

Термодинамические потенциалы

- Основное термодинамическое тождество
- Вывод формулы связи термического и калорического уравнений состояния.
- Термодинамические потенциалы:
 - ✓ Внутренняя энергия
 - ✓ Свободная энергия
 - ✓ Энтальпия
 - ✓ Потенциал Гиббса
 - ✓ Соотношения Максвелла
 - ✓ Химический потенциал
- Термодинамические потенциалы и условия равновесия (устойчивости) термодинамических систем при различных внешних условиях.

Энтропия

- Основное термодинамическое тождество и примеры его применения в термодинамике
- Вывод формулы связи термического и калорического уравнений состояния
- ~~• Вывод формулы связи изобарической и изохорической теплоемкости в общем случае.~~

Термодинамические функции

Термодинамические потенциалы

- Термическое $f(P, V, T)=0$ и калорическое $U(V, T)=0$ уравнения состояния вместе с термодинамическим тождеством позволяют оперировать переменными P, V, T, U, S из которых только две независимые. Функции любых двух независимых переменных называются **термодинамическими функциями**. Таких функций можно придумать бесчисленное множество, однако для практических целей достаточно использовать их небольшое количество.
- Прежде всего, термодинамическими функциями являются P, V, T, U, S . Кроме них используются еще три функции, имеющие размерность энергии, получившие вместе с внутренней энергией название «**термодинамические потенциалы**».

Энтропия

- Основное термодинамическое тождество и примеры его применения в термодинамике
- Вывод формулы связи термического и калорического уравнений состояния
- ~~• Вывод формулы связи изобарической и изохорической теплоемкости в общем случае.~~

Внутренняя энергия

- Термодинамическим потенциалом является **внутренняя энергия** U . Ее приращение получается из термодинамического тождества равным

$$dU = TdS - pdV$$

- При адиабатическом процессе изменение внутренней энергии с обратным знаком равно совершенной работе.

Свободная энергия

- Термодинамическим потенциалом является свободная энергия F

$$F=U-TS$$
$$dF=-SdT-pdV$$

- При изотермическом процессе изменение свободной энергии с обратным знаком равно совершенной работе.

Энтальпия

- Термодинамическим потенциалом является энтальпия H

$$H=U+pV$$
$$dH=TdS+Vdp$$

Потенциал Гиббса

- Термодинамическим потенциалом является термодинамическая функция (потенциал) **Гиббса**
 G

$$G=H-TS$$

$$dG=-SdT+Vdp$$

Соотношения Максвелла

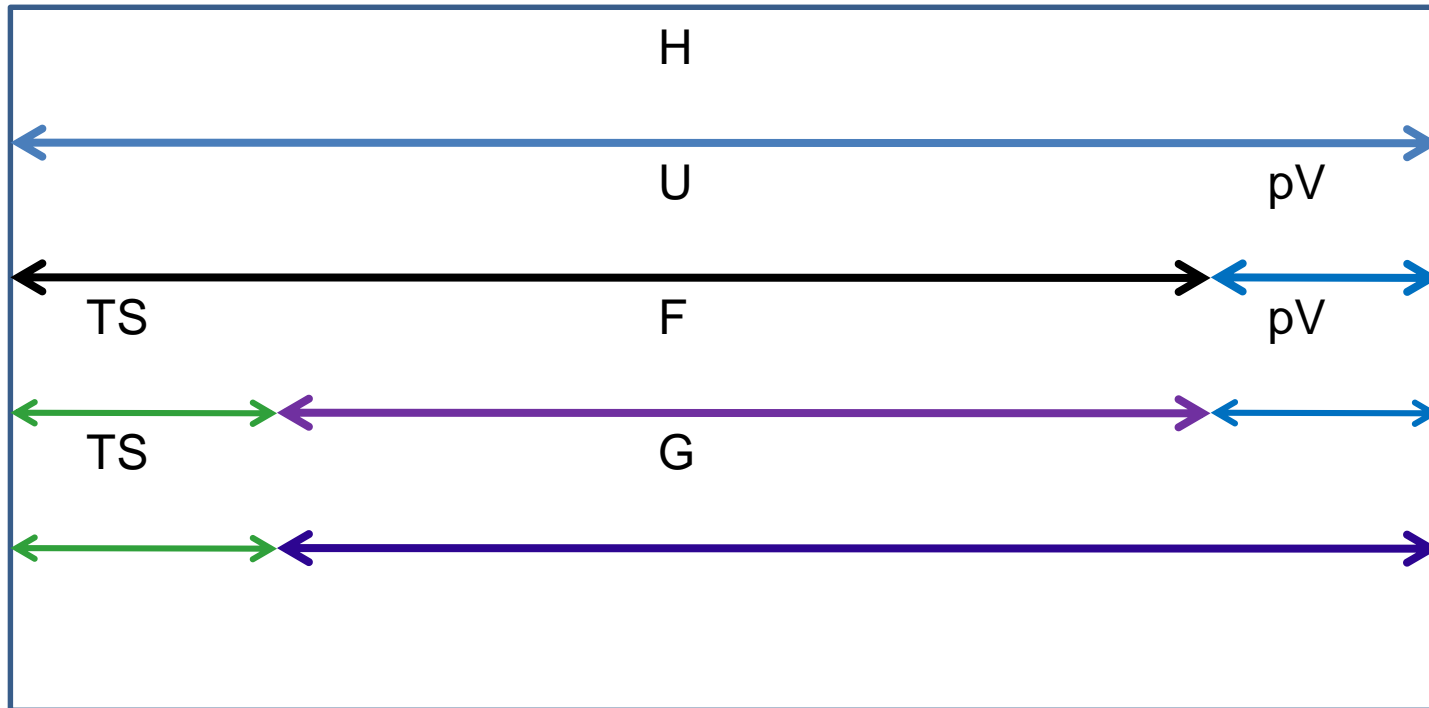
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

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

Соотношение между U , H , F и G



Химический потенциал

Если число частиц в системе изменяется, то приращение внутренней энергии будет равно

$$dU = TdS - pdV + \mu^* dN$$

Величина μ^* называется химическим потенциалом и численно равна увеличению энергии системы при добавлении в нее одной частицы. Нетрудно видеть, что добавка $\mu^* dN$ войдет в формулы для приращения всех термодинамических потенциалов. Соответственно

$$\mu^* = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{p,S} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p}$$

Критерии устойчивости термодинамических систем

Любой термодинамический потенциал в необратимых самопроизвольных процессах, протекающих при постоянстве естественных переменных, уменьшается и достигает минимума при равновесии.

Потенциал	Переменные	Устойчивым является состояние
U	S=const, V=const	$dU \leq 0$
H	S=const, p=const	$dH \leq 0$
F	T=const, V=const	$dF \leq 0$
G	T=const, p=const	$dG \leq 0$

- Третье начало термодинамики (теорема Нернста) и его следствия. Недостижимость нуля абсолютной температуры. Зависимость от температуры энтропии, теплоёмкости и термодинамических коэффициентов вблизи абсолютного нуля.
- Тепловые колебания кристаллической решетки. Представление о фононах. Понятие о моделях Эйнштейна и Дебая для теплоемкости твердых тел.

Третье начало термодинамики

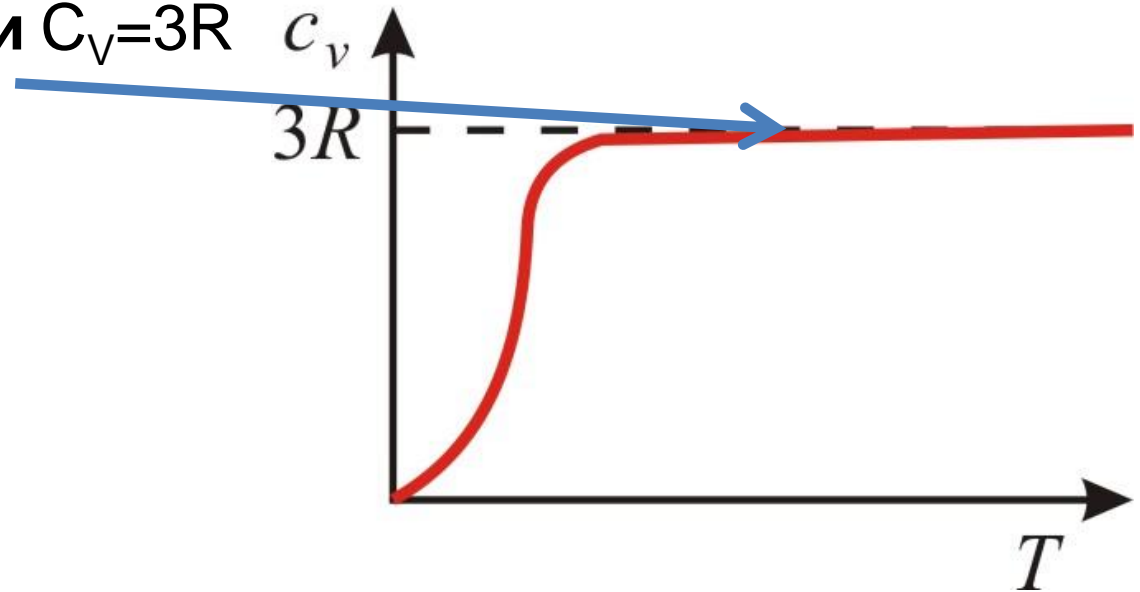
- **Третье начало термодинамики (тепловая теорема Нернста):** при стремлении температуры к абсолютному нулю энтропия стремиться к конечному значению S_0 , не зависящему от давления, агрегатного состояния и других характеристик вещества. (Эту величину (S_0) можно положить равной нулю.)

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0, \text{ при } T \rightarrow 0 \quad - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0, \text{ при } T \rightarrow 0 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Теплоемкость твердых тел

Закон Дюлонга и Пти $C_V = 3R$



- Эксперименты показывают, что при приближении к $T = 0$ теплоемкость неметаллических твердых тел стремится к нулю по степенному закону $c_v \sim T^3$.