

## Второй закон термодинамики

### Понятия

- Обратимый процесс
- Необратимый процесс
- Самопроизвольный процесс
- Энтропия,  $S$
- Энергия Гельмгольца,  $A = U - TS$
- Энергия Гиббса,  $G = U - TS + pV$
- Характеристическая функция  $\{U(S, V), H(S, p), A(T, V), G(T, p)\}$
- Максимальная работа
- Экстремум характеристической функции
- Вариация характеристической функции
- Дифференциал характеристической функции
- Заторможенное равновесие
- Термическое равновесие
- Механическое равновесие
- Химическое равновесие

### Уравнения

- Второй закон термодинамики,  $dS \geq dQ/T$
  - Соотношения Максвелла
  - Связь производных термодинамических величин с термическими и калорическими коэффициентами
  - Расчет изменения энтропии системы при необратимых процессах,  $\Delta S^{\text{необр}} = \Delta S^{\text{обр}}$
  - Расчет изменения энтропии окружения при необратимых процессах,  $\Delta S_{\text{окр}} = Q_{\text{окр}}/T_{\text{окр}}$
  - Условия равновесия
- $\Rightarrow G \rightarrow \min$  при  $p$  и  $T \text{ const}$   
 $\Rightarrow A \rightarrow \min$  при  $V$  и  $T \text{ const}$   
 $\Rightarrow S \rightarrow \max$  при  $U$  и  $V \text{ const}$

### Проблемы

#### Расчет изменения энтропии в обратимых процессах

1. 1 моль бензола обратимо испаряется при температуре его кипения против внешнего давления  $p = 1$  атм. Рассчитать для этого процесса значения  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ , считая пар идеальным газом. Температура кипения  $t = 80^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{\text{исп}} = 30.8$  кДж/моль. (30.8, -2.9, 27.9 кДж/моль, 87.2 Дж/моль/К, 0 кДж/моль)

Подсказка. Следует начать решение с доказательства, что рассматриваемый процесс действительно обратимый. Далее непосредственное использование уравнений  $dS = dQ^{\text{обр}}/T$ ,  $Q_p = \Delta H$  и определений работы и энергии Гиббса.

## Расчет производных термодинамических функций

2. Исходя из определения энергии Гельмгольца и фундаментального уравнения Гиббса найти выражение для дифференциала  $dA$ . Вывести соответствующее уравнение Максвелла.  $\{dA = -SdT - pdV, (\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V\}$

3. Доказать, что:

$$\begin{aligned}(\partial U/\partial V)_T &= T(\partial p/\partial T)_V - p \\ (\partial C_p/\partial p)_T &= -T(\partial^2 V/\partial T^2)_p \\ C_p - C_V &= T(\partial p/\partial T)_V(\partial V/\partial T)_p\end{aligned}$$

4. Вычислите изменение энтропии, происходящее при расширении до 1 л и одновременном нагревании до 100°C аргона, содержащегося в контейнере объемом 500 мл при 25°C и давлении 1 атм.  $C_V = 3/2R$ . (0.175 Дж/К)

Подсказка. Выведите производные  $(\partial S/\partial T)_V$  и  $(\partial S/\partial V)_T$  и проинтегрируйте  $dS = (\partial S/\partial T)_V dT + (\partial S/\partial V)_T dV$ . Число молей можно рассчитать по уравнению состояния.

5. Рассчитайте коэффициент Джоуля-Томсона (дросселирование газа)  $\mu_{JT} = (\partial T/\partial p)_H$  для ксенона при комнатной температуре и атмосферном давлении. Считать, что ксенон подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса ( $a = 4.194 \text{ л}^2\text{атм/моль}^2$ ,  $b = 0.051 \text{ л/моль}$ ).  $C_V = 3/2R$ . (1.46 К/атм)

Подсказка. Выразите коэффициент Джоуля-Томсона через  $(\partial H/\partial T)_p$  и  $(\partial H/\partial p)_T$  при помощи пермутера. Далее производные можно рассчитать из экспериментальных данных. Вам потребуются соотношение между  $C_p - C_V$  из задачи 3 для расчета  $(\partial H/\partial T)_p$ , и результаты задачи 5 из второго семинара и задачи 4 из первого семинара для расчета  $(\partial H/\partial p)_T$ .

6. Рассчитайте разность  $C_p$  и  $C_V$  для меди при комнатной температуре и атмосферном давлении. Оцените разность теплот, необходимых для повышения температуры 500-граммовых образцов каждого вещества на 50 К при постоянных давлении и объеме.  $\alpha_V = 0.501 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ ,  $\kappa_T = 0.7 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$ ,  $\rho(\text{Cu}) = 8.96 \text{ г/см}^3$ . (0.77 Дж/моль/К, 0.3 кДж)

Подсказка. Непосредственное использование соотношения между  $C_p - C_V$  из задачи 3.

## Получение характеристических функций для идеальных газов и абсолютно твердых тел

7. Выведите характеристические уравнения  $U(S, V)$ ,  $H(S, p)$ ,  $A(T, V)$ ,  $G(T, p)$  для идеального газа, считая, что его теплоемкость не зависит от температуры.

Подсказка. Рассмотрим ход решения для  $U(S, V)$ . Следует начать с калорического уравнения состояния идеального газа  $U(T, V)$  (см. задачу 1 из второго семинара). Затем надо вывести  $S(T, V)$  (см. задачу 4). Теперь можно из  $S(T, V)$  получить  $T(S, V)$  и подставить последнее выражение в  $U(T, V)$ .

8. Выведите характеристические уравнения  $H(S, p)$ ,  $G(T, p)$  для абсолютно твердого тела, считая, что его теплоемкость не зависит от температуры.

## Расчет изменения энтропии для различных необратимых процессов

9. Рассчитайте изменение энтропии системы, изменение энтропии окружения, суммарное изменение энтропии "во всей вселенной" при смешивании двух частей воды с температурами  $t_1$  и  $t_2$ .

10. Покажите, что установление конечного равновесного состояния в предыдущей задаче соответствует максимуму энтропии во "всей вселенной".

11. Покажите, что максимум энтропии во "всей вселенной" соответствует минимуму энергии Гельмгольца для системы при  $T, V = \text{const}$  и минимуму энергии Гиббса для системы при  $T, p = \text{const}$ .