

НА ЛЕКЦИЯХ



НА ЭКЗАМЕНЕ



Студент - инженер

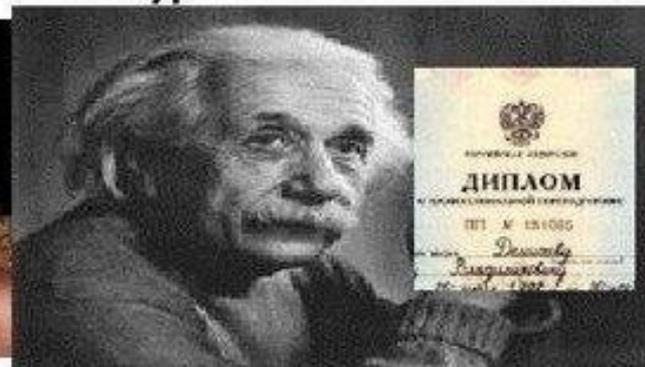
1 курс

2 курс

3 курс

4 курс

5 курс



Студент - экономист

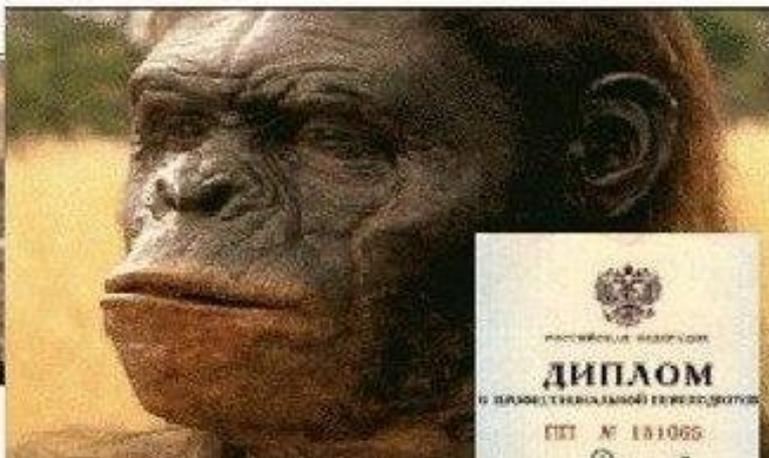
1 курс

2 курс

3 курс

4 курс

5 курс

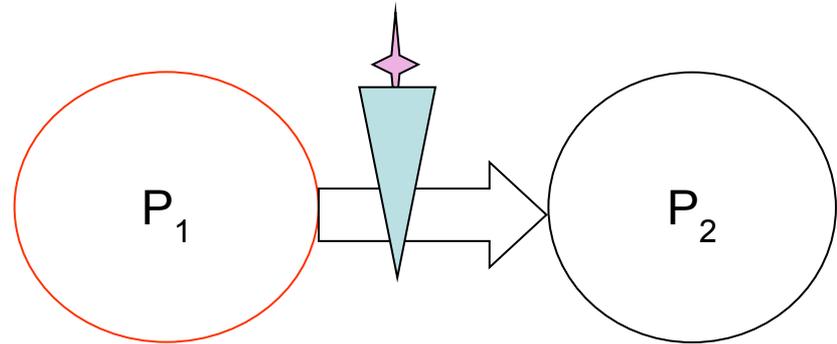
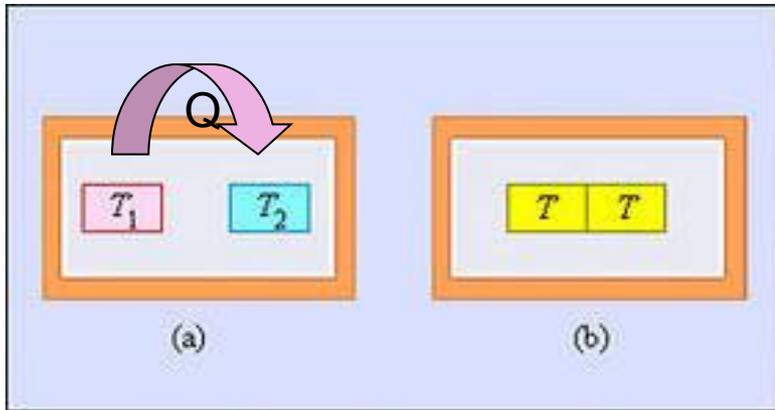


Направление и пределы самопроизвольного протекания физико-химических процессов

- Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы
- Энтропия
- Второй закон термодинамики
- Энергия Гиббса
- Энергия Гельмгольца
- Химическое сродство



- Все процессы делятся на самопроизвольные и несамопроизвольные

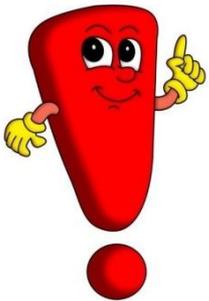


Направление и пределы самопроизвольного протекания физико-химических процессов

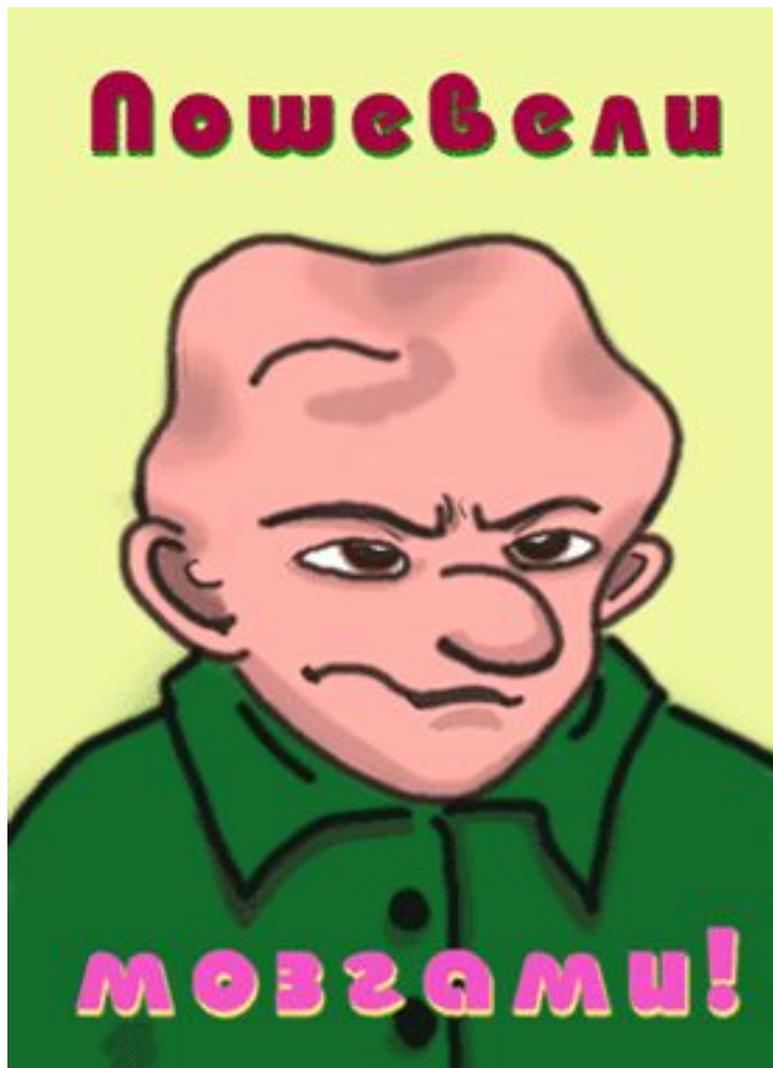


Особенности самопроизвольных процессов

- Протекают без затраты энергии извне
- Неравновесные
- Необратимые
- Если в прямом направлении процесс протекает как самопроизвольный, то в обратном направлении как самопроизвольный не идет
- **При осуществлении самопроизвольного процесса система способна совершать работу**

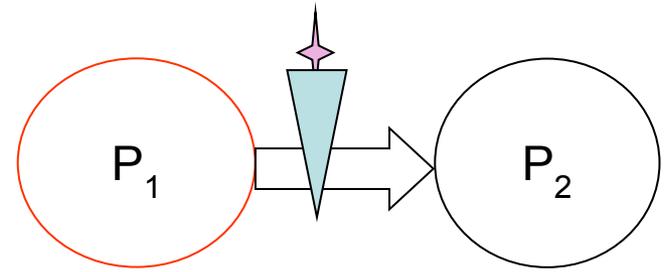


Критерии направления и пределов протекания самопроизвольного процесса



OPEN.AZ

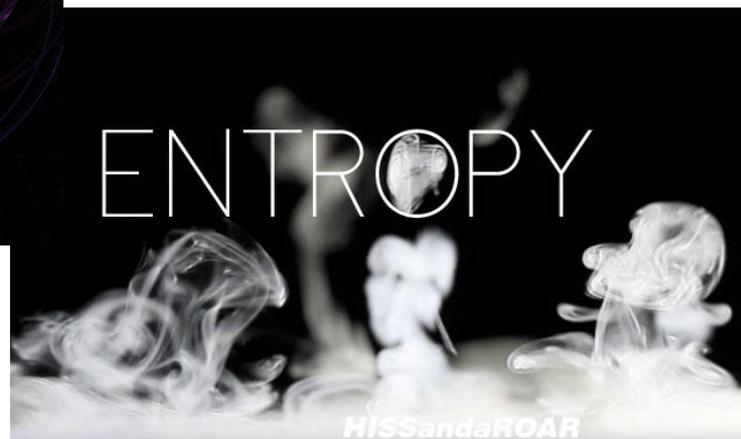
Метод потенциалов



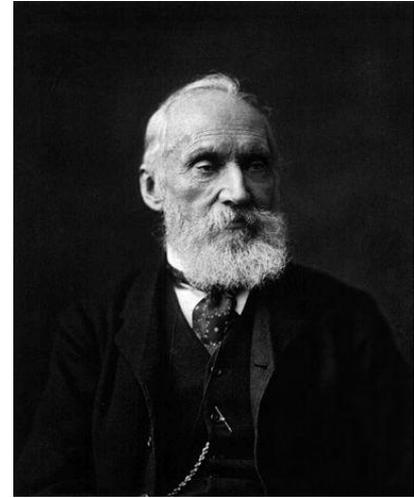
- Самопроизвольное протекание процессов возможно только в направлении выравнивания фактора интенсивности.
- Наличие градиента фактора интенсивности предполагает, что этот метод применим только для неоднородных систем



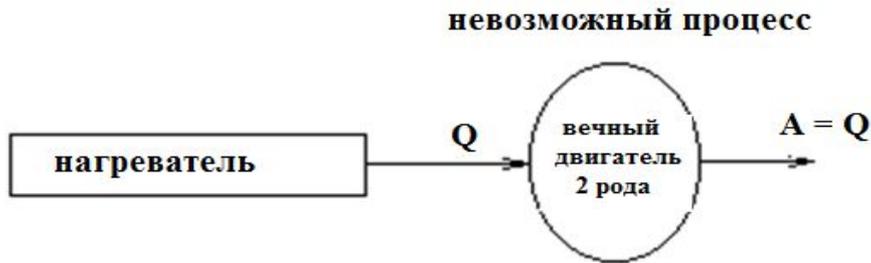
Второй закон термодинамики



Формулировка Томсона (лорда Кельвина)



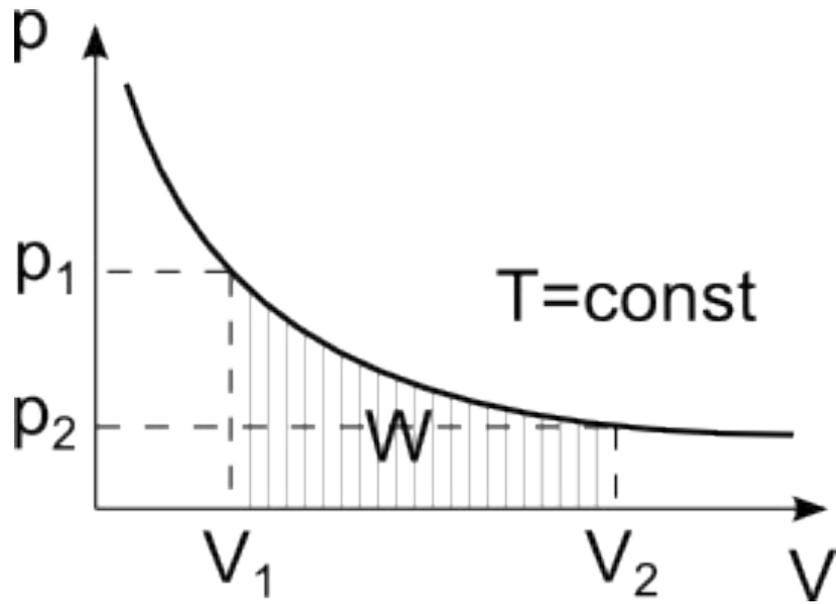
Kelvin PMP



- Не существует циклического процесса, единственным результатом которого было бы поглощение системой теплоты из окружающей среды и совершение эквивалентной этой теплоте работы.
- *«Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счёт охлаждения теплового резервуара»*
- Невозможно создать двигатель, в котором тепло, передаваемое нагревателем полностью превращалось бы в работу без каких-либо изменений в самой системе или в окружающей ее телах (в ОС)

- Такое утверждение равносильно утверждению о невозможности процесса превращения теплоты в работу, если в итоге этого процесса состояние рабочего тела остается тем же, каким было в начале процесса и при этом никакие другие части системы не испытали изменений

Убедимся в ЭТОМ!!!



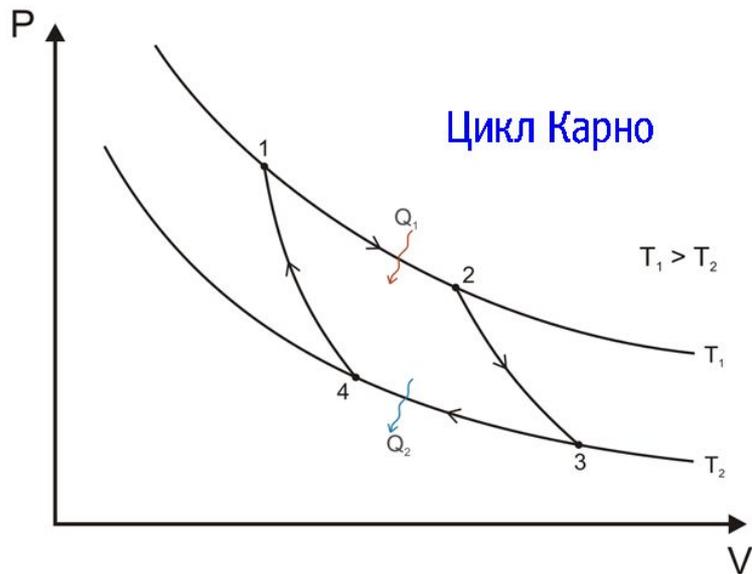
$$dU = \delta Q - \delta A$$

$$dU = c_V dT = 0$$

$$\delta Q = \delta A$$

$$Q = A$$

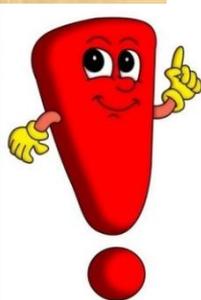
$$A = Q$$



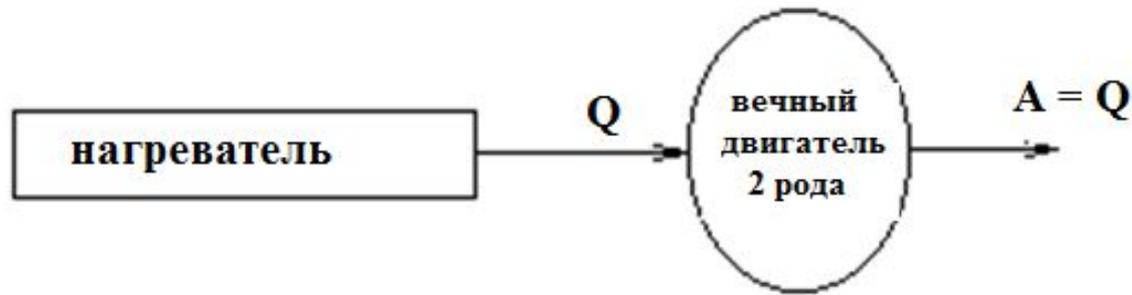
Таким образом, чтобы в циклическом процессе часть теплоты превратить в работу рабочее тело необходимо сжимать при другой температуре. Его надо охладить, то есть в процесс вовлекается еще один участник – холодильник (компенсация второго рода)

Второй закон термодинамики утверждает, что при преобразовании теплоты в работу (неупорядоченных форм движения материи в упорядоченные) наряду с охлаждением теплового источника непременно должны происходить изменения термодинамического состояния еще одного или нескольких тел

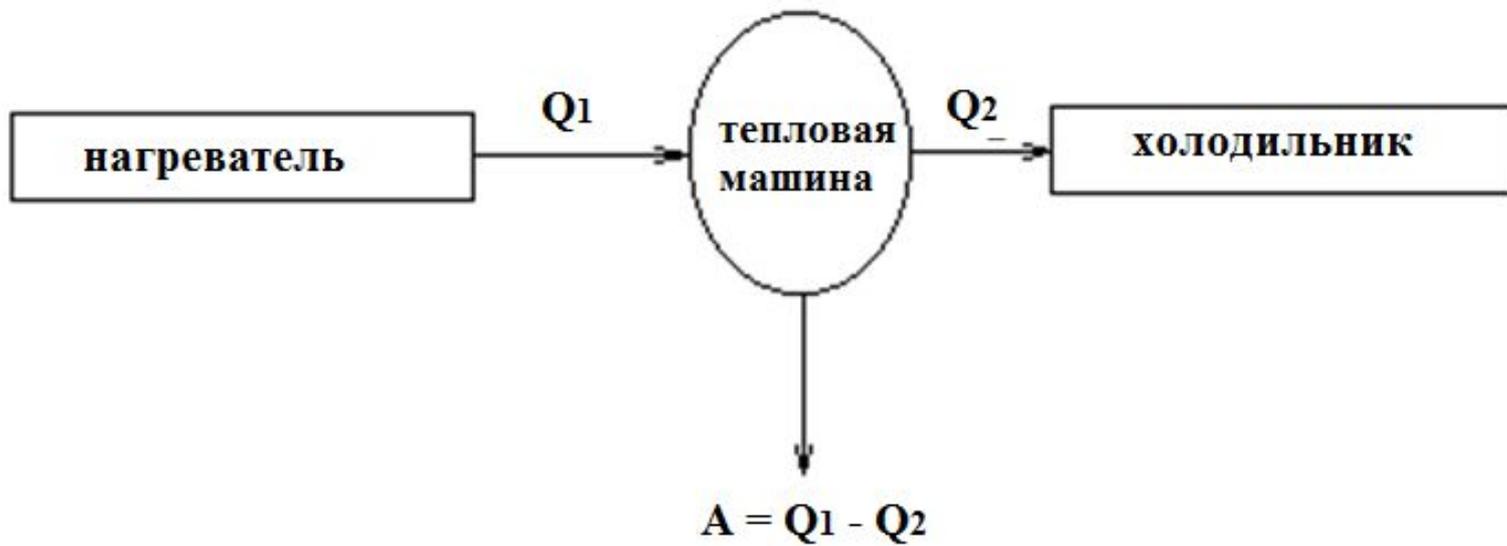
- Такие изменения получили название **компенсаций** превращения теплоты в работу:
- **Компенсации первого рода:** изменение термодинамического состояния рабочего тела (невозможны в круговых процессах)
- **Компенсации второго рода:** изменение термодинамического состояния других тел
- Таким образом, при самопроизвольном процессе неизменно и однозначно должно что то меняться



невозможный процесс

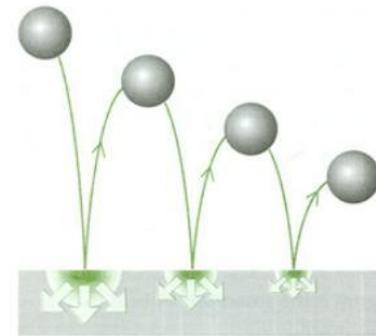


возможный процесс

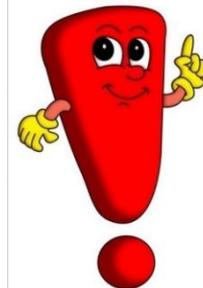


Формулировка второго закона термодинамики, данная Кельвиным, является обобщением опыта «прыгающий мяч»

- Поскольку, согласно закону сохранения энергии, общая энергия системы (мяч – поверхность) не меняется, это означает, что часть энергии мяча перераспределяется, превращается в тепловую энергию движения атомов, образующих поверхность.
- Происходит диссипация (рассеяние) энергии направленного движения мяча в тепловое, хаотическое движение частиц.
- В то же время трудно предположить, что лежащий на поверхности мяч самопроизвольно подпрыгнет. Для этого необходимо, чтобы мяч получил направленный импульс от частиц, образующих поверхность. Для этого необходимо, чтобы произошел самопроизвольный процесс превращения хаотического, теплового, движения частиц в упорядоченное движение.
- **Таким образом, самопроизвольно протекают переходы от более упорядоченных к менее упорядоченным формам движения.**



Пример: рассеяние энергии в окружающую среду в виде теплового движения (хаотическое рассеяние энергии)
Еще примеры?



Еще примеры

- Газ не может самопроизвольно сжаться, так как для этого необходимо, чтобы все частицы получили возможность собраться в одной части сосуда, получили возможность коллективного направленного движения. В то же время, расширение газа – самопроизвольный процесс.
- Температура тела не может стать больше температуры окружающей среды, с которой оно находится в состоянии теплового равновесия. Маловероятно, чтобы столкновения с хаотически движущимися частицами ОС создали условия для приобретения телом дополнительной энергии

Некоторые промежуточные выводы

- Когда протекают самопроизвольные процессы, несмотря на то, что полная энергия изолированной системы остается постоянной, в процессе происходит ее перераспределение. Таким образом, логично считать, что направление самопроизвольного процесса должно быть связано с перераспределением энергии.
- При протекании самопроизвольного процесса происходит рассеяние (диссипация энергии), которая приводит систему в менее упорядоченное состояние.
- Для определения направления самопроизвольно протекающего процесса необходимо найти такое его направление, в ходе которого будет происходить максимальное рассеяние общей энергии **изолированной (ТС+ОС) системы**.
- Принимая во внимание, что существуют две формы передачи энергии: работа (упорядоченная форма) и теплота (неупорядоченная форма), критерии направленности самопроизвольных процессов следует искать в процессах превращения теплоты в работу или работы в теплоту.
- В своем развитии системы стремятся к беспорядку.

Логическая природа второго закона термодинамики

- Выбрать процесс, для которого многовековой опыт позволяет четко указать, какое направление является самопроизвольным.
- Постулировать этот опыт.
- Опираясь на постулат найти и доказать, что существует некоторое свойство в системе (функция состояния), знак изменения которого позволяет однозначно определить направление самопроизвольного процесса

Постулат Клаузиуса:

«Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому»

«Теплота не может переходить от холодного тела к теплоте сама собой (самопроизвольно) даровым процессом»



- Рассмотрим переход тепла от более нагретого тела (нагревателя) к менее нагретому (холодильнику) посредством рабочего тела тепловой машины:
- В равновесном процессе
- В неравновесном (самопроизвольном процессе)

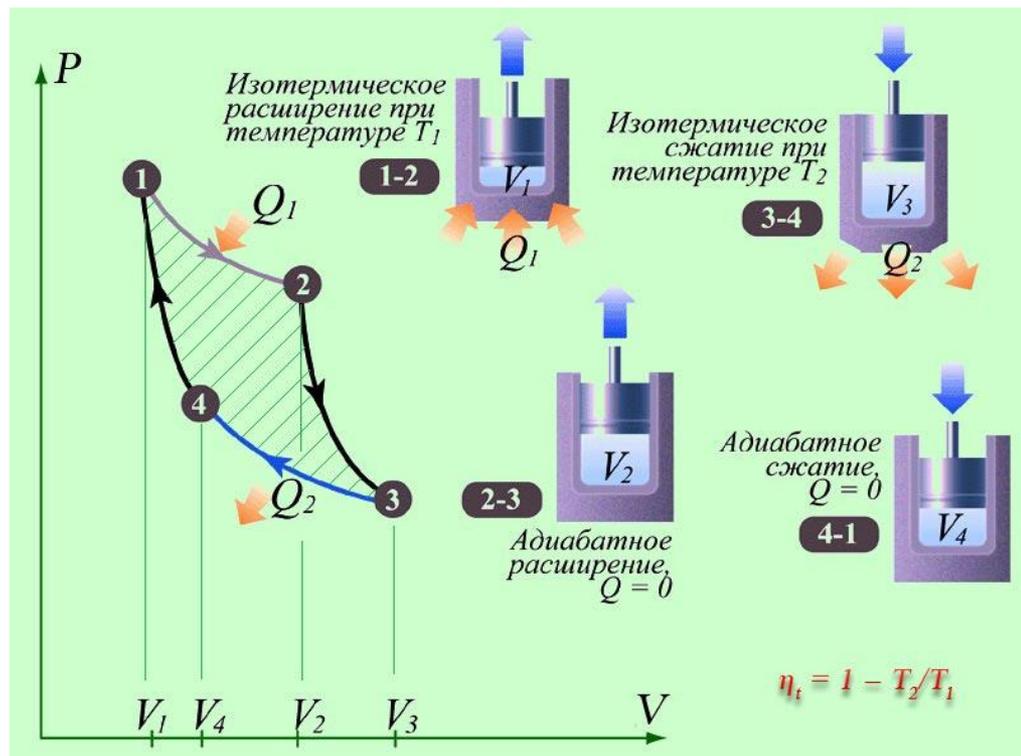
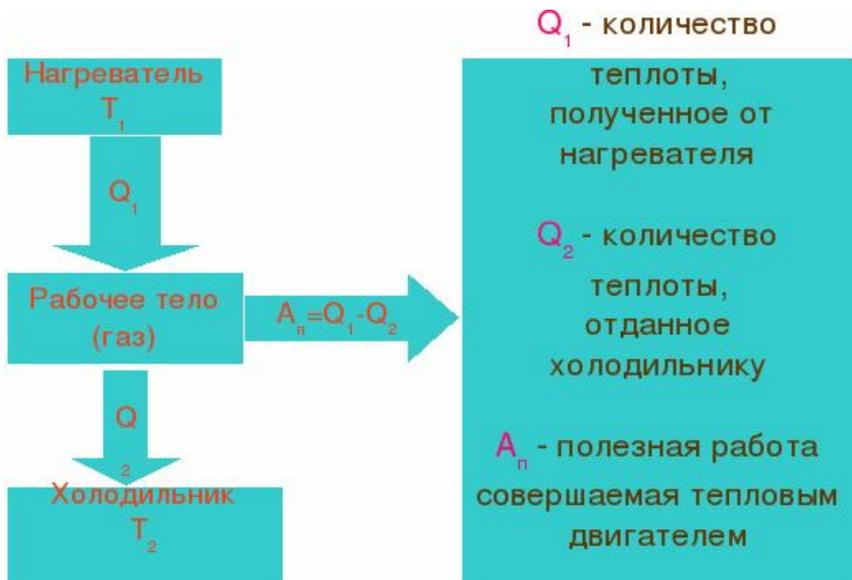
Теорема Карно

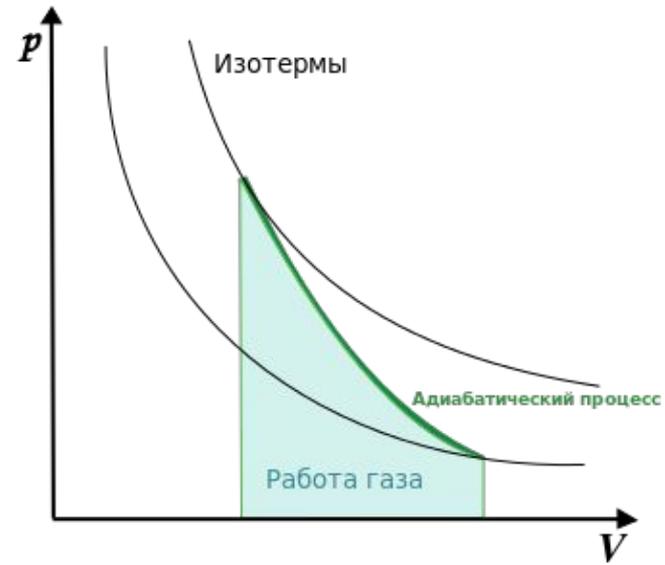
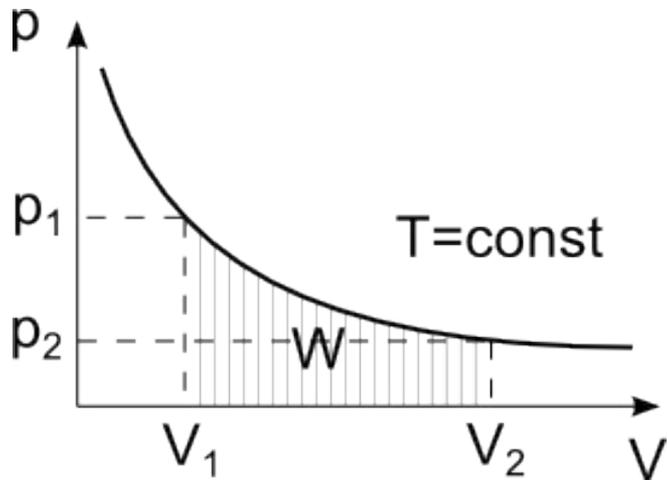
Садди Карно



- С. Карно – военный инженер.
- Работа Карно «Размышления о движущей силе огня».
- Работа Карно явилась началом термодинамики, а предложенный им общий метод решения задачи – термодинамическим методом, широко используемым в современной физике.
- Карно пришел к выводу, что к.п.д. идеальной тепловой машины не зависит от рабочего вещества, а определяется лишь температурой нагревателя и холодильника.

1796 - 1832





$$dU = \delta Q - \delta A$$

$$\delta Q = \delta A$$

$$A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$dU = \delta Q - \delta A$$

$$\delta Q = 0$$

$$\delta A = -dU$$

$$A = c_v(T_2 - T_1)$$

1 → 2

$$A = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q = A = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2 → 3

$$A = c_v(T_2 - T_1)$$

3 → 4

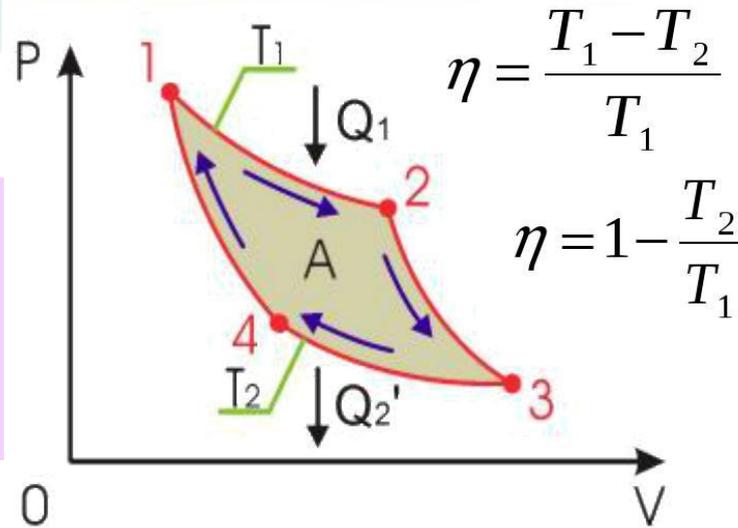
$$A = \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \text{ (точки 1 и 4)}$$

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \text{ (точки 2 и 3)}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$$

$$A = \nu RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} = -\nu RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$



4 → 1

$$A = c_v(T_1 - T_2)$$

$$\sum A = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + c_v(T_2 - T_1) - \nu RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + c_v(T_1 - T_2) = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2)$$

$$Q_1 = A = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\eta = \frac{\sum A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

«Движущая сила тепла не зависит от агентов, взятых для её развития; её количество исключительно определяется температурами тел, между которыми, в конечном счете, производится перенос теплорода»
(Садди Карно)

КПД цикла Карно не зависит от природы рабочего тела и конструкции теплового двигателя и является функцией температур нагревателя и холодильника

Равновесный (обратимый) процесс

Принцип существования энтропии

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

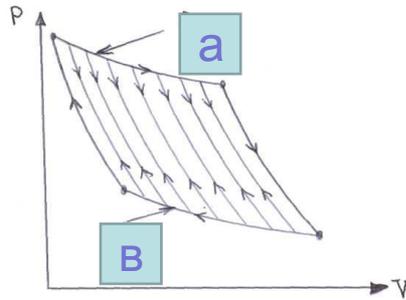
$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} - \int \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = 0$$



$$\oint \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = 0$$

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q^{(a)}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q^{(b)}}{T} = 0$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q^{(a)}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q^{(b)}}{T}$$

- Таким образом, величина $\frac{\delta Q}{T}$ обладает свойствами функции состояния.
- Эта величина получила название **ЭНТРОПИЯ**

Неравновесный (необратимый) процесс

принцип возрастания энтропии

$$\eta_{обр} = \frac{A_{обр}}{Q};$$

$$\eta_{необр} = \frac{A_{необр}}{Q}; \quad \eta_{необр} \leq \eta_{обр}$$

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

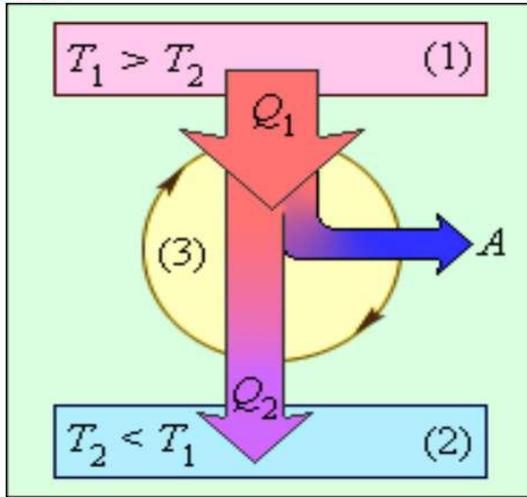
$$\frac{Q_2}{T_2} \leq \frac{Q_1}{T_1}$$

$$\frac{\delta Q_2}{T_2} \leq \frac{\delta Q_1}{T_1}$$

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q_{обр.}}{T}$$

- Таким образом:
- если процесс является неравновесным и необратимым (самопроизвольным), то количество приведенной теплоты, которое необходимо отдать рабочему телу машины холодильнику, чтобы вернуться в исходное состояние после циклического процесса больше, чем в равновесном процессе.
- **В неравновесном процессе энтропия изолированной системы возрастает** (генерируется в результате неравновесности дополнительное количество энтропии)

Энергетическая схема тепловой машины:



- 1 – нагреватель; 2 – холодильник; 3 – рабочее тело, совершающее круговой процесс. $Q_1 > 0$, $A > 0$, $Q_2 < 0$; $T_1 > T_2$

$$\Delta S_{\text{нагр}} = -\frac{Q_1}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{холод}} = +\frac{Q_2}{T_2}$$

$$\Delta S_{\text{раб. тела}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{u.c.}} = \Delta S_{\text{нагр}} + \Delta S_{\text{холод}} + \Delta S_{\text{раб. тела}}$$

$$\Delta S_{\text{u.c.}} = +\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}$$

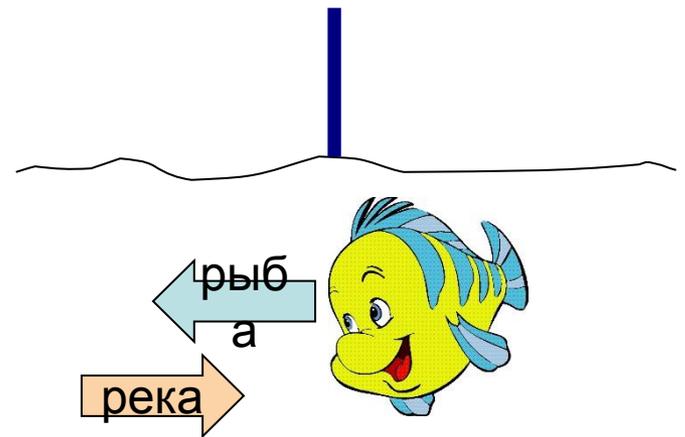
$$\Delta S_{\text{u.c.}} = +\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}$$

равновесный процесс

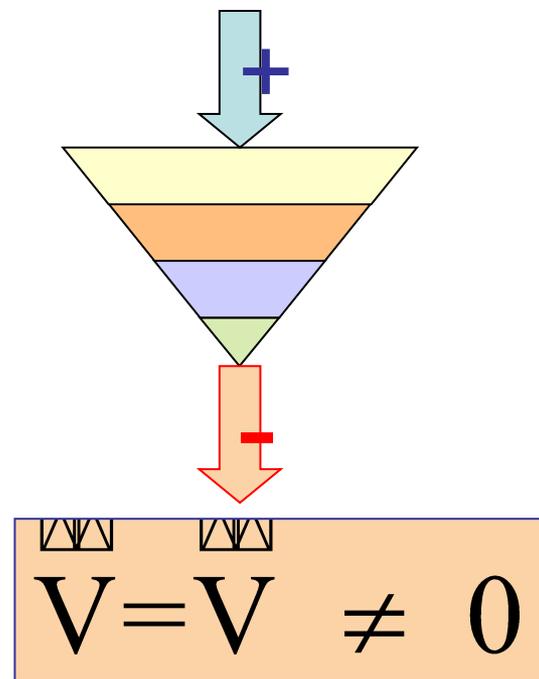
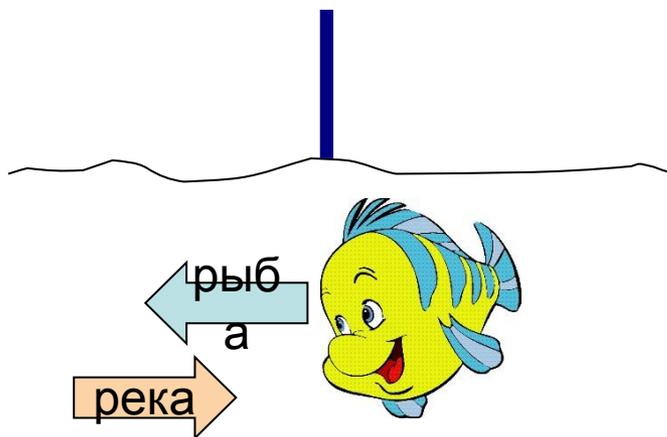
$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}; \quad \Delta S_{\text{u.c.}} = 0$$

неравновесный процесс

$$\frac{Q_2}{T_2} \neq \frac{Q_1}{T_1}; \quad \Delta S_{\text{u.c.}} \neq 0$$



В равновесной системе исчезают признаки протекания процесса, но сам процесс при этом идет



Термодинамическое
определение энтропии:
приведенная теплота

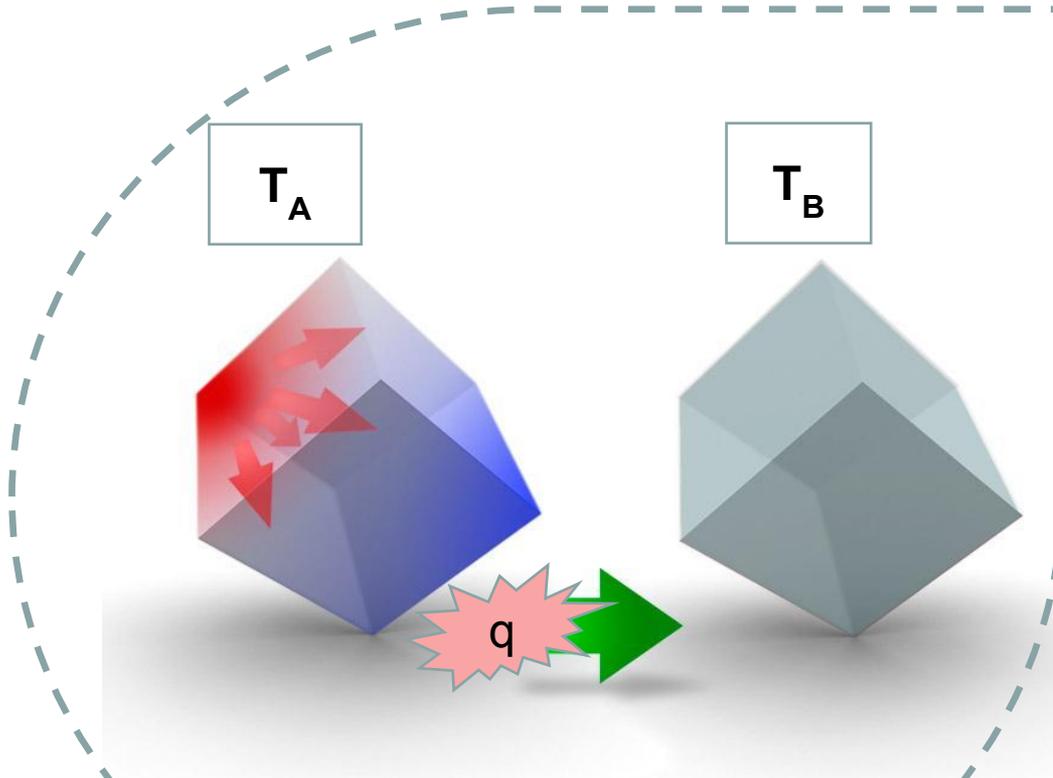
$$dS \equiv \frac{\delta Q_{обр.}}{T}$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{обр.}}{T}$$

- Обратим внимание, что передача эквивалентного количества тепла при разных температурах приводит к разному изменению энтропии. Чем температура ниже, тем рост энтропии (беспорядка) в системе больше.



Изменение энтропии при непосредственном контакте разно нагретых тел



$$\Delta S_A = -\frac{Q}{T_A}$$

$$\Delta S_B = +\frac{Q}{T_B}$$

$$\Delta S_{u.c.} = \Delta S_A + \Delta S_B$$

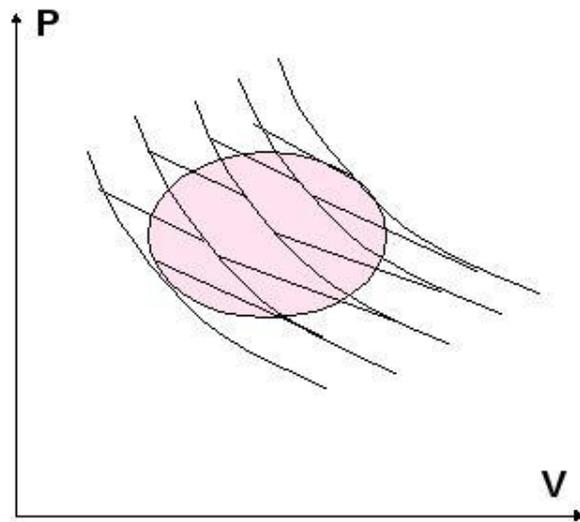
$$\Delta S_{u.c.} = \frac{Q \cdot (T_A - T_B)}{T_A \cdot T_B} \gg 0$$

- Когда энергия уходит из нагретого резервуара в форме теплоты, энтропия резервуара уменьшается. Когда такое же количество теплоты приходит в холодный резервуар, его энтропия увеличивается в большей степени (температура меньше). Следовательно общее изменение энтропии в этом самопроизвольном процессе положительное

Любой циклический процесс может быть представлен бесконечно большим числом бесконечно малых циклов Карно. Поэтому полученные соотношения и выводы могут быть распространены на любой циклический процесс

Цикл Карно

- Вторая теорема Карно: КПД любого цикла не может быть больше, чем КПД цикла Карно - $\eta = 1 - T_2/T_1$, где под T_1 понимается максимальная, а под T_2 минимальная температура



Неравенство Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_a^c \frac{\delta Q_{обр.}^{(b)}}{T} + \int_c^a \frac{\delta Q_{необр.}^{(d)}}{T} \leq 0$$

$$\int_a^c \frac{\delta Q_{обр.}^{(b)}}{T} \leq - \int_c^a \frac{\delta Q_{необр.}^{(d)}}{T}$$

$$\int_a^c \frac{\delta Q_{обр.}^{(b)}}{T} \leq \int_a^c \frac{\delta Q_{необр.}^{(d)}}{T}$$

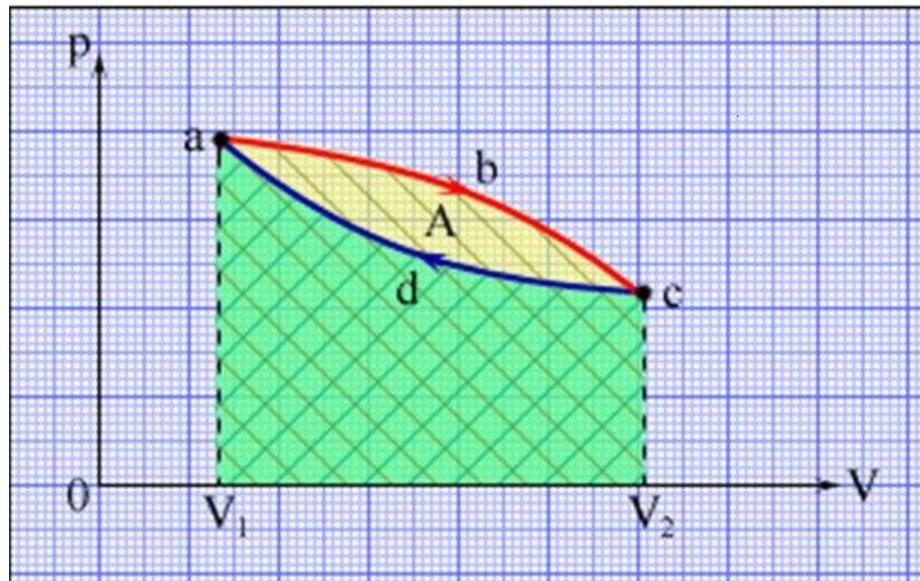
$$\frac{\delta Q_{обр.}^{(b)}}{T} \equiv dS$$

$$dS \leq \frac{\delta Q_{необр.}^{(d)}}{T}$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

частный случай изолированных систем
и систем адиабатических $\delta Q = 0$

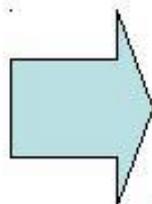
$$dS \geq 0$$



- По пути b процесс протекает как равновесный и обратимый
- По пути d процесс протекает, как необратимый процесс

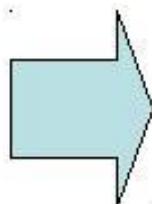
Неравенство Клаузиуса

Энтропия является критерием **самопроизвольного** изменения в системе:



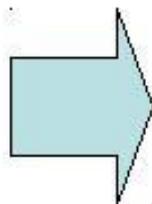
$$\begin{cases} dS_{\text{общ}} \geq 0 \\ dS + dS_{\text{окр.среда}} \geq 0 \\ dS \geq -dS_{\text{окр.среда}} \end{cases}$$

Для необратимого процесса энтропия *окружающей среды*:



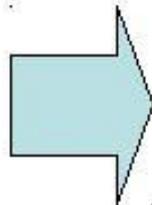
$$dS_{\text{среда}} = \frac{dQ_{\text{среда}}}{T_{\text{среда}}}$$

Для любого процесса:



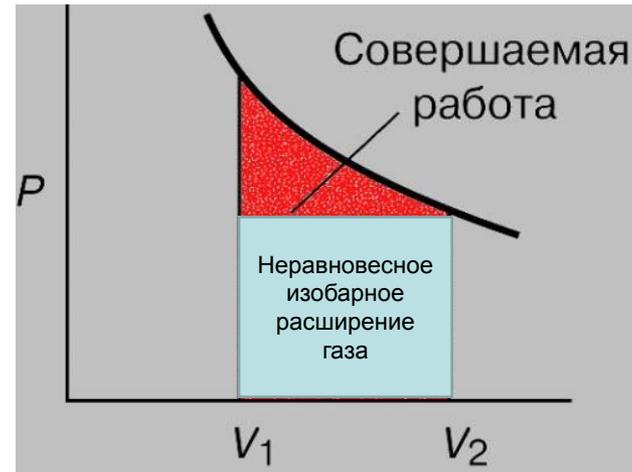
$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

Для изолированной системы:



$$dS \geq 0$$

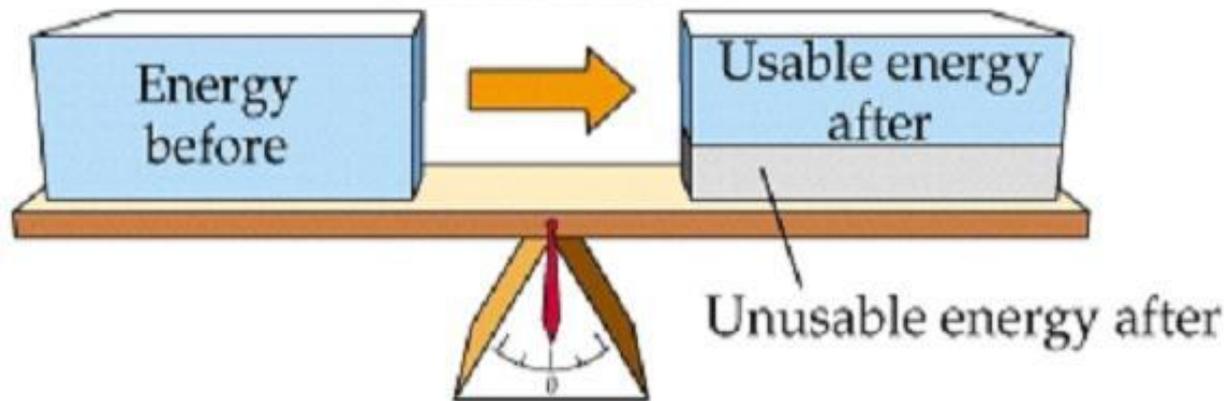
В чем причина роста энтропии в самопроизвольных процессах



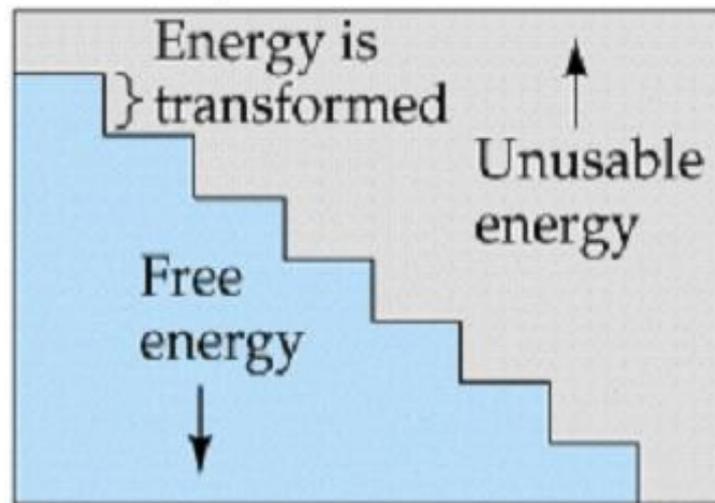
- **Потерянная работа** – разность между работами при равновесном и неравновесном переходах системы из одного и того же начального состояния в одно и тоже конечное состояние.
- Это как бы та часть внутренней энергии, которая могла бы превратиться в работу, но не превратилась из-за неравновесности процесса.
- Потерянная работа всегда положительна, поскольку работа равновесного процесса всегда является максимально возможной.
- Потерянная работа всегда превращается в теплоту, которую Клаузиус назвал **некомпенсированной (связанной) теплотой**.
- Поскольку происходит перераспределение энергии в пользу тепла (диссипация) это приведет к росту энтропии большему, чем в равновесном процессе

(b) The Second Law of Thermodynamics

Energy transformation



Closed system



Задача

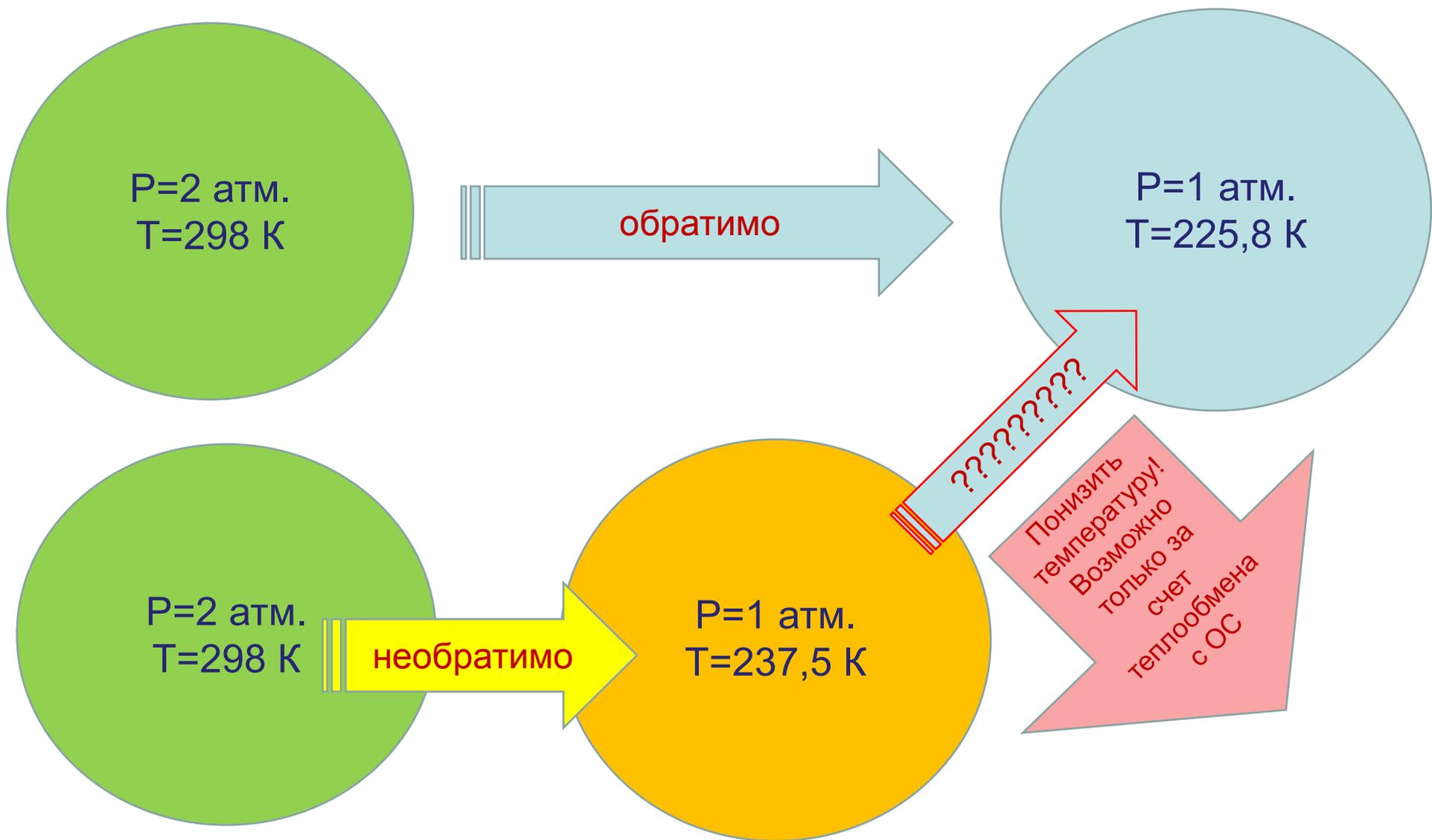


- Один моль Хе, находящийся при температуре 25°C и давлении 2 атмосферы расширяется адиабатически:
- а) обратимо до 1 атмосферы
- б) против давления 1 атмосфера
- Какой будет конечная температура в каждом случае?

Ответ:

а) $T=225,8\text{ К}$ (равновесный процесс)

б) $T=237,5\text{ К}$ (неравновесный процесс)

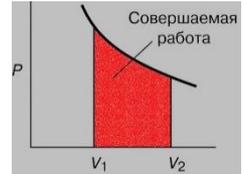


Баланс энергии. Рассмотрим и сопоставим баланс энергии в т.с. и о.с. при условии, что $\Delta U_{\text{необр.}} = \Delta U_{\text{обрат.}}$

$\Delta U_{\text{обратимый}}$

$\Delta U_{\text{обр.}} = T \cdot \Delta S_{\text{обр.}} - A_{\text{обр.}}$

$A_{\text{обратимый}} = A_{\text{максимальная}}$



$Q_{\text{обратимый}} = T \cdot \Delta S_{\text{окр. среды}}$
 $Q_{\text{адиабат.}} = 0$

При условии, что

$\Delta U_{\text{необратимый}} = \Delta U_{\text{обратимый}}$

$A_{\text{необратимый}} < A_{\text{обратимый}} (= A_{\text{максимальная}})$
 $A_{\text{необратимый}} = A_{\text{обратимый}} - A_{\text{потерянная}}$

$A_{\text{потерян.}} = Q_{\text{некомпенс}}$

$Q_{\text{необратимый}} = T \cdot \Delta S_{\text{о.с.}} (Q_{\text{ад.}} = 0) + Q_{\text{некомпенсированная}}$
 $Q_{\text{некомпенсированная}} = T \cdot \Delta S_{\text{т.с.}}$
 $Q_{\text{необратимый}} > Q_{\text{обратимый}}$

Ответ:

а) $T=225,8$ К (равновесный процесс)

б) $T=237,5$ К (неравновесный процесс)

$$\Delta U_{\text{обратимый}}$$

$$\Delta U_{\text{обр.}} = T \cdot \Delta S_{\text{обр.}} - A_{\text{обр.}}$$

$$P=1 \text{ атм.}$$

$$T=225,8 \text{ К}$$

$$A_{\text{обратимый}} = A_{\text{максимальная}} = \Delta U_{\text{обр.}}$$

$$Q_{\text{обратимый}} = T \cdot \Delta S_{\text{окр.среды}} = Q_{\text{адиаб.}} = 0$$

$$\Delta U_{\text{т.с.необр.}} < \Delta U_{\text{т.с.,обр.}}$$

$$P=1 \text{ атм.}$$

$$T=237,5 \text{ К}$$

$$\Delta U_{\text{т.с.}} = \Delta U_{\text{обратимый}} = A_{\text{необр.}} + Q_{\text{некомп.}}$$

$$P=1 \text{ атм.}$$

$$T=225,8 \text{ К}$$

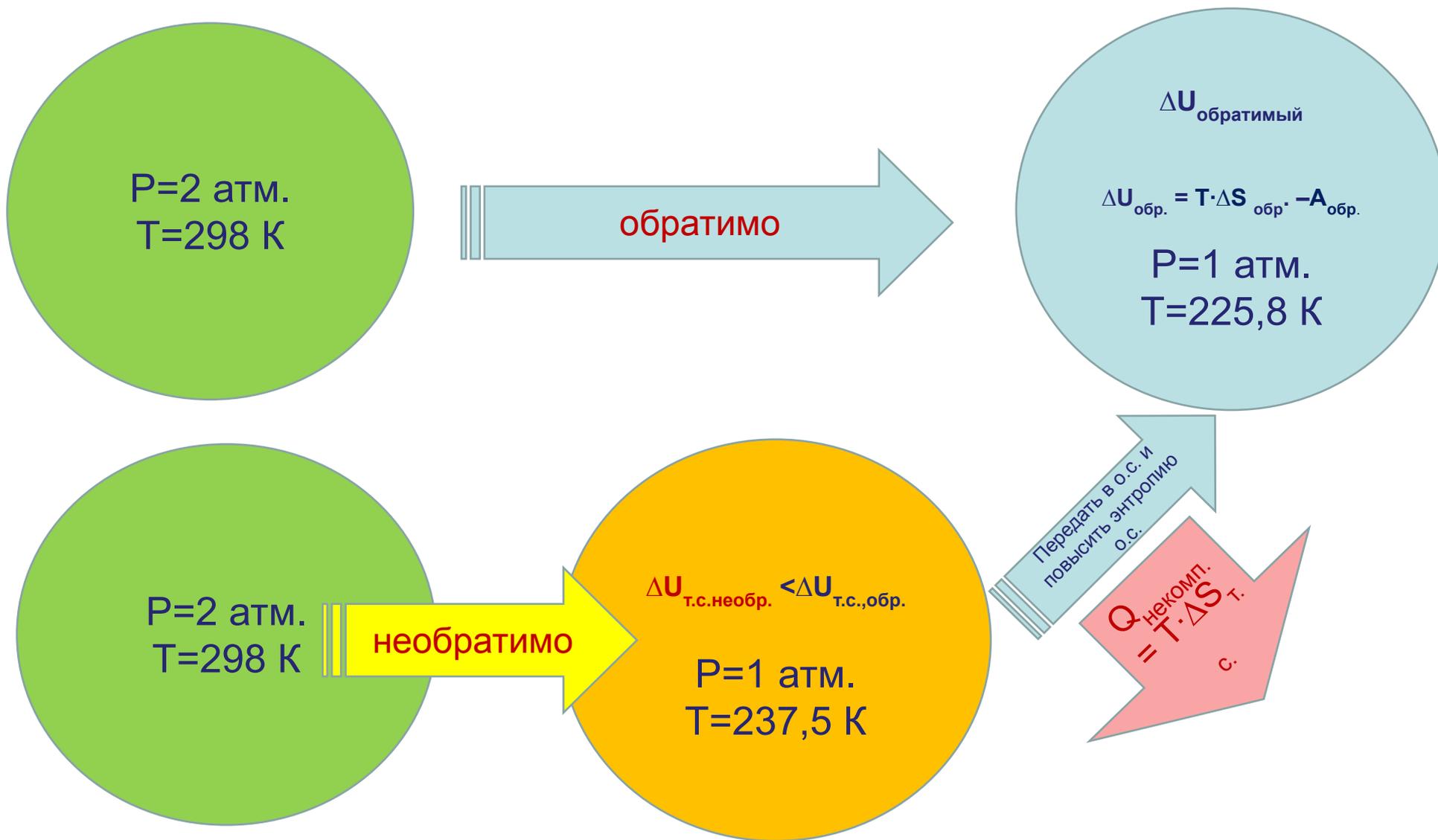
$$Q_{\text{некомп.}} = T \cdot \Delta S_{\text{т.}}$$

с.

Ответ:

а) $T=225,8$ К (равновесный процесс)

б) $T=237,5$ К (неравновесный процесс)



ВЫВОДЫ

- $A_{\text{необр.}} < A_{\text{обр}}$
- $Q_{\text{необр.}} > Q_{\text{обр.}}$
- $\Delta S_{\text{необр.}} > \Delta S_{\text{обр.}}$
- $\Delta U < T \cdot \Delta S_{\text{необр.}} - A_{\text{необр.}}$
- $\Delta U = T \cdot \Delta S_{\text{обр.}} - A_{\text{обр.}}$
- **При самопроизвольном процессе происходит диссипация энергии: упорядоченная форма обмена энергией (работа) превращается в неупорядоченную форму обмена энергией (теплоту), что является причиной роста энтропии**

entropia

Статистическое толкование энтропии

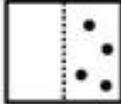
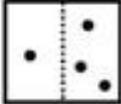
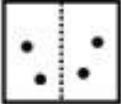
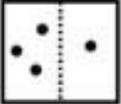
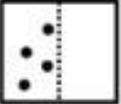
Уравнение Больцмана

Постулат Планка

Изменение энтропии в различных термодинамических процессах

События происходят в направлении их большей вероятности, т.е. того состояния, которое может быть реализовано большим числом способов



	1	2	3	4	5
					
Макросостояние:	0:4	1:3	2:2	3:1	4:0
Термодинамическая вероятность, W :	1	4	6	4	1
Математическая вероятность состояния, P :	1/16	4/16	6/16	4/16	1/16

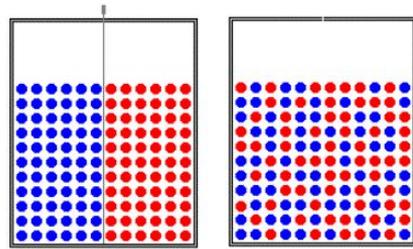


SNAKE EYES

Low entropy
only one way to make 2



High entropy
six ways to make 7



Уверено скоро
 Слу-шу го-лос на Пре-крас-но-го Да-н-и-ка, го-лос
 Об-ти В7 Ам С/D
 ут-рен-ной в се-реб-ря-ной ро-се. Слу-шу
 F G C
 го-лос-и ка-к ни-ще-и в до-ро-ге кру-жит
 Дm7 Аm Прoлог Ам Дm7
 го-ло-ву, как в дет-стве ка-ру-сель. Пре-крас-но-е Да-н-и-ко, не
 Ам Дm7 С
 буд-но ми-не ме-сто, ко, не буд-но ми-не ме-сто, ко, не
 Dm7 C E7 Dm
 сто-ко не буд-! Ст-но-сто-го-сто-на в Пре-
 E7 F Dm Ам/E
 чре-д
 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

Система, состоящая из большого числа частиц может быть описана двумя способами:
 через интегрированное свойство всей системы в целом;
 через свойства каждого из участников ансамбля

Период	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																	
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII										
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
1		1 Н																2 Не	2
2		3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne									11 Na	10
3		11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar									19 K	18
4		19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5		37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6		55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7		87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110								
ЛАНТАНОИДЫ																			
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu					
															АКТИНОИДЫ				
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr					



Макросостояние – это состояние вещества, характеризующееся его термодинамическими параметрами

Состояние системы, характеризующееся состоянием каждой входящей в него частицы называют микросостоянием системы

Термодинамическая вероятность (W) – это число неповторяющихся микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию вещества

Одному макросостоянию соответствует множество микросостояний вещества

Система может существовать огромным числом способов

Трое в кафе за одним столиком



B



A



C



1



2



3

C 					3	1	3	2	1	2
B 		3	2	1	2	2	1	1	3	3
A 	1,2,3	1,2	1,3	2,3	1	3	2	3	2	1
	1	3 X 2 = 6			6					

Статистический смысл энтропии

- Больцман предложил $S = k \ln W$,
- где k – коэффициент Больцмана, W – *термодинамическая вероятность или статистический вес макросостояния.*
- *Термодинамической вероятностью или статистическим весом W макросостояния* называется число микросостояний, с помощью которых может быть осуществлено данное макросостояние.

Размерность энтропии 1 э.е. = 1 Дж / моль × К

Энтропия – мера неупорядоченности

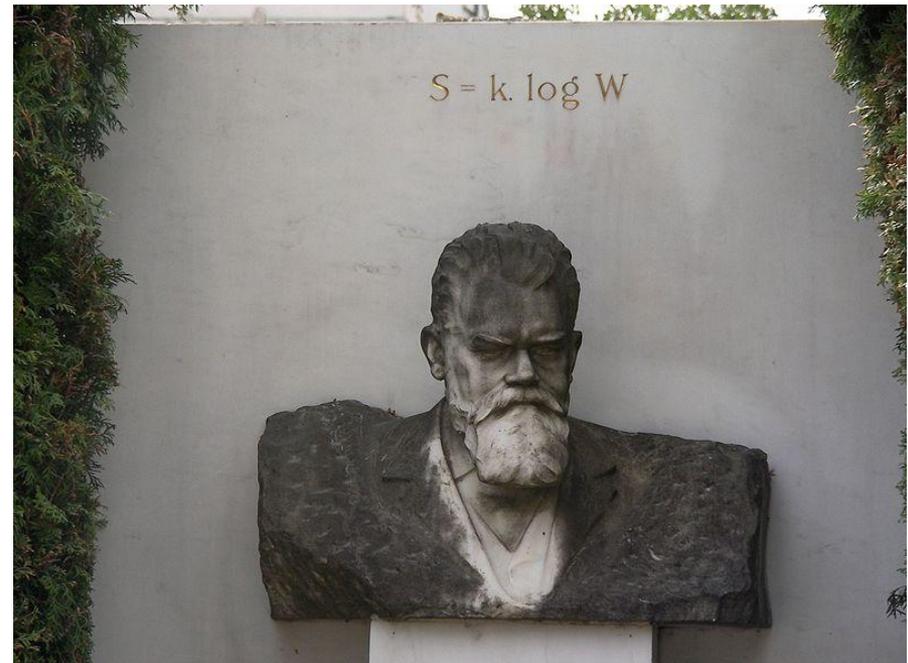
Хаос и беспорядок



$$S = k \ln W$$

Энтропия является функцией состояния системы

- Это означает, что энтропия:
 - Является физическим свойством вещества
 - Однозначно определена для каждого состояния системы
 - Изменение энтропии не зависит от пути протекания процесса
 - Изменение энтропии связано с обменом энергии в форме тепла.
 - Мера неупорядоченности

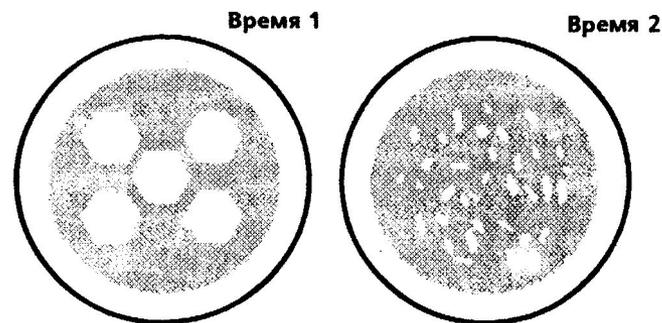


$$S = k \cdot \ln W_T$$

Согласно второму закону термодинамики

- В изолированной системе все процессы протекают в сторону роста энтропии

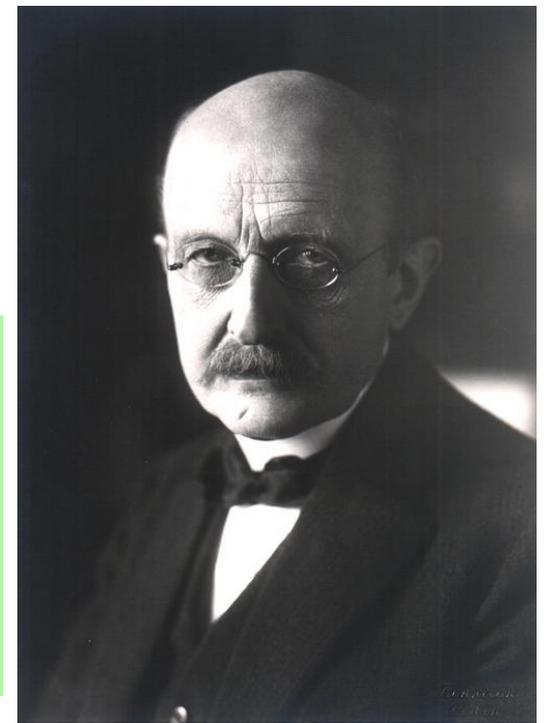
$$\Delta S \geq \frac{\delta Q}{T}$$



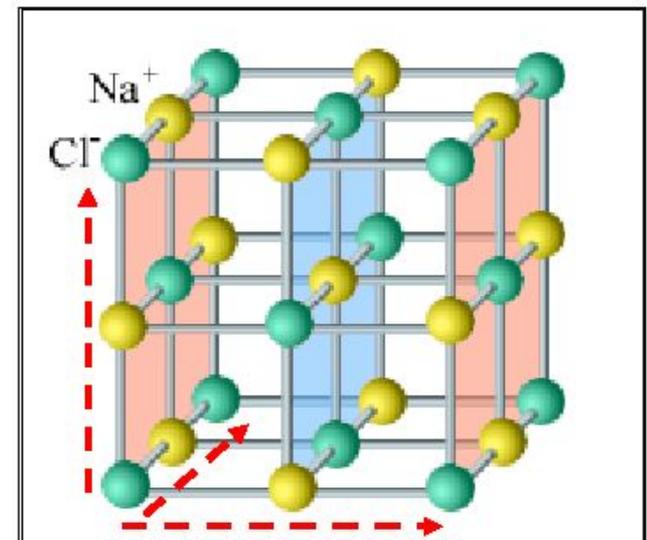
$$\Delta S \geq 0$$

Постулат Планка

- Энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле температур равна нулю

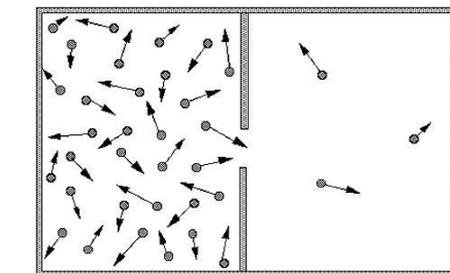
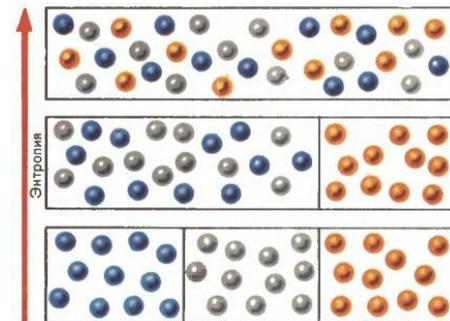
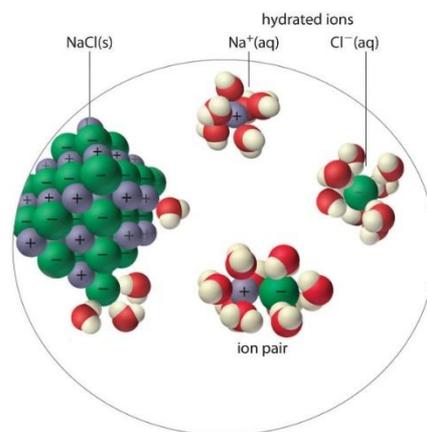
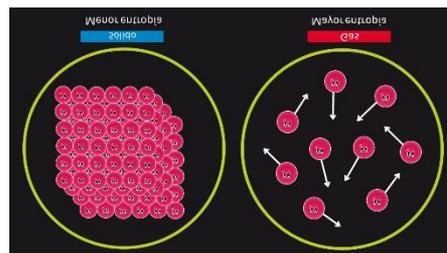
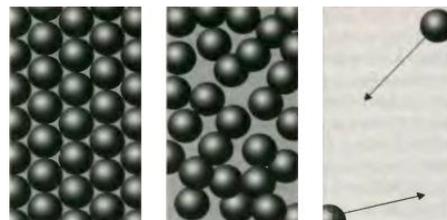


Энтропия, в отличие от внутренней энергии, является абсолютной величиной - **есть абсолютная точка отсчета**



Энтропия растет в процессах, сопровождающихся увеличением беспорядка, ростом числа частиц, а также в иных процессах, способствующих увеличению термодинамической вероятности СИСТЕМЫ

- **Энтропия растет:**
- При фазовых переходах плавление – испарение
- С ростом температуры
- С ростом объема системы
- При смешении компонентов
- В процессах расширения газа
- При растворении
- При диссоциации электролитов
- С усложнением строения частицы



Энтропия – это:

- Мера молекулярного беспорядка в системе $S = k \cdot \ln W$
- Функция состояния системы (свойство системы)
- Свойство системы, связанное с тепловой формой передачи энергии. Термодинамическое определение энтропии – приведенная теплота $dS = \frac{\delta Q}{T}$. При этом одинаковому количеству переданного тепла могут соответствовать разные изменения энтропии (в зависимости от температуры теплообмена)
- Критерий направления самопроизвольного протекания процесса и условие достижения равновесия в изолированной системе. Стремление к беспорядку (диссипация энергии), как движущая сила процесса

$$\Delta S \geq 0$$



Энтропия – это:

- **Свойство, которое имеет абсолютные значения величины (есть ноль отсчета – Постулат Планка)**
- **Экстенсивное свойство: энтропия системы равна сумме энтропий составляющих ее частей.**
- **Величина, характеризующая часть энергии, которая не может быть преобразована в работу при неравновесном процессе – связанной энергии.**
- **Изменение энтропии состоит из двух частей: изменением, обусловленным взаимодействием с ОС и изменением энтропии внутри ТС**



Изменение энтропии в некоторых процессах

- В химических реакциях

$$\Delta_r S = \left(\sum_i \nu_i S_{i,f}^0 \right)_{\text{продукты}} - \left(\sum_i \nu_i S_{i,f}^0 \right)_{\text{исходные в-ва}}$$

- При фазовых превращениях

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}$$

- Правило Труттона

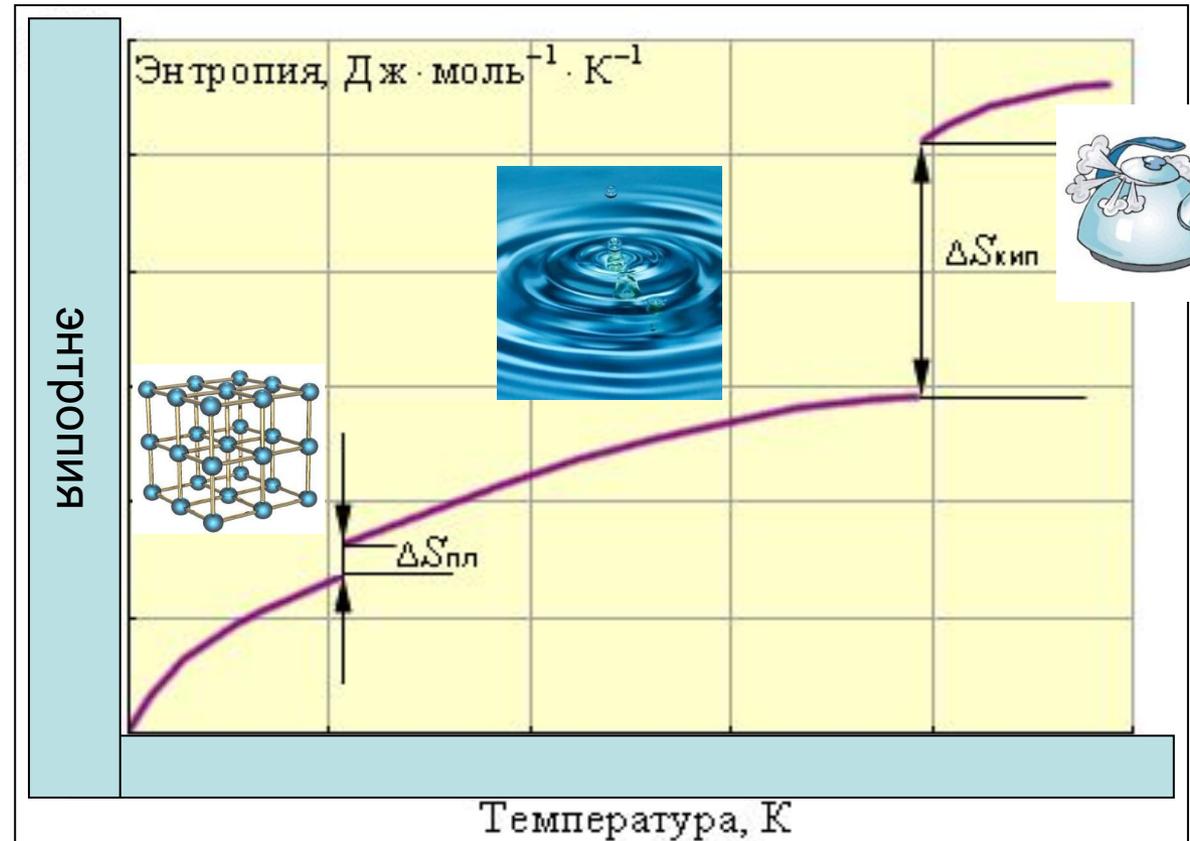
$$\Delta S_{\text{испарения}} = \frac{\Delta H_{\text{испарения}}}{T_{\text{испарения}}} = 88 \pm 4$$

Температурная зависимость энтропии

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S = \int \frac{dU + pdV}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C(T)dT}{T}$$



Зависимость энтропии от температуры

$P = \text{const:}$

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \Rightarrow \quad \int_{S(T_1)}^{S(T_2)} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \quad \Rightarrow \quad dQ = dH = C_p dT$$

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad C_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2} + \dots$$

$$\int_{S(T_1)}^{S(T_2)} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad \Rightarrow \quad S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

если $C_p = \text{const:}$

$$S(T_2) = S(T_1) + C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = S(T_1) + C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad 29$$

Фундаментальное уравнение термодинамики для равновесных процессов

- Объединяет первое и второе начало термодинамики

$$dU = \delta Q - \delta A$$

$$TdS = A - \delta \quad \text{для закрытых систем}$$

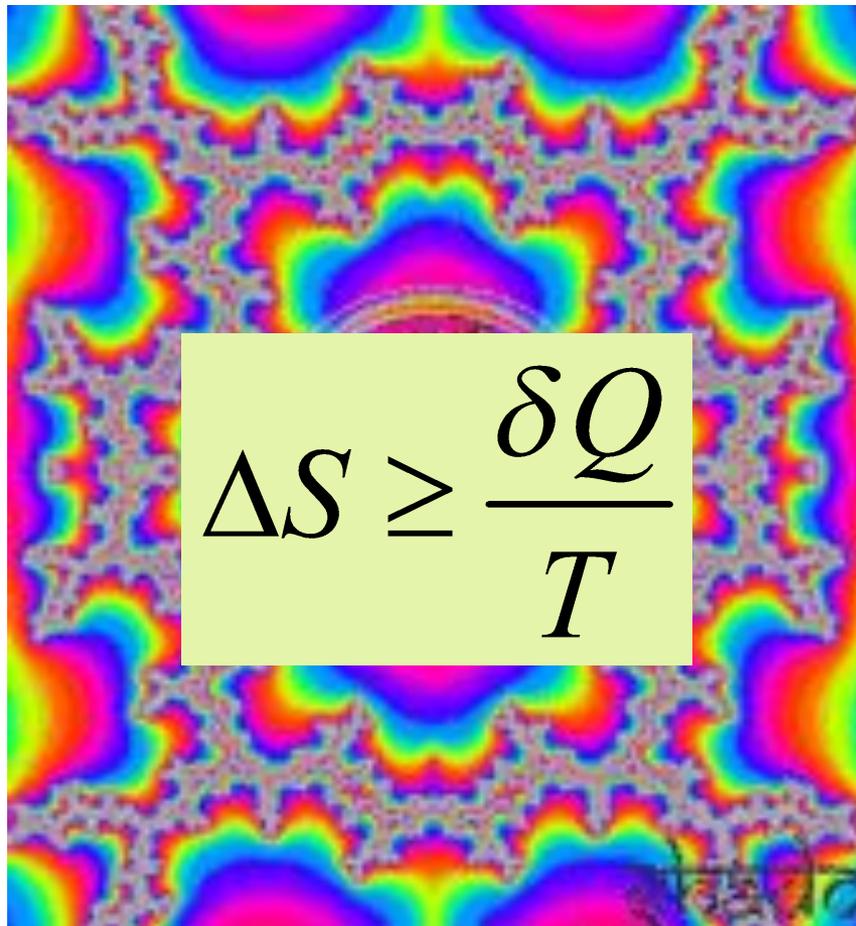
$$TdS = A - \delta + \sum_i dn_i \mu_i \quad \text{для открытых систем,}$$

а также систем, в которых протекает химическая реакция

$$TdS \leq pdV -$$

Согласно второму закону термодинамики

- В изолированной системе все процессы протекают в сторону роста энтропии



$$\Delta S \geq \frac{\delta Q}{T}$$

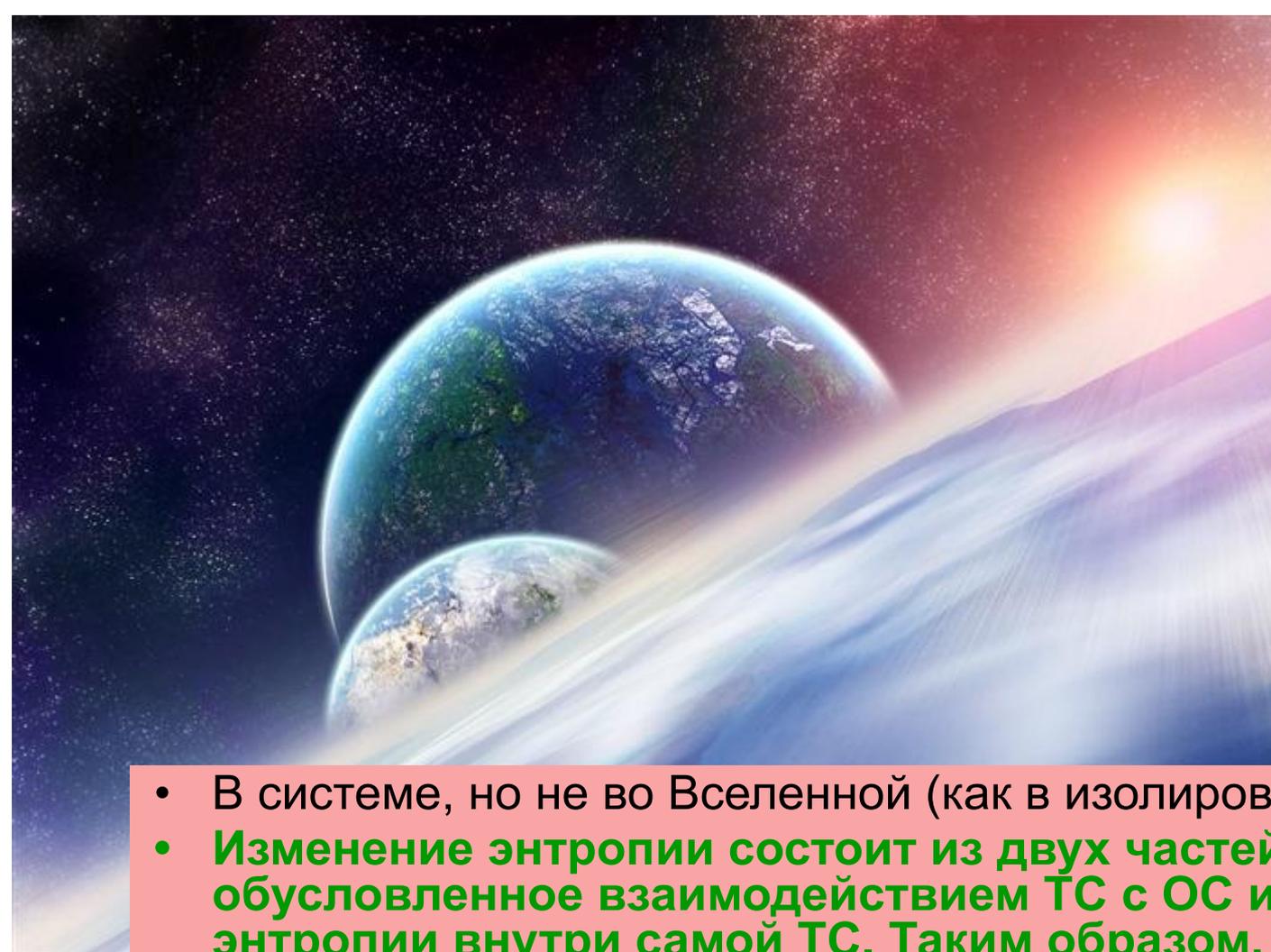
Для неизолированных систем не все так однозначно

- Примеры самопроизвольных процессов, сопровождающихся уменьшением энтропии в термодинамической системе:
- Система масло – вода после смешения расслаивается
- При охлаждении вещество самопроизвольно кристаллизуется, усиливается порядок, энтропия уменьшается
- Образование химических связей – уменьшается число частиц, энтропия уменьшается
- Испарение воды с мокрых рук: охлаждение рук + испарение воды



**Неправильные выводы
или что-то упустили из
рассмотрения**





- В системе, но не во Вселенной (как в изолированной системе).
- **Изменение энтропии состоит из двух частей: изменение, обусловленное взаимодействием ТС с ОС и изменение энтропии внутри самой ТС. Таким образом, порознь каждое из изменений может иметь разный знак, главное, чтобы в сумме они были положительными.**
- **Что же применить в качестве критерия самопроизвольного протекания процесса для конкретной термодинамической системы и конкретных условий ее существования???**

$$dU = \delta Q - p \cdot dV$$

$$V = const$$

$$\delta Q_V = dU$$

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1$$

$$P = const$$

$$\delta Q_p = dU + d(p \cdot V) = d(U + pV)$$

$$H = U + pV$$

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$$



$P, T = \text{const}$

$$dS \geq \frac{\delta Q_p}{T}$$

$$dS \geq \frac{dH}{T}$$

$$dH - TdS \leq 0$$

$$d(H - TS) \leq 0$$

$$G = H - TS$$

$$dG_{P,T} \leq 0$$

$V, T = \text{const}$

$$dS \geq \frac{\delta Q_V}{T}$$

$$dS \geq \frac{dU}{T}$$

$$dU - TdS \leq 0$$

$$d(U - TS) \leq 0$$

$$F = U - TS$$

$$dF_{V,T} \leq 0$$

Энтропийный и энтальпийный факторы процесса



$$P, T = \text{const}$$

$G = H - TS$ Энергия Гиббса

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S ;$$

$$\frac{\Delta G}{T_{\text{o.c.}}} = \frac{\Delta H_{\text{o.c.}} (= \Delta H_{\text{т.с.}})}{T_{\text{o.c.}}} - \Delta S_{\text{т.с.}} ; \quad \frac{\Delta H_{\text{o.c.}}}{T_{\text{o.c.}}} = \Delta S_{\text{o.c.}}$$

$$\Delta G \leq 0 ; dG \leq 0$$



$$V, T = \text{const}$$

$F = U - TS$ Энергия Гельмгольца

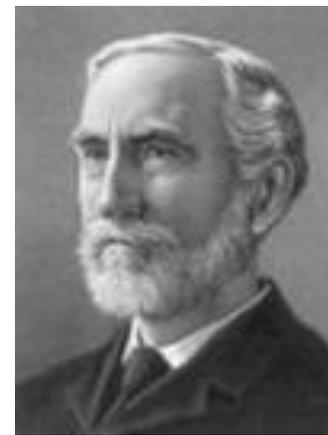
$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S$$

$$\frac{\Delta F}{T_{\text{o.c.}}} = \frac{\Delta U_{\text{o.c.}} (= \Delta U_{\text{т.с.}})}{T_{\text{o.c.}}} - \Delta S_{\text{т.с.}} ; \quad \frac{\Delta U_{\text{o.c.}}}{T_{\text{o.c.}}} = \Delta S_{\text{o.c.}}$$

$$\Delta F \leq 0 ; dF \leq 0$$

Энергия Гиббса

изобарно-изотермический потенциал



- В самопроизвольных процессах система способна совершать работу

$$dU = \delta Q - (p \cdot dV + \delta A)$$

$$\delta Q = TdS$$

$$\delta A = -dU - p \cdot dV + TdS$$

$$p, T = const$$

$$\delta A = -d(U + p \cdot V - T \cdot S)$$

$$H = U + p \cdot V$$

$$\delta A = -d(H - T \cdot S)$$

$$G = H - T \cdot S$$

$$\delta A = -dG$$

$$A = -\Delta G$$

- В самопроизвольных процессах система способна совершать работу!
- Положительным значениям работы соответствуют отрицательные значения изменения энергии Гиббса.
- Таким образом, для изобарно-изотермических условий проведения процесса критерием направления самопроизвольного протекания процесса является условие убыли энергии Гиббса, т.е. условие

$$\Delta G < 0$$

Механический аналог энергии Гиббса

$$E = mgh_1$$

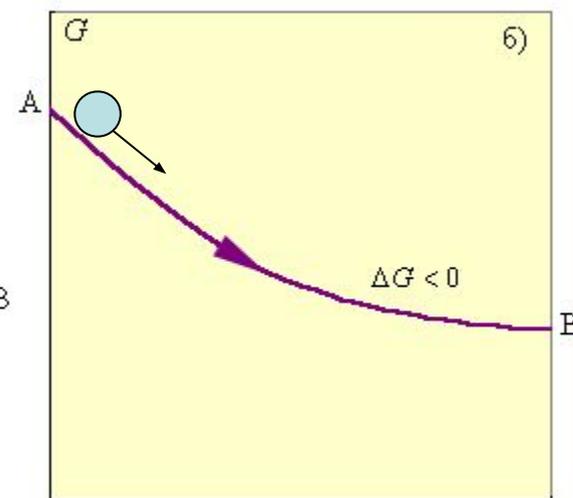
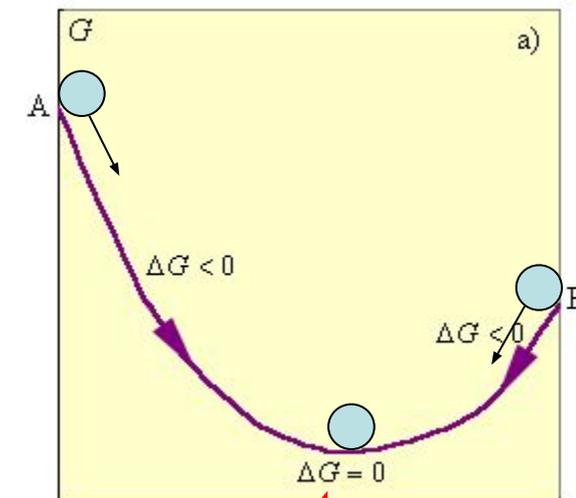
$$\Delta E < 0$$

$$E = mgh_2$$

$$\Delta E = -A$$

$$\Delta E = 0$$

ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ



Исходные в-ва
реакции

Продукты

равновесная смесь

$$\begin{aligned} \Delta G &< 0 \\ \Delta G &= 0 \\ \Delta G &= -A \end{aligned}$$

Энергия Гельмгольца

изохорно-изотермический потенциал

$$dU = \delta Q - (p \cdot dV + \delta A)$$

$$\delta Q = TdS$$

$$\delta A = -dU - p \cdot dV + TdS$$

$$V, T = \text{const}$$

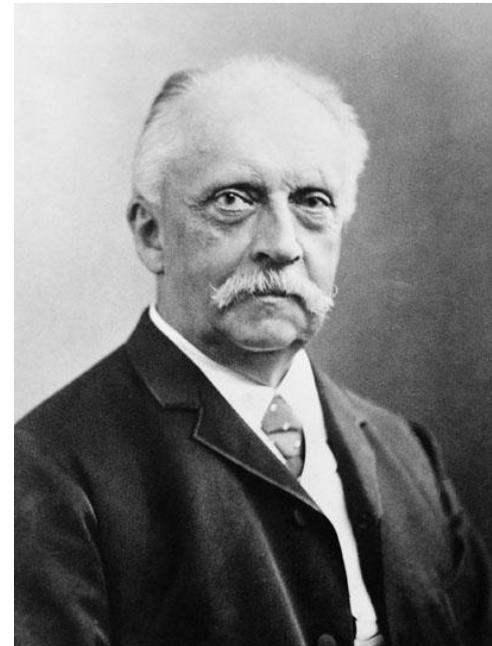
$$\delta A = -d(U - T \cdot S)$$

$$F = U - T \cdot S$$

$$\delta A = -d(U - T \cdot S)$$

$$\delta A = -dF$$

$$A = -\Delta F$$



Выводы:

- Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца являются свойствами системы и обладают свойствами функции состояния.
- Критерием самопроизвольно протекающего процесса является убыль энергии Гиббса или энергии Гельмгольца
- Условием достижения равновесия является условие
- Изменение энергии Гиббса равно максимальной полезной работе, которую могут совершать силы, заставляющие вещества реагировать между собой

$$G = H - T \cdot S$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$F = U - T \cdot S$$

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G < 0 \text{ при } P, \quad T = const$$

$$\Delta F < 0 \text{ при } V, \quad T = const$$

$$\Delta G = 0 \text{ при } P, \quad T = const$$

$$\Delta F = 0 \text{ при } V, \quad T = const$$

$$\Delta G = - \text{при } P, const$$

$$\Delta F = - \text{при } const$$

Выводы:

- Энергия Гиббса (энергия Гельмгольца) учитывает обе тенденции - **энтальпийную и энтропийную составляющие** самопроизвольно протекающего процесса.

$$G = H - T \cdot S$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$F = U - T \cdot S$$

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S$$

- Чем в большей степени в процессе изменяется энергия Гиббса (энергия Гельмгольца), тем в более термодинамически устойчивое состояние переходит система
- Нельзя отдельно рассматривать изменение энтальпии или энтропии при определении направления протекания процесса, а следует рассматривать изменение

$$\Delta G \text{ (} \Delta F \text{)}$$

Это означает, что:

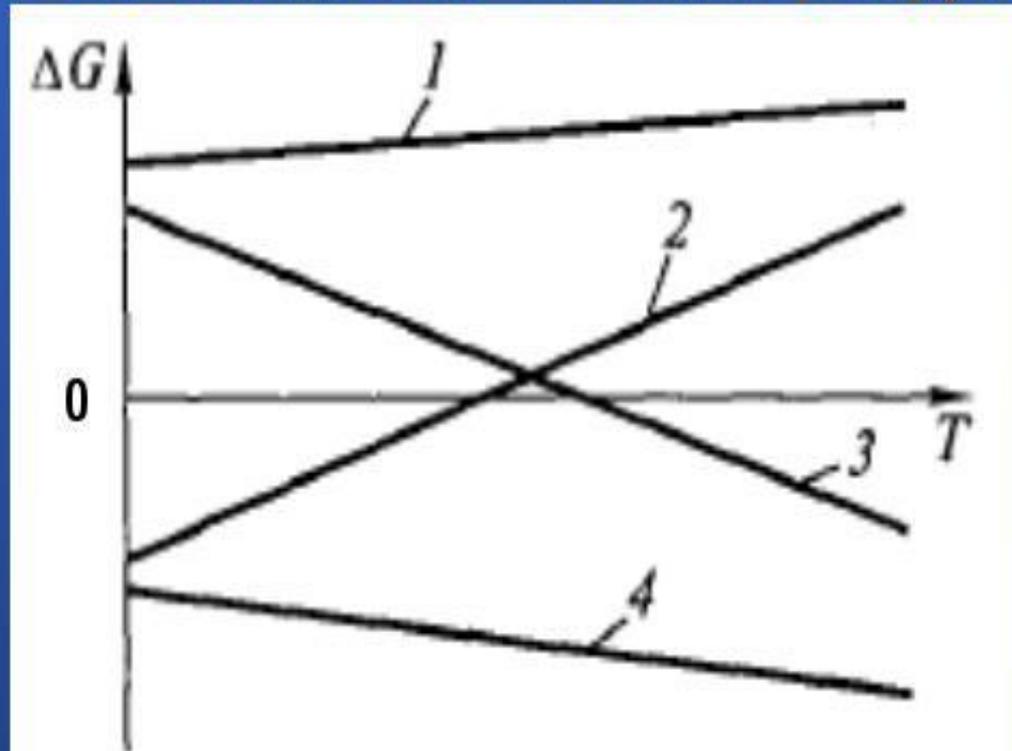
1. в самопроизвольных процессах не всегда реализуются, как благоприятные, оба фактора – и энтальпийный и энтропийный
2. с помощью изменения температуры можно заставить протекать процессы, которые при комнатной температуре как самопроизвольные не идут.

Знак ΔH	Знак ΔS	Знак ΔG	Самопроизвольность реакции
-	+	Всегда «-»	Самопроизвольна при любых температурах
+	-	Всегда «+»	Несамостоятельна при любых температурах
-	-	«-» при низких температурах, «+» при высоких температурах	Самопроизвольна при низких температурах, несамостоятельна при высоких температурах
+	+	«+» при низких температурах, «-» при высоких температурах	Несамостоятельна при низких температурах, самопроизвольна при высоких температурах

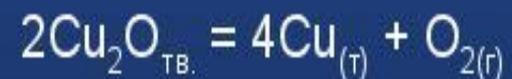
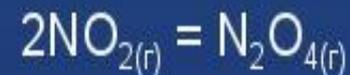
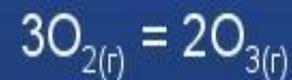


$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры



- 1 – $\Delta H > 0, \Delta S < 0$ не самопроизвольно
- 2 – $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ возможен при низких T
- 3 – $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ возможен при высоких T
- 4 – $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ самопроизвольно протекает



Задача:

Оценить температуру, при которой становится возможным протекание реакции



вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль	$S_{f,298}^0$ Дж/моль·К
CO ₂ (г)	-393,5	213,6
CO(г)	-110,5	197,4
C(гр.)	0	44,14

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S < 0$$

$$T \geq \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= 2\Delta H_{f,298}^0(\text{CO}) - \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) - \Delta H_{f,298}^0(\text{C}) = \\ &= 2(-110,5) - 1(-393,5) - 0 = 172,5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S &= 2S_{f,298}^0(\text{CO}) - S_{f,298}^0(\text{CO}_2) - S_{f,298}^0(\text{C}) = \\ &= 2(197,4) - 1(213,6) - (44,14) = 137,06 \end{aligned}$$

$$T \geq \frac{172500}{137,06} = 1259 \text{ К}$$

Условия протекания самопроизвольного процесса при
условии постоянства в системе:

- 1) внутренней энергии и объема
- 2) энтальпии и давления

$$dS \geq \frac{dU + pdV}{T}$$

$$U, V = const$$

$$dS_{U,V} \geq 0$$

$$P = const$$

$$dS \geq \frac{dU + d(pV)}{T}$$

$$dS \geq \frac{dH}{T}$$

$$H, P = const$$

$$dS_{H,P} \geq 0$$

$$U, V = const$$

$$H, P = const$$

это изолированная система

$$dS \geq 0$$

**Критерий – рост энтропии
(что уже не вызывает
удивления)**

Изохорно - изоэнтروпийный процесс Изобарно – изоэнтропийный процесс

$$V = const$$

$$dS \geq \frac{dU + pdV}{T}$$

$$T \cdot dS - dU \geq 0$$

$$S_{сисм.}, V = const$$

$$dU \leq 0$$

$$P = const$$

$$dS \geq \frac{dU + d(pV)}{T}$$

$$T \cdot dS - dH \geq 0$$

$$S_{сисм.}, P = const$$

$$dH \leq 0$$

$$S_{сисм.}, V = const$$

$$dU \leq 0 \quad \text{критерий направления процесса}$$

$$S_{сисм.}, P = const$$

$$dH \leq 0 \quad \text{критерий направления процесса}$$

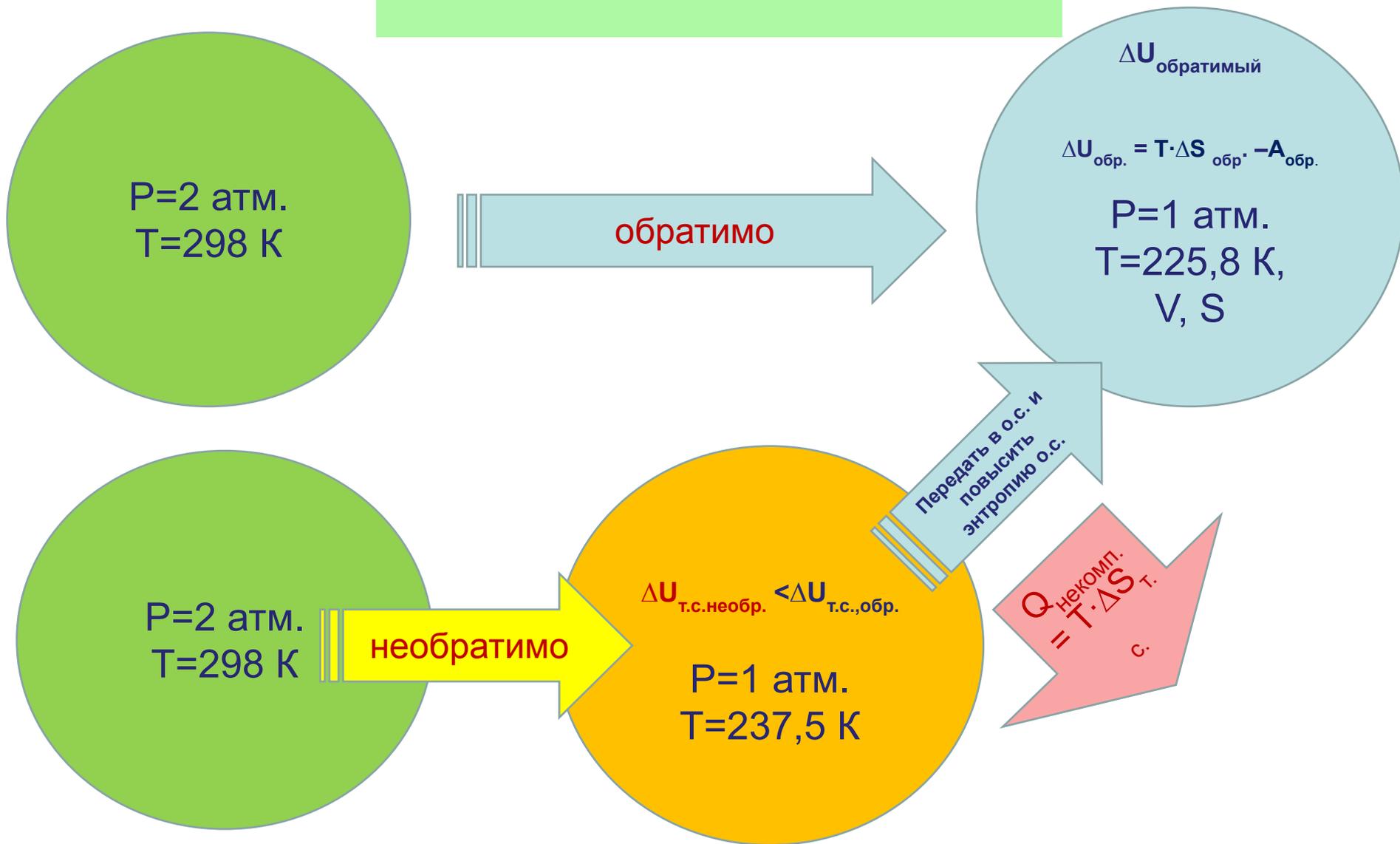
- Для того, чтобы энтропия и объем (**энтропия и давление**) термодинамической системы остались постоянными, должно произойти уменьшение ее внутренней энергии (**энтальпии**). Согласно второму закону термодинамики, энтропия изолированной системы ВСЕЛЕННАЯ = ТС+ОС должна возрасти. Это становится возможным вследствие того, что часть внутренней энергии (**энтальпии**) передается в ОС в форме теплоты и приводит к росту ее энтропии
- **В целом, $(\Delta S_{т.с.} + \Delta S_{о.с.}) > 0$**

Вспомним

Ответ:

а) $T=225,8\text{ K}$ (равновесный процесс)

б) $T=237,5\text{ K}$ (неравновесный процесс)



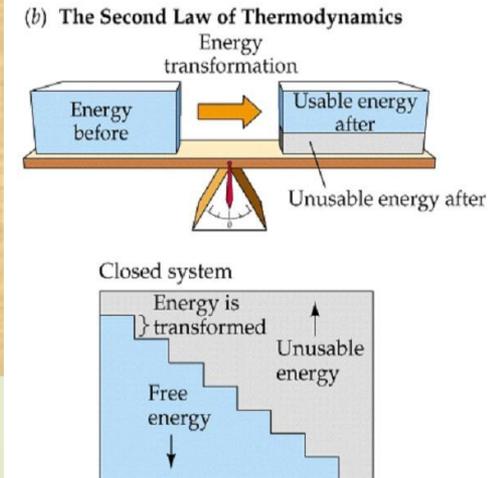
Критерии направления самопроизвольного процесса

Условия проведения процесса	Наблюдаемый критерий в термодинамической системе	Примечание
$U, V = \text{const}$	$dS_{U,V} \geq 0$	Изолированная система (постоянство запаса внутренней энергии)
$H, P = \text{const}$	$dS_{H,P} \geq 0$	Изолированная система (постоянство запаса энтальпии)
$S, P = \text{const}$	$dH_{S,P} \leq 0$	Идет рост энтропии ОС
$S, V = \text{const}$	$dU_{S,V} \leq 0$	Идет рост энтропии ОС
$P, T = \text{const}$	$dG_{P,T} \leq 0$	Энергия Гиббса
$V, T = \text{const}$	$dF_{V,T} \leq 0$	Энергия Гельмгольца

Некоторые ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВЫВОДЫ

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S; \quad \Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S; \quad \Delta H = - \text{макс} + \cdot \Delta ;$$
$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S; \quad \Delta U = \Delta F + T \cdot \Delta S; \quad \Delta U = - \text{макс} + \cdot \Delta ;$$

- Вывод: при переходе системы из одного состояния в другое только часть внутренней энергии (энтальпии) может быть реализовано в виде работы. Часть энергии неизбежно будет рассеяно в виде тепла и приведет к росту энтропии в изолированной системе.
- В связи с этим часто ΔG и ΔF называют свободной энергией, $T\Delta S$ – связанной энергией



Характеристические функции

Термодинамические потенциалы

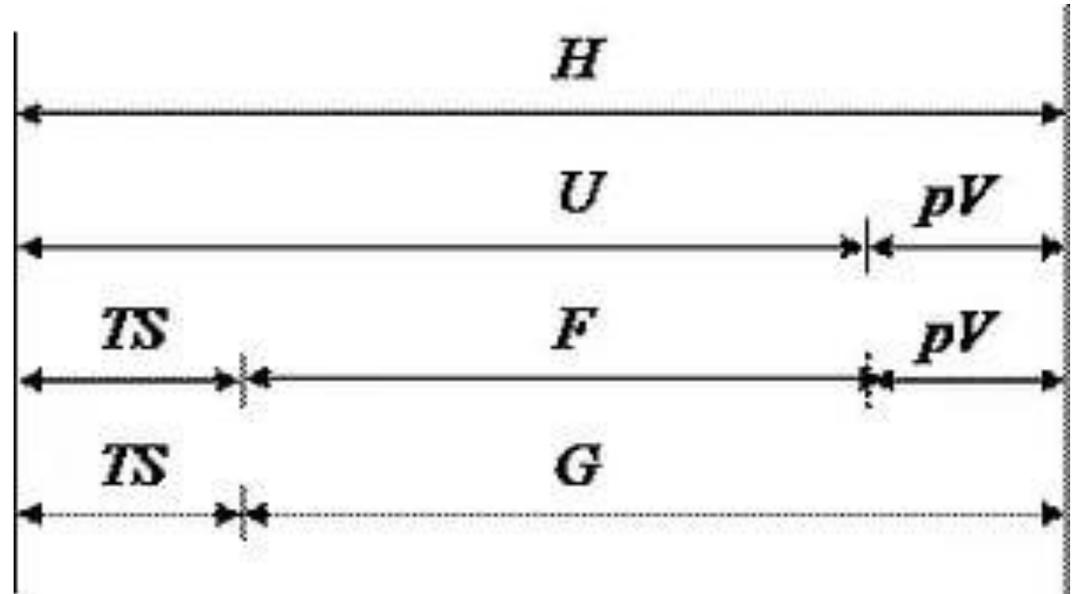
- Характеристической называется такая функция состояния системы, посредством которой или/и посредством ее производной могут быть выражены в явной форме термодинамические свойства системы
- **В термодинамике наиболее широко используют пять характеристических функций:**
 - **Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)**
 - **Энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал)**
 - **Внутренняя энергия (изохорно-изоэнтروпийный потенциал)**
 - **Энтальпия (изобарно-изоэнтропийный потенциал)**
 - **Энтропия**
 - **Первые пять объединены общим названием термодинамических потенциалов**

Соотношения между характеристическими функциями

$$H = U + p \cdot V$$

$$G = H - T \cdot S;$$

$$F = U - T \cdot S;$$



Термодинамические потенциалы:

- **Являются функциями состояния системы**
- **Позволяют установить направление и пределы самопроизвольного протекания процесса**
- **Позволяют вычислить величины максимальной полезной работы в различных процессах**
- **Выразить различные свойства термодинамической системы**

Фундаментальное уравнение термодинамики

$$dU \leq TdS - pdV$$

$$S, V = const$$

$$dU \leq 0$$

$$dU = 0; \quad d^2U \leq 0$$

$$H = U + p \cdot V$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dU \leq TdS - pdV$$

$$dH \leq TdS - pdV + pdV + Vdp$$

$$dH \leq TdS + Vdp$$

$$\text{при } S, p = const$$

$$dH \leq 0$$

$$dH = 0; \quad d^2H \leq 0$$

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dU \leq TdS - pdV$$

$$dF \leq TdS - pdV - TdS - SdT$$

$$dF \leq -pdV - SdT$$

$$V, T = const$$

$$dF \leq 0$$

$$dF = 0; \quad d^2F \leq 0$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH \leq TdS + Vdp$$

$$dG \leq TdS + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG \leq Vdp - SdT$$

$$P, T = const$$

$$dG \leq 0$$

$$dG = 0; \quad d^2G \leq 0$$



Соотношения Максвелла

$$df = a(x, y)dx + b(x, y)dy$$

$$\left(\frac{da}{dy}\right)_x = \left(\frac{db}{dx}\right)_y$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + V \cdot dp$$

$$dF = -SdT - pdV;$$

$$dG = -SdT + Vdp;$$

$$\left(\frac{dT}{dV}\right)_S = -\left(\frac{dp}{dS}\right)_V$$

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_S = \left(\frac{dV}{dS}\right)_P$$

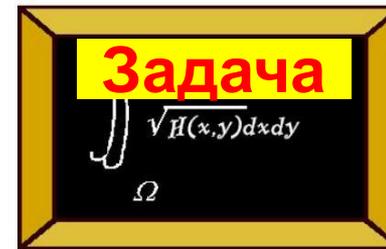
$$\left(\frac{dS}{dV}\right)_T = \left(\frac{dP}{dT}\right)_V$$

$$-\left(\frac{dS}{dp}\right)_T = \left(\frac{dV}{dT}\right)_P$$



- Доказать, что для идеального газа при изотермическом процессе внутренняя энергия не зависит от объема и давления

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{dU}{dp}\right)_T = 0;$$



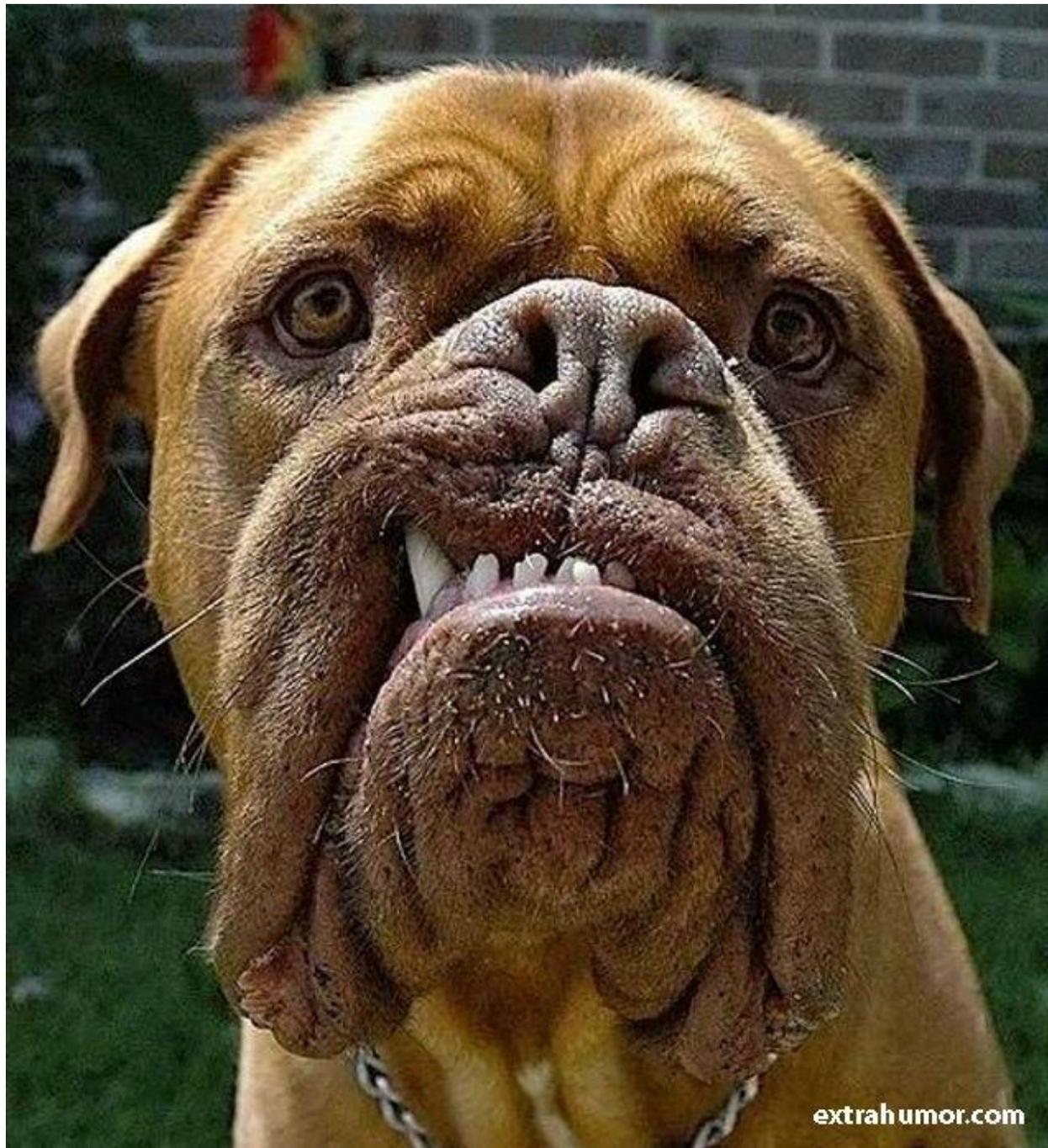
- Энергия Гельмгольца одного моля некоторого вещества записывается следующим образом

$$F = a + T(b - c - b \ln T - d \ln V),$$

где a, b, c, d – константы. Найдите давление (P), энтропию (S), изохорную теплоемкость моля этого вещества и дайте физическую интерпретацию константам a, b, d



Ему сказали «Пошевели мозгами!»



- **Логика рассуждений Карно была такова: «...можно с достаточным основанием сравнить движущую силу тепла с силой падающей воды: обе имеют максимум, который нельзя превзойти, какая бы ни была бы в одном случае машина для использования действия воды, и в другом — вещество, употребленное для развития силы тепла.**
- **Движущая сила падающей воды зависит от высоты падения и количества воды; движущая сила тепла также зависит от количества употребленного теплорода и зависит от того, что можно назвать и что мы на самом деле и будем называть высотой его падения, — то есть от разности температур тел, между которыми происходит обмен теплорода. При падении воды движущая сила строго пропорциональна разности уровней в верхнем и нижнем резервуаре. При падении теплорода движущая сила без сомнения возрастает с разностью температур между горячим и холодным телами...».**

