной температуре определяет максимальную (равновесную) работу процесса

$$\begin{aligned} \Delta F_T (2 \leftarrow 1) &= \Delta U(2 \leftarrow 1) - T\Delta S(2 \leftarrow 1) = Q + W - Q - T \int_1^2 ds_i = \\ &= W_{\max} (ds_i = 0) < 0 \end{aligned} \quad (36)$$

Убыль энергии Гиббса при переходе из состояния 1 в состояние 2 при постоянных температуре и давлении дает максимальную работу, не связанную с расширением, W_{np} , например, электрическую работу, производимую в системе

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,p} (2 \leftarrow 1) &= \Delta U(2 \leftarrow 1) - T\Delta S(2 \leftarrow 1) + p\Delta V(2 \leftarrow 1) = \\ &= Q + W - Q - T \int_1^2 ds_i + p\Delta V(2 \leftarrow 1) = \\ &= -p\Delta V(2 \leftarrow 1) + W_{np} + p\Delta V(2 \leftarrow 1) - T \int_1^2 ds_i; \end{aligned} \quad (37)$$

$$\Delta G_{T,p} (2 \leftarrow 1) = W_{\max,np} (ds_i = 0) < 0$$

Поскольку ΔF_T , $\Delta G_{T,p}$ - отрицательные величины (убыль!), а $ds_i > 0$, обе максимальные работы имеют знак «минус», т.е. «максимально отрицательны».

Термодинамические параметры, термодинамические функции, уравнения состояния.

В лекции 1 были определены экстенсивные параметры V, n и интенсивные параметры T, p . К списку интенсивных параметров теперь добавляются химические потенциалы компонентов μ_i , а к экстенсивным – набор величин S, F, G, U, H . Все перечисленные величины могут быть как переменными, так и функциями. Вполне можно записать

$$V(p, T, n_i); \quad p(S, U, n_i);$$

$$U(S, V, n_i); \quad G(H, V, n_i)$$

и т.д. Все перечисленные выражения являются уравнениями состояния. Они описывают поверхность равновесия в некоторых координатах. Общим остается правило – переменных должно быть $n + 2$ штуки, где n - число компонентов. Конкретная форма уравнения состояния выбирается с учетом решаемой задачи. Часто используются характеристические функции и т.н. термические уравнения состояния

$$V(p, T, n_i), p(V, T, n_i)$$

которые мы обсуждали в лекции 1.

Уравнение Гиббса - Гельмгольца.

Из определений:

$$G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p ; \left(- \frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = \frac{H}{T^2} \quad (38)$$

$$F = U - TS = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V ; \left(- \frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial T} \right)_V = \frac{U}{T^2} \quad (39)$$

Уравнения (38) и (39) называются *уравнениями Гиббса-Гельмгольца*.

Уравнения Максвелла.

Для равновесных процессов получаем (закрытая система):

$$dG = -SdT + Vdp ; dF = -SdT - pdV ; dH = TdS + VdP \quad (40)$$

dG, dF, dH - полные дифференциалы. Следовательно

$$(-S) = \left(\frac{dG}{dT} \right)_p ; (V) = \left(\frac{dG}{dp} \right)_T \quad (41a)$$

$$(-S) = \left(\frac{dF}{dT} \right)_V ; (-p) = \left(\frac{dF}{dV} \right)_T \quad (41b)$$

$$(T) = \left(\frac{dH}{dS} \right)_p ; (V) = \left(\frac{dH}{dp} \right)_S \quad (41B)$$

Вторые смешанные производные должны быть равны:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \quad (42a)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad (42б)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \quad (42B)$$

Из (40) и (42a), (42б) и (42B), получаем соответственно

$$\left(-\frac{dS}{dp} \right)_T = \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad (43a)$$

$$\left(\frac{dS}{dV} \right)_T = \left(\frac{dp}{dT} \right)_V \quad (43б)$$

$$\left(\frac{dV}{dS} \right)_p = \left(\frac{dT}{dp} \right)_S \quad (43B)$$

Уравнения (43 а-в) называются *соотношениями Максвелла*. Они связывают трудно определяемые производные энтропии с ясными по физическому смыслу производными, которые можно экспериментально определить или посчитать, если мы знаем уравнение состояния системы.

Применим соотношения Максвелла для решения простых задач.

Почему внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема?

$$dU = TdS - pdV;$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{RT}{V} - p = 0 \quad (44)$$

Зависимость энтальпии от давления:

$$dH = TdS + Vdp;$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V; \quad (45)$$

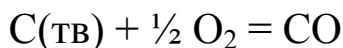
$$\text{Для идеального газа: } -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T\frac{R}{p} + V = 0;$$

$$\text{Для любой химической реакции } \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p + \Delta V$$

Для реакции с участием только идеальных газов производная будет равна нулю.

ΔV для химической реакции - это разность мольных объемов продуктов и реагентов.

Например, для реакции



$$\Delta V = V_m(\text{CO}) - \frac{1}{2} V_m(O_2) - V_m(C, \text{ТВ.})$$

V_m - мольный объем.

Связь c_p и c_v .

$$c_p = \left(\frac{\delta Q_p}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p =$$

$$c_v + \left\{T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p + p\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = c_v + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Для идеального газа мы получаем $c_p - c_v = R$.