

1. Обратимые и необратимые в термодинамическом смысле, самопроизвольные и не самопроизвольные процессы. Формула для расчёта КПД тепловой машины. Формулировки 2-го закона термодинамики.

Процесс, при котором система проходит через неравновесные состояния, называется **неравновесным**. Неравновесный процесс в изолированной системе будет протекать до тех пор, пока в ней не наступит равновесное состояние.

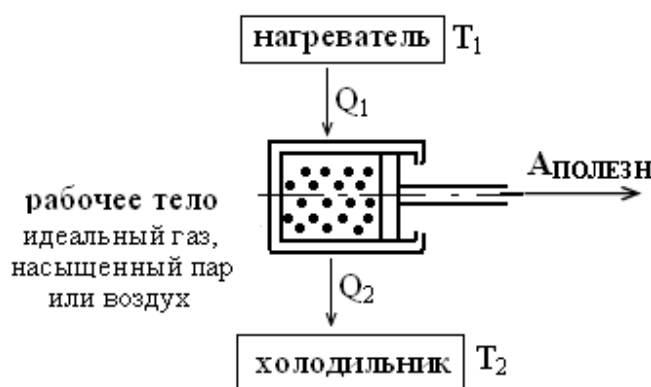
Система, совершившая равновесный процесс, может вернуться в исходное положение, пройдя в обратном процессе те же равновесные состояния, которые она проходила в прямом процессе. Это свойство равновесного процесса называется его **обратимостью**.

Поэтому, **обратимым** называют равновесный процесс, который может возвратиться в первоначальное состояние без каких-либо энергетических изменений в окружающей среде или в самой системе под влиянием бесконечно малой силы.

Если система или окружающая среда не могут возвратиться в первоначальное состояние, т.е. в них останутся изменения, то процесс называют **необратимым**.

Говорить об обратимых и необратимых процессах можно лишь для изолированных систем. Для неизолированных систем применяют термины «равновесная» и «неравновесная».

Применяя первый закон термодинамики нельзя определить направление течения самопроизвольного процесса при данных условиях. Решить этот вопрос можно с помощью 2-го закона термодинамики. Первооткрывателем 2-го закона считается С. Карно, который изучал превращение теплоты в работу в



тепловых машинах. Карно установил, что теплота, полученная от нагревателя (Q_1) не может полностью переходить в работу, часть её (Q_2) передаётся холодильнику.

Коэффициент полезного действия

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

Некоторые формулировки 2-го закона:

1. Коэффициент полезного действия тепловой машины не зависит от природы рабочего тела (идеальный газ, пар, воздух), а определяется только интервалом температур нагревателя и холодильника.

$$\eta = (T_1 - T_2)/T_1,$$

2. Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более горячему.

3. Вечный двигатель 2-го рода невозможен (вечный двигатель 2-го рода – тепловая машина, превращающая всю подводимую теплоту в работу).

Математическое выражение 2-го закона термодинамики для любого произвольного процесса

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

В том случае, когда отсутствуют теплообмен между системой и окружающей средой ($\delta Q = 0$), т.е. система изолирована.

$$dS > 0$$

2. Энтропия. Изменение энтропии как критерий направленности и равновесия в изолированных системах.

Физический смысл энтропии

1. Если система **изолирована**, при протекании в ней обратимых процессов энтропия не изменяется; при протекании необратимых процессов она растет, т.е. энтропия является критерием самопроизвольных процессов в изолированных системах.

2. Увеличение энтропии связано с усилением хаотического движения молекул, т.е. рост энтропии связан с увеличением неупорядоченности в системах, т.е. **энтропия – мера беспорядка**.

3. Т.к. $\Delta H = T\Delta S$, то $T\Delta S$ имеет размерность энергии; чем больше ΔS , тем больше ΔH , тем сильнее хаотическое движение молекул и рассеивание энергии и ниже работоспособность системы. Следовательно, энтропия характеризует ту часть энергии ($T\Delta S$), которая не превращается в работу, ее называют **связанной энергией**.

3. Изменение энтропии в равновесных термодинамических процессах (изохорных, изобарных, изотермических).

1. Изотермический процесс ($T = \text{const}$): $dS = \delta Q/T$; $\delta Q = \Delta H_{\text{ф.п.}} = L$,
где L – теплота фазового перехода

2. Адиабатный процесс ($\Delta Q = 0$):
$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = 0$$

3. Изохорный процесс ($V = \text{const}$):
$$\Delta S = \int \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

4. Изобарный процесс ($p = \text{const}$): $\delta Q_p = C_p dT$; $\delta Q_p = T dS$; $C_p dT = T dS$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT \quad \Delta S = \int \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

4. Постулат Планка. Абсолютные и стандартные энтропии. Расчёт энтропии твёрдых, жидких, газообразных веществ.

Энтропия любого индивидуального бездефектного кристаллического вещества при абсолютном нуле равна 0.

$S_0 = 0$

В соответствии с этим постулатом для идеального твёрдого тела энтропия равна:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT,$$

а для вычисления энтропии газа при некоторой температуре T :

$$S = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_{p(T)}}{T} dT + \frac{L_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{исп}} \frac{C_{p(ж)}}{T} dT + \frac{L_{исп}}{T_{исп}} + \int_{T_{исп}}^T \frac{C_{p(г)}}{T} dT \quad (1.6)$$

где $L_{пл}$, $L_{исп}$ – теплоты фазовых переходов при плавлении и испарении.

5. Термодинамические потенциалы. Критерии направленности и равновесия самопроизвольных процессов в закрытых системах.

Энтропия определяет возможность протекания самопроизвольного процесса в изолированной системе.

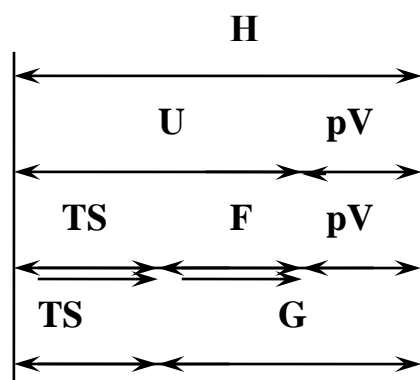
Для закрытых систем также имеются функции, знаки изменения которых позволяет судить о направлении самопроизвольного процесса, такие функции называются характеристическими, а соответствующие каждой из этих функций пара постоянных параметров называется **естественными переменными**.

Наиболее широко в термодинамике используются 5 характеристических функций:

Название функции	Функция	Параметры
Энергия Гельмгольца	F	V, T
Энергия Гиббса	G	P, T
Внутренняя энергия	U	V, S
Энтальпия	H	S, P
Энтропия	S	U, V

Первые четыре – **термодинамические потенциалы**. Термодинамическими потенциалами называются функции, которые характеризуют способность системы совершать работу.

Соотношение между термодинамическими потенциалами



$$H = U + pV$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS = (U + pV) - TS =$$

$$= (U - TS) + pV = F + pV$$

Используя объединенное математическое выражение

I и II законов термодинамики

$$TdS \geq dU + pdV, \quad (1.7)$$

а также полные дифференциалы функций Гиббса ($G = F + pV$) и Гельмгольца

($F = U - TS$), получим выражения:

$$dG \leq Vdp - SdT \quad (1.8)$$

и

$$dF \leq -pdV - SdT \quad (1.9)$$

При $P, T = \text{const}$ $\Delta G \leq 0$; при $V, T = \text{const}$ $\Delta F \leq 0$.

Следовательно, изменение энергии Гиббса (ΔG) и энергии Гельмгольца (ΔF) при постоянстве соответствующих параметров является критерием самопроизвольного процесса.

Для расчета изменения ΔG и ΔF пользуются уравнениями Гиббса-Гельмгольца (в интегральной форме). Все расчеты приводятся для стандартных условий, т.е. $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па, $T = 298$ К.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

$$\Delta F_T^0 = \Delta U_T^0 - T\Delta S_T^0$$

Используя уравнение Кирхгофа (1.4)

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

а также следствие, вытекающее из постулата Планка (1.6)

$$\Delta S_T^0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \text{ получим уравнение;}$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT$$

где $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2} + \dots$

Для решения уравнения используются 3 степени приближения:

1. Первое приближение, применяемое для ориентировочных расчётов, когда надо определить знак ΔG . Допускается, что теплоемкости веществ, участвующих в реакции, не зависят от температуры, т.е. $\Delta C_p = 0$ тогда

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

2 Второе приближение используется в случаях, когда неизвестна зависимость теплоёмкости от температуры и известна теплоёмкость при $T=298\text{ K}$, которая принимается постоянной $\Delta C_p^0 = \text{const} = \Delta C_{p, 298}^0$; $\Delta C_p = f(T)$ – неизвестна

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} + \Delta C_{p, 298}^0 (T - 298) - \Delta C_{p, 298}^0 \cdot \ln T/298;$$

3. Для точного решения Темкиным и Шварцманом предложено уравнение

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c'M_{-2})$$

коэффициенты M_0, M_1, M_2, M_{-2} находят из справочника термодинамических величин.

6. Химический потенциал. Критерии возможности протекания самопроизвольных химических реакций в открытых системах.

При протекании химических реакций в открытых системах состав и масса каждого компонента изменяются, что влияет на энергетическое состояние каждого участника и всей системы. Поэтому термодинамические потенциалы F и G для открытых систем зависят не только от внешних параметров, но и от количества каждого участника, т.е.

$$F = f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i),$$

$$G = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i),$$

n_i – число молей каждого участника реакций.

Полные дифференциалы F и G учетом уравнений (1.8, 1.9) равны

$$dG < Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i;$$

$$dF < -pdV - SdT + \sum \mu_i dn_i; \quad (1.10)$$

где μ_i – химический потенциал.

При постоянстве соответствующих параметров и числах молей остальных компонентов химический потенциал равен:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, T, n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j}$$

Химический потенциал – это парциальный молярный потенциал данного i -го участника реакции, он равен частной производной любого термодинамического потенциала компонента по числу его молей при постоянстве соответствующих термодинамических параметров и числах молей остальных компонентов.

Величина химического потенциала зависит от природы вещества, давления, температуры и концентрации.

Т.к. при $P, T = \text{const}$ $\Delta G < 0$, при $V, T = \text{const}$ $\Delta F < 0$, то при тех же условиях для химических реакций из уравнений (1.10)

$$dG \leq \sum \mu_i dn_i \leq 0$$

$$dF \leq \sum \mu_i dn_i \leq 0$$

$$\sum \mu_i dn_i \leq 0$$

уравнение Гиббса-Дюгема.

Это уравнение применяется для определения направления процесса, как при химических взаимодействиях, так и при фазовых переходах.