

Закон возрастания энтропии В адиабатически изолированной системе: $dS > 0$ ($S(V, T) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}$) - это годится как формулировка второго закона термодинамики

Пример 1: сосуд разделён на 2 части; в одной газ есть, в другой нет. Когда мы дадим газу занять весь сосуд, получаем:

$$\delta Q = 0; \delta A = 0 \implies dU = 0 \implies T = \text{const}; V_2 > V_1 \implies S_2 > S_1$$

Пример 2: сосуд на 2 части, один моль газа слева, один моль (другого) газа справа; $T = \text{const}$; потом перегородку убираем, получаем:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \text{ (чтобы сделать процесс квазистатическим, нужны полупроницаемые мембраны)}$$

Пример 3: соприкосновение 2 сред с разной температурой

$$\bar{c} = \frac{T}{T} \frac{\delta Q}{dT} \implies dS = \bar{c} m \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \bar{c}_1 m_1 \ln \frac{T_3}{T_1} + \bar{c}_2 m_2 \ln \frac{T_3}{T_2}$$

Принцип максимальной работы: При переходе из состояния 1 в 2 максимальная работа достигается только при квазистатическом процессе

Термодинамические функции и потенциалы

P, V, T, U, S - это **термодинамические функции**

Термодинамические функции - функции двух независимых переменных

Основное термодинамическое тождество: $\delta Q = \delta U + \delta A \equiv T dS = dU + p dV$

$$dU = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T dV; dS = \underbrace{\frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_P}_{P(T,V)} dT + \underbrace{\left(P + \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T \right)}_{Q(T,V)} \frac{dV}{T}$$

$$\left[\text{из математики: } dF(T, V) = P(T, V) dT + Q(T, V) dV; \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \implies \frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial Q}{\partial T} \right]$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial V} \right)_{VT}$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{P}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial V \partial T} \right) - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T$$

Левые части равны; из прошлых 2 строчек: $\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$!!! - уравнение связи калорического и термического уравнения

Пример: $PV = RT; \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V}$

Внутренняя энергия

$$dU = T dS - P dV; T = \left(\frac{\partial u}{\partial S} \right)_V; -P = \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_S$$