

# Тема урока: Термодинамика

**Термодина́мика** — раздел физики, изучающий наиболее общие свойства макроскопических систем и способы передачи и превращения энергии в таких системах без учета атомно-молекулярного строения тел.

В термодинамике изучаются состояния и процессы, для описания которых можно ввести понятие температуры.

**КЛАССИЧЕСКАЯ  
ТЕРМОДИНАМИКА  
ИЛИ  
ТЕРМОДИНАМИКА  
РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ.**

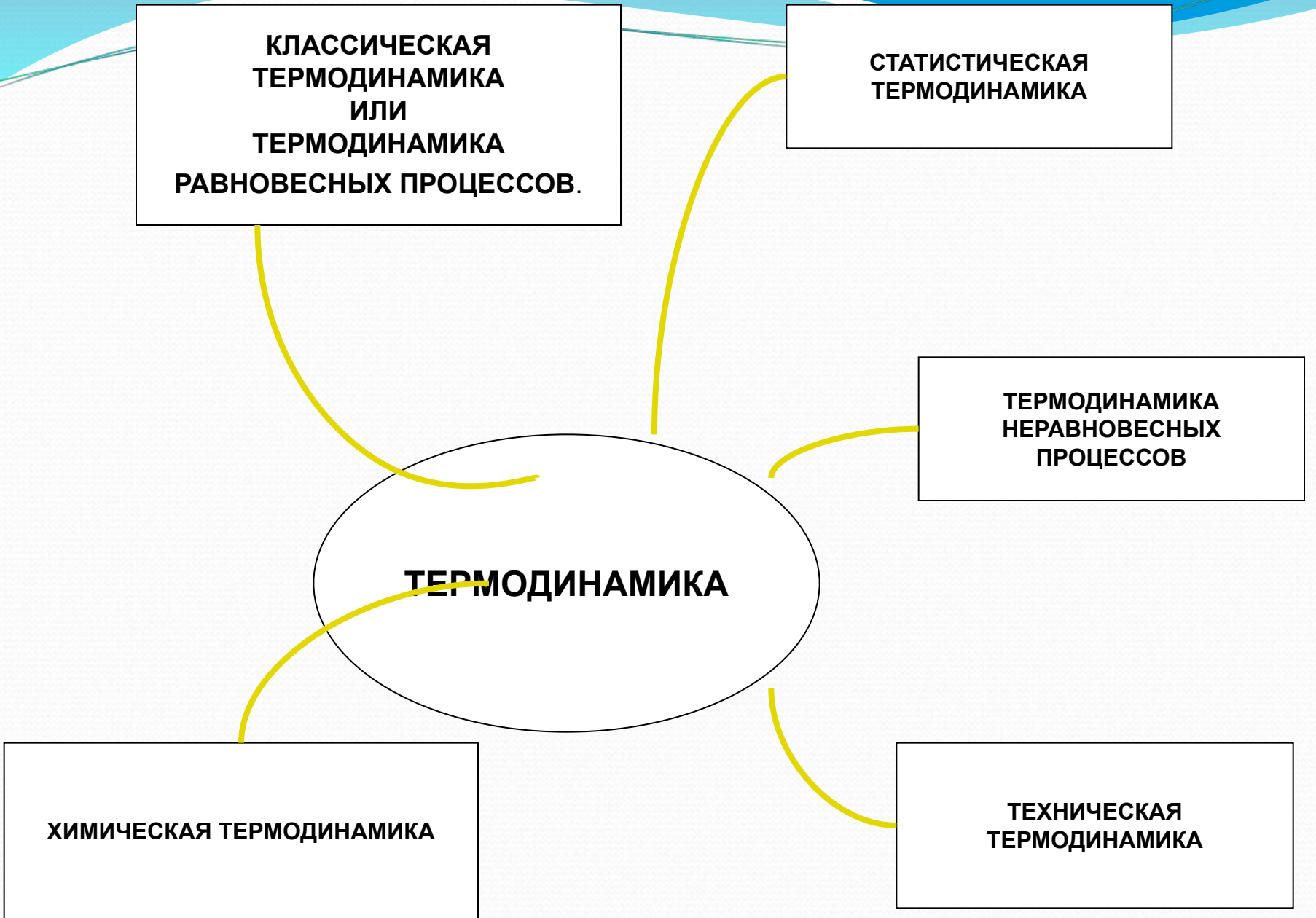
**СТАТИСТИЧЕСКАЯ  
ТЕРМОДИНАМИКА**

**ТЕРМОДИНАМИКА  
НЕРАВНОВЕСНЫХ  
ПРОЦЕССОВ**

**ТЕРМОДИНАМИКА**

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

**ТЕХНИЧЕСКАЯ  
ТЕРМОДИНАМИКА**



# ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

- Это теория о наиболее общих свойствах макроскопических тел.
- Макроскопической системой называется всякий материальный объект, состоящий из большого числа частиц
- На первый план выступают тепловые процессы и энергетические преобразования
- Ядром являются два начала (закона) термодинамики



# ЧТО ИЗУЧАЕТ ТЕРМОДИНАМИКА?

- ✓ Возникла как наука тепловых процессов, рассматриваемых с точки зрения энергетических преобразований.
- ✓ Не рассматривает явления с точки зрения движения молекул.
- ✓ Изучает наиболее общие свойства макроскопических систем, находящихся в равновесном состоянии, и процессы их перехода из одного состояния в другое.

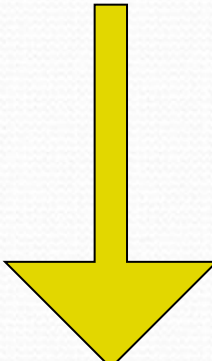
# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

## ИЗОЛИРОВАННЫЕ

Не обмениваются с другими системами ни веществом, ни энергией

## СТАТИЧЕСКИЕ

При отсутствие взаимодействия параметры системы остаются неизменными



Любая совокупность макроскопических тел, которые взаимодействуют между собой и с внешними объектами посредством передачи энергии и вещества.

## ОТКРЫТАЯ

Живой организм

Обменивается и веществом, и энергией

## ЗАКРЫТАЯ

утюг

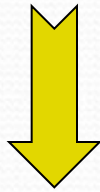
не обменивается веществом, но обменивается энергией

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

С окружающей средой веществом



# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА



## Гомогенная

- однородная система, химический состав и физические свойства которой во всех частях одинаковы или меняются непрерывно



## Гетерогенная

неоднородная система, состоящая из однородных частей, разделённых поверхностью раздела. Однородные части могут отличаться друг от друга по составу и свойствам. Число веществ, термодинамических фаз и степеней свободы связаны правилом фаз.

**Фаза** – совокупность частей гетерогенной системы, одинаковых по физическим и химическим свойствам, отделенных от других частей системы видимыми поверхностями раздела

# Неравновесное состояние

Всякое бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы

**Равновесное состояние** – состояние, при котором все характеристики системы постоянны и в ней нет потока вещества или энергии.

**Стационарное состояние** - состояние, при котором все характеристики системы постоянны, но в системе имеются потоки вещества или энергии.

**Функции процесса** – функции, связанные с процессом, они не являются свойствами системы, их величина зависит от вида процесса (теплота, работа).

**Теплота (Q)** – это форма передачи энергии путем неупорядоченного движения молекул.

**Работа (W)** – это форма передачи энергии путем упорядоченного движения частиц.





# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Совокупность физических величин, характеризующих свойства термодинамической системы.

**V** - объём

**P** - давление

**T** - температура

**U** - внутренняя энергия

# Неравновесное состояние

**Функции состояния** – зависят только от состояния системы, не зависят от пути, по которому это состояние получено (внутренняя энергия, энтальпия).

**Внутренняя энергия (U)** – это совокупность всех видов энергии и частиц в системе. Зависит от природы вещества, его массы, параметров состояния



# Теплоемкость

**Функции состояния** – зависят только от состояния системы, не зависят от пути, по которому это состояние получено (внутренняя энергия, энтальпия).  
**Внутренняя энергия (U)** – это совокупность всех видов энергии и частиц в системе. Зависит от природы вещества, его массы, параметров состояния системы.

**Энтальпия (H)** – это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении (тепловой эффект реакции).

$$\Delta U = U_2 - U_1, \text{ где}$$

$U_2$  – значение внутренней энергии до процесса  
 $U_1$  – значение внутренней энергии после процесса

$$\Delta H = \Delta U - p\Delta V, \text{ где}$$

$\Delta U$  – изменение внутренней энергии

Уравнения Кирхгофа

Для изобарного процесса:

Для изохорного процесса:

**Функции состояния** – зависят только от состояния системы, не зависят от пути, по которому это состояние получено (внутренняя энергия, энтальпия).  
**Внутренняя энергия (U)** – это совокупность всех видов энергии и частиц в системе. Зависит от природы вещества, его массы, параметров состояния системы.

**Энтальпия (H)** – это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении (тепловой эффект реакции).

$\Delta U = U_2 - U_1, \text{ где}$   
 $U_2$  – значение внутренней энергии до процесса  
 $U_1$  – значение внутренней энергии после процесса  
 $\Delta H = \Delta U - p\Delta V, \text{ где}$   
 $\Delta U$  – изменение внутренней энергии  
 $p$  – давление  
 $\Delta V$  – изменение объема

**Функции состояния** – зависят только от состояния системы, не зависят от пути, по которому это состояние получено (внутренняя энергия, энтальпия).  
**Внутренняя энергия (U)** – это совокупность всех видов энергии и частиц в системе. Зависит от природы вещества, его массы, параметров состояния системы.

**Энтальпия (H)** – это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении (тепловой эффект реакции).

$\Delta U = U_2 - U_1, \text{ где}$   
 $U_2$  – значение внутренней энергии до процесса  
 $U_1$  – значение внутренней энергии после процесса  
 $\Delta H = \Delta U - p\Delta V, \text{ где}$   
 $\Delta U$  – изменение внутренней энергии  
 $p$  – давление

**Функции состояния** – зависят только от состояния системы, не зависят от пути, по которому это состояние получено (внутренняя энергия, энтальпия).  
**Внутренняя энергия (U)** – это совокупность всех видов энергии и частиц в системе. Зависит от природы вещества, его массы, параметров состояния системы.

**Энтальпия (H)** – это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении (тепловой эффект реакции).

$$\Delta U = U_2 - U_1, \text{ где}$$

$U_2$  – значение внутренней энергии до процесса  
 $U_1$  – значение внутренней энергии после процесса

$$\Delta H = \Delta U - p\Delta V, \text{ где}$$

$\Delta U$  – изменение внутренней энергии  
 $p$  – давление  
 $\Delta V$  – изменение объема

**Функции состояния** – зависят только от состояния системы, не зависят от пути, по которому это состояние получено (внутренняя энергия, энтальпия).  
**Внутренняя энергия (U)** – это совокупность всех видов энергии и частиц в системе. Зависит от природы вещества, его массы, параметров состояния системы.

**Энтальпия (H)** – это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении (тепловой эффект реакции).

$$\Delta U = U_2 - U_1, \text{ где}$$

$U_2$  – значение внутренней энергии до процесса  
 $U_1$  – значение внутренней энергии после процесса

$$\Delta H = \Delta U - p\Delta V, \text{ где}$$

$\Delta U$  – изменение внутренней энергии  
 $p$  – давление

Степенной ряд



# I ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

(Закон сохранения и превращения энергии в применении к тепловым процессам)

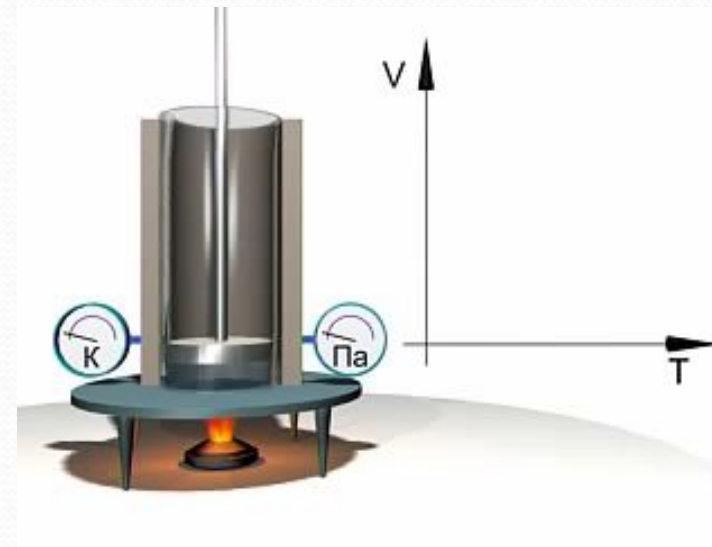
Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  системы равно сумме работы  $A$  совершенной внешними телами над системой, и сообщенного ей количества теплоты  $Q$ .

$$\Delta U = A + Q$$

$$A^* = -A$$

$$Q = A^* + \Delta U$$

Количество теплоты  $Q$ , переданное системе, расходуется на увеличение её внутренней энергии  $\Delta U$  и совершение системой работы  $A^*$  над внешними телами.



# ТЕРМОДИНАМИКА ИЗОПРОЦЕССОВ

Процессы, происходящие при постоянном значении одного из параметров состояния (**T**, **V** или **P**) с данной массой газа называются изопроцессами.

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ

ИЗОХОРНЫЙ

ИЗОБАРНЫЙ

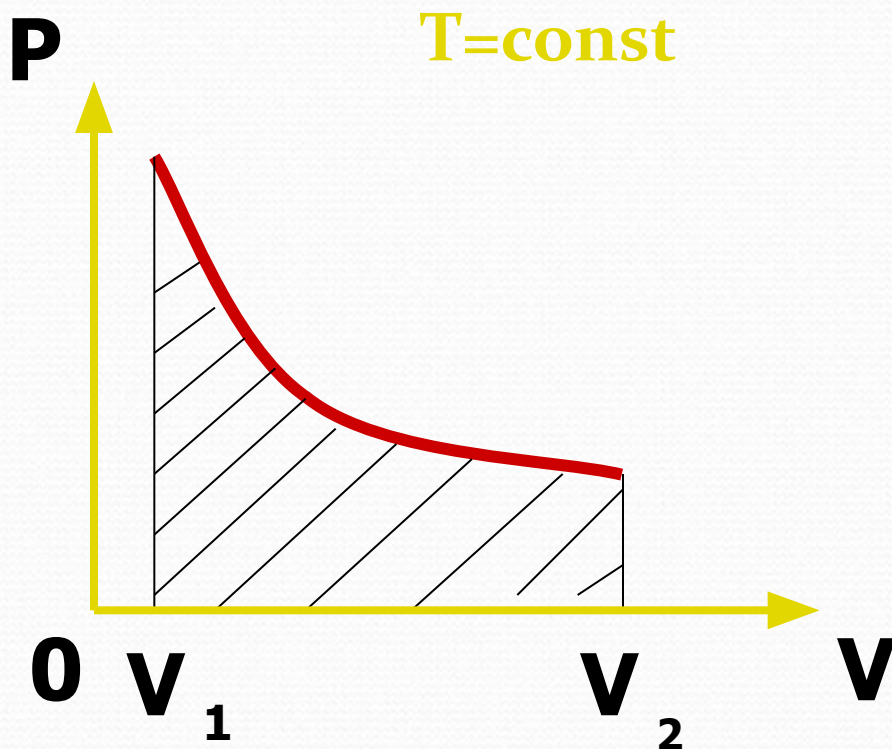
АДИАБАТНЫЙ



# ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Процесс, происходящий при постоянной температуре.

Все тепло, сообщенное телу расходуется на работу против сил внешнего давления



$$\Delta U = 0$$

$$Q + A = 0$$

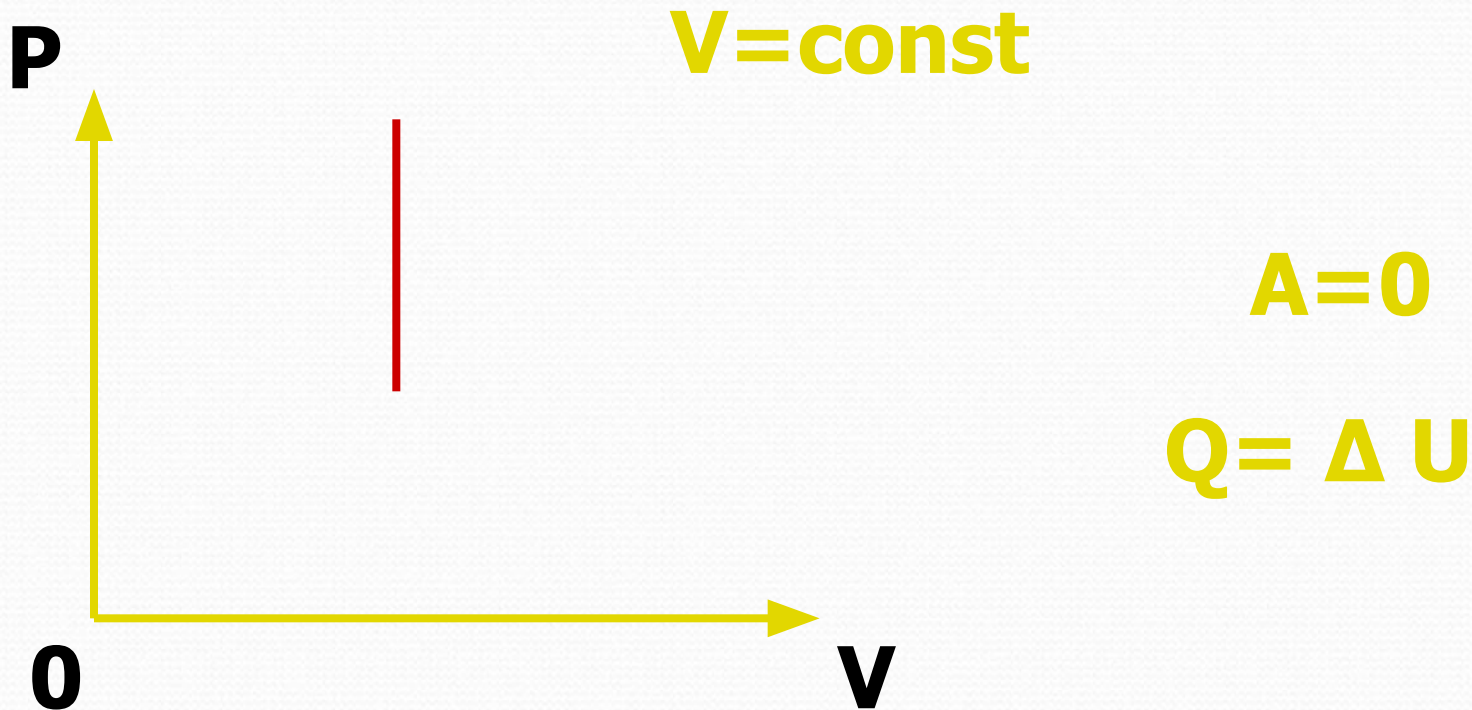
$$Q = -A = A^*$$





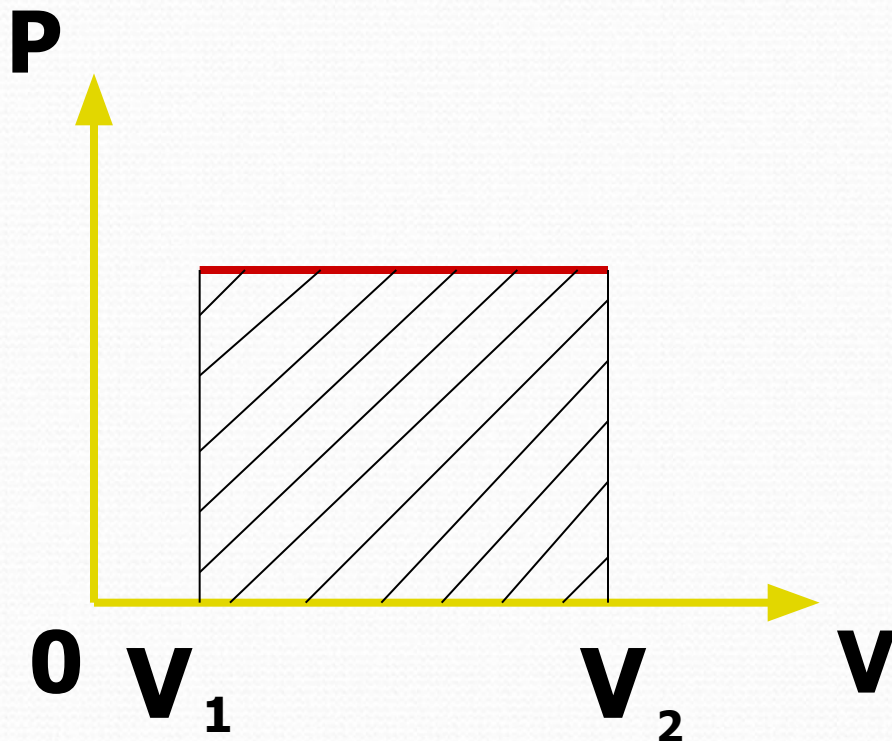
# ИЗОХОРНЫЙ ПРОЦЕСС

Процесс, происходящий при постоянном объёме.  
Все тепло, сообщенное телу, расходуется на изменение внутренней энергии



# ИЗОБАРНЫЙ ПРОЦЕСС

Процесс, происходящий при постоянном давлении.



$$A^* = p (v_1 + v_2)$$

$$\Delta U = A + Q$$

$$Q = A^* + \Delta U$$



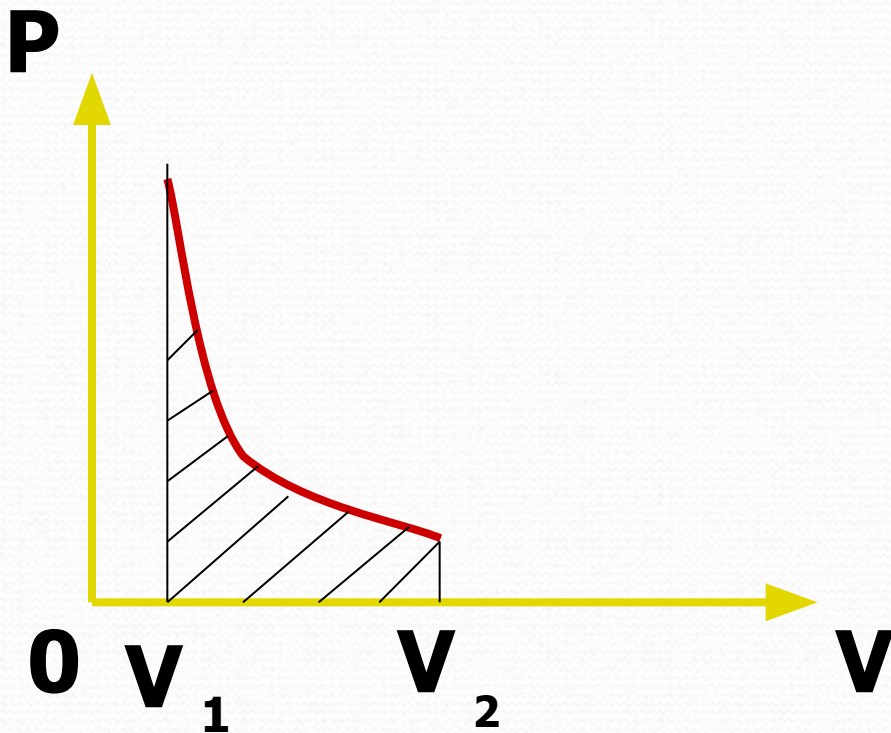


# АДИАБАТНЫЙ ПРОЦЕСС

Процесс, происходящий без теплообмена с внешней средой. (Обычно отсутствие теплообмена обусловлено быстротой процесса: теплообмен не успевает произойти)

Работа совершается системой за счет убыли внутренней энергии

Теплообмен отсутствует



$$Q=0$$

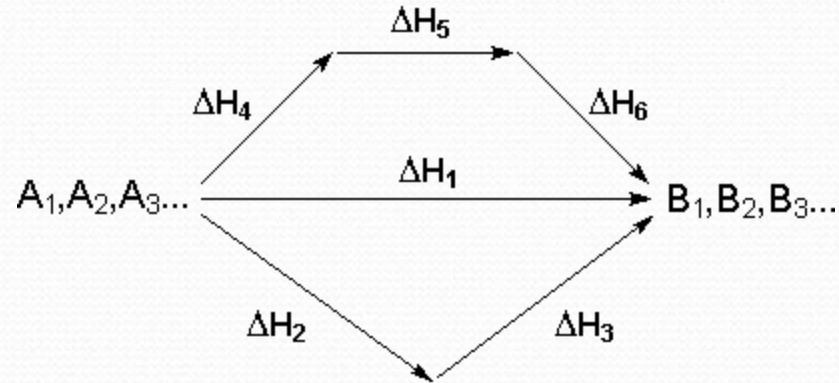
$$\Delta U = -A^*$$





# Закон Гесса

Тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении, объеме зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути протекания реакции.



Слайд подготовлен с помощью программы Microsoft PowerPoint 2003. Все изображения являются собственностью их владельцев. Все права защищены. © 2003 Microsoft Corporation. Все права защищены.

**Функции состояния** – зависят только от состояния системы, не зависят от пути, по которому это состояние получено (внутренняя энергия, энтальпия).

**Внутренняя энергия (U)** – это совокупность всех видов энергии и частиц в системе. Зависит от природы вещества, его массы, параметров состояния системы.

**Энтальпия (H)** – это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении (тепловой эффект реакции).

$$\Delta U = U_2 - U_1, \text{ где}$$

$U_2$  – значение внутренней энергии до процесса

$U_1$  – значение внутренней энергии после процесса

$$\Delta H = \Delta U - p\Delta V, \text{ где}$$

$\Delta U$  – изменение внутренней энергии

$p$  – давление

$\Delta V$  – изменение объема



## Следствия из закона Гесса:

**Функции состояния** – зависят только от состояния системы, не зависят от пути, по которому это состояние получено (внутренняя энергия, энтальпия).  
**Внутренняя энергия (U)** – это совокупность всех видов энергии и частиц в системе. Зависит от природы вещества, его массы, параметров состояния системы.

**Энтальпия (H)** – это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении (тепловой эффект реакции).

$$\Delta U = U_2 - U_1, \text{ где}$$

$U_2$  – значение внутренней энергии до процесса

$U_1$  – значение внутренней энергии после процесса

$$\Delta H = \Delta U - p\Delta V, \text{ где}$$

$\Delta U$  – изменение внутренней энергии

$p$  – давление

$\Delta V$  – изменение объема

**Энтальпия (H)** – это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении (тепловой эффект реакции).

Для реакции:  $aA + bB = cC + dD$

$\Delta U$  – изменение внутренней энергии  
 $\Delta H$  – изменение энтальпии





## II ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Не возможно перевести теплоту от более холодной системы к более горячей при отсутствии других одновременных изменений в обеих системах или окружающих телах.

Не возможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара.

Не возможен круговой процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от менее нагретого тела более нагретому.

Применяется только к системам из большого числа частиц

**Тепловые процессы необратимы.**



# КПД тепловой машины

**Функции состояния** – зависят только от состояния системы, не зависят от пути, по которому это состояние получено (внутренняя энергия, энтальпия).

**Внутренняя энергия (U)** – это совокупность всех видов энергии и частиц в



$$\Delta U = U_2 - U_1, \text{ где}$$

$U_2$  – значение внутренней энергии до процесса

$U_1$  – значение внутренней энергии после процесса

$$\Delta H = \Delta U - p\Delta V, \text{ где}$$

$\Delta U$  – изменение внутренней энергии

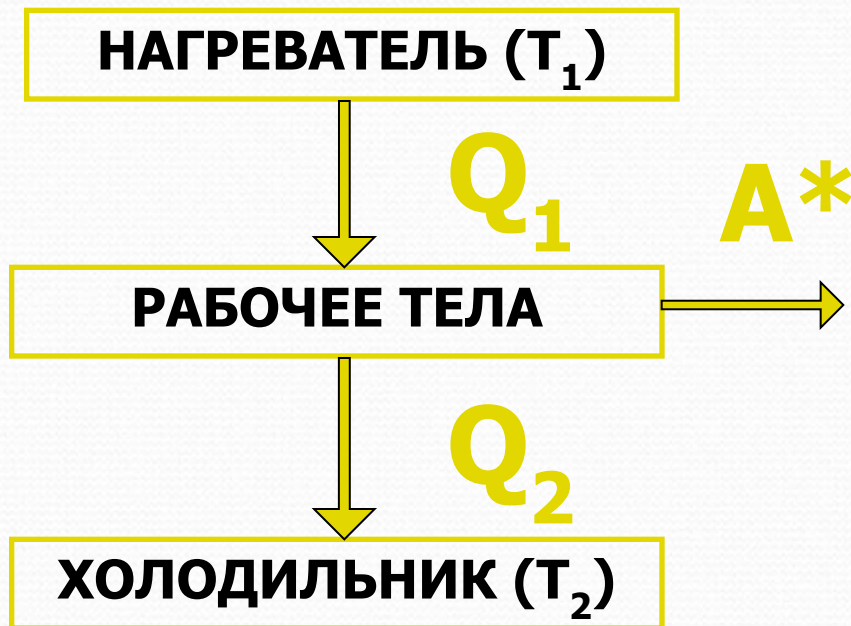
$p$  – давление

$\Delta V$  – изменение объема

# ТЕПЛОВОЙ ДВИГАТЕЛЬ –

## ГЛАВНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет полученной извне теплоты.



$$A^* = Q_1 - Q_2$$

**Виды двигателей:**

**Паровая и газовая турбины**

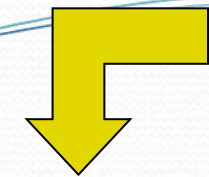
**Карбюраторный двс**

**Дизель двс**

**Ракетный двигатель**



# ВЕЧНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ

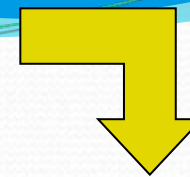


## Первого рода

**Будучи раз пущен  
в ход, совершал  
бы работу  
неограниченно  
долгое время, не  
заимствуя  
энергию извне**



Противоречит закону  
сохранения и  
превращения энергии



## Второго рода

**Целиком  
превращал бы в  
работу теплоту,  
извлекаемую из  
окружающих тел**



Противоречит  
второму началу  
термодинамики

**НЕВОЗМОЖНЫ**



# Энтропия

**В окружающей нас природе термодинамически обратимых процессов нет.**

**Функции состояния** – зависят только от состояния системы, не зависят от пути, по которому это состояние получено (внутренняя энергия, энтальпия).

**Внутренняя энергия (U)** – это совокупность всех видов энергии и частиц в системе. Зависит от природы вещества, его массы, параметров состояния системы.

**Энтальпия (H)** – это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении (тепловой эффект реакции).

$$\Delta U = U_2 - U_1, \text{ где}$$

$U_2$  – значение внутренней энергии до процесса

$U_1$  – значение внутренней энергии после процесса

$$\Delta H = \Delta U - p\Delta V, \text{ где}$$

$\Delta U$  – изменение внутренней энергии

$p$  – давление

$\Delta V$  – изменение объема

# энтропии

В окружающей нас природе термодинамически обратимых процессов нет.

**Функции состояния** – зависят только от состояния системы, не зависят от пути, по которому это состояние получено (внутренняя энергия, энтальпия).

**Внутренняя энергия (U)** – это совокупность всех видов энергии и частиц в системе. Зависит от природы вещества, его массы, параметров состояния системы.

**Энтальпия (H)** – это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении (тепловой эффект реакции).

$$\Delta U = U_2 - U_1, \text{ где}$$

$U_2$  – значение внутренней энергии до процесса

$U_1$  – значение внутренней энергии после процесса

$$\Delta H = \Delta U - p\Delta V, \text{ где}$$

$\Delta U$  – изменение внутренней энергии

$p$  – давление



# Термодинамические потенциалы

Существуют две функции для определения возможности протекания процессов в закрытых системах

**1. Изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца)** - часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в полезную работу при постоянной температуре и объеме.

**Связанная (бесполезная) энергия** – часть внутренней энергии, которая не может быть превращена в полезную работу

$$T\Delta S \geq dU + pdV + dA'$$

$$-(pdV + dA') \geq dU - TdS \text{ так как } T, V = \text{const} \quad -dA' \geq dU - TdS, \quad -dA' \geq d(U - TS)$$

$U - TS = F$  – изохорно-изотермический потенциал

Если  $\Delta F < 0$  – процесс в закрытой системе протекает самопроизвольно

Если  $\Delta F > 0$  – процесс в закрытой системе протекает несамопроизвольно

Если  $\Delta F = 0$  – система находится в равновесии.

**2. Изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса)** - часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в полезную работу при постоянной температуре и давлении.

$$-dA' \geq dU + pdV - TdS, \quad dH = dU + pdV$$

$$-dA' \geq dH - TdS$$

$$-dA' \geq d(H - TS)$$

$H - TS = G$  – изобарно-изотермический потенциал

Если  $\Delta G < 0$  – реакция возможна и протекает самопроизвольно в любых условиях

Если  $0 < \Delta G < 418 \text{ кДж/моль}$  – возможность осуществления реакции сомнительна, необходимо провести расчет с целью определения условий, при которых  $\Delta G < 0$

Если  $\Delta G > 418 \text{ кДж/моль}$  – реакция не осуществима в обычных условиях



# Уравнение Гиббса-Гельмгольца

**Функции состояния** – зависят только от состояния системы, не зависят от пути, по которому это состояние получено (внутренняя энергия, энтальпия).

**Внутренняя энергия (U)** – это совокупность всех видов энергии и частиц в системе. Зависит от природы вещества, его массы, параметров состояния системы.

**Энтальпия (H)** – это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении (тепловой эффект реакции).

$$\Delta U = U_2 - U_1, \text{ где}$$

$U_2$  – значение внутренней энергии до процесса

$U_1$  – значение внутренней энергии после процесса

$$\Delta H = \Delta U - p\Delta V, \text{ где}$$

$\Delta U$  – изменение внутренней энергии

$p$  – давление

$\Delta V$  – изменение объема