

ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ

План

- Формулювання другого закону термодинаміки
- Ентропія.
- Характеристичні функції та термодинамічні потенціали. Критерії напрямку самодовільних процесів
- Рівняння Гіббса—Гельмгольца

Перший закон термодинаміки

дає

*кількісну
характеристику
зміни енергії
системи в різних
процесах.*

не дає

*зробити висновок
про можливість
процесу
і його напрямок*

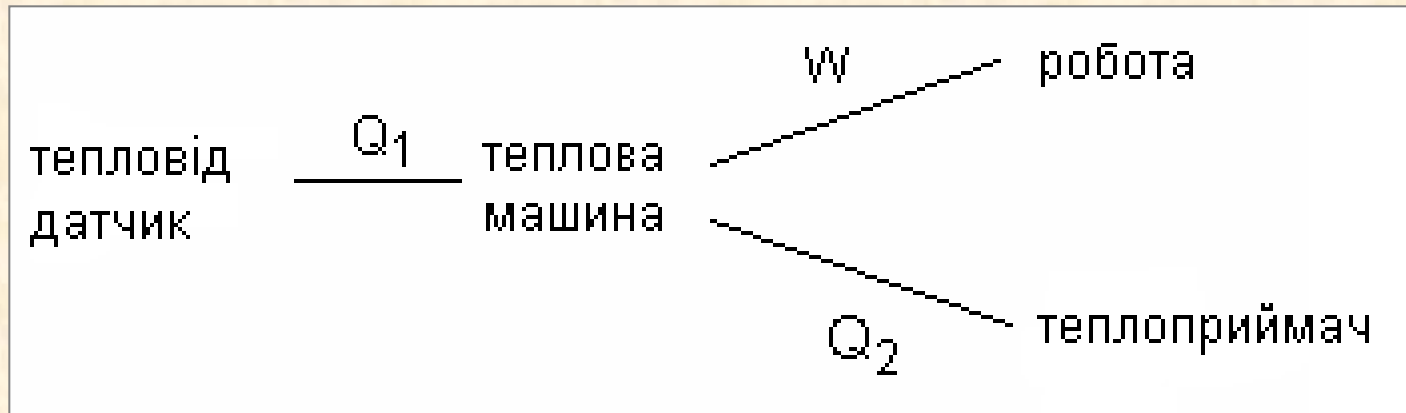
*Можливість, напрямок і межу перебігу
самодовільного процесу визначає
другий закон термодинаміки*

Формулювання другого закону (визначають напрямки самодовільних процесів):

- **постулат Клаузіуса** Теплота не може самодовільно переходити від холодного тіла до гарячого
- **постулат Томсона** Процес, єдиним результатом якого є перетворення теплоти в роботу, неможливий
- **Закон Оствальда** Вічний двигун другого роду неможливий, тобто періодично діюча машина, яка перетворює всю теплоту в роботу

С. Карно (1824р.) :

В теплових машинах тепло, полученное от источника энергии Q_1 , не может полностью превратиться в работу W , часть его передается холодному телу Q_2 .



$$Q_1 = W + Q_2$$

$$W = Q_1 - Q_2$$

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

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

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

$$\frac{Q}{T}$$

приведена теплота процесу

$$\frac{\delta Q_1}{T}$$

приведена теплота для
нескінченно малого циклу Карно

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

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

повний диференціал функції стану системи - **ентропія (S)** (Р. Клаузіус)

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

$$\frac{\delta Q_{\text{обор}}}{T} > \frac{\delta Q_{\text{необор}}}{T} \quad dS > \frac{\delta Q_{\text{необор}}}{T}$$

**Аналітичний вираз
другого закону термодинаміки**

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

За фізичним змістом ентропія — це кількість **зв'язаної** енергії, віднесена до одного градуса

$$S = \frac{q}{T}$$

$$[S] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Зв'язана енергія — частина внутрішньої енергії, яку не можна перетворити в корисну роботу:

$$U = F + q$$

q — зв'язана енергія;

F — вільна енергія, за рахунок якої можна виконати роботу

За зміною ентропії можна визначити напрямок і межу перебігу самодовільного процесу лише в **ізолюваних** системах.

Якщо $\Delta S > \int \frac{\delta Q}{T}$ Процес необоротний, самодовільний

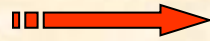
Якщо $\Delta S < \int \frac{\delta Q}{T}$ Процес неможливий в даному напрямку

Якщо $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$ Система в стані рівноваги



ЗМІНА ЕНТРОПІЇ В РІЗНИХ ПРОЦЕСАХ

А) $P = \text{const}$



$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Б) $V = \text{const}$



$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

В) ізохорно-ізобаричний процес V і $p = \text{const}$



$$S_2 - S_1 = C_{v(b)} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

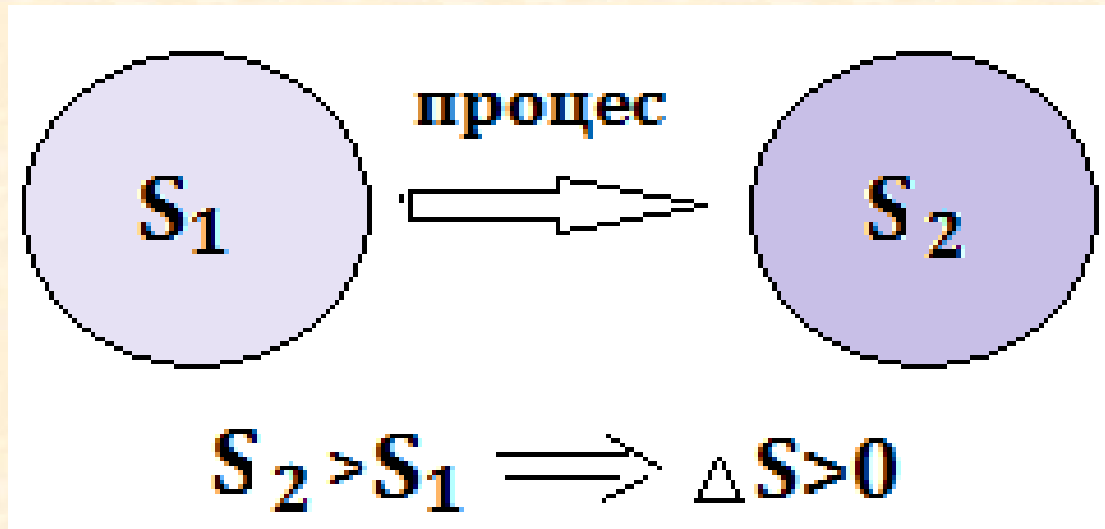
Г) фазові перетворення



$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}$$

Наслідок II закону термодинаміки:

Сумарна зміна ентропії, необхідна для формування живого організму й підтримки його життя, завжди позитивно



Ентропія залежить від чинників:

- Агрегатного стану ($S_{г} > S_{р} > S_{т}$)
- Маси частинок (пряма залежність)
- Твердості ($S_{аморфн} > S_{крист}$)
- Ступеня дисперсності (пряма залежність)
- Густини (оборотна залежність)
- Виду хімічного зв'язку ($S_{ков} > S_{мет}$)
- Чим складніше склад системи, тим більше ентропія
- Температури (пряма залежність)
- Тиску (оборотна залежність)

ФУНДАМЕНТАЛЬНЕ РІВНЯННЯ ТЕРМОДИНАМІКИ



Об'єднане рівняння першого та другого законів термодинаміки

$$\delta Q = dU + \delta W$$

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

$$TdS \geq dU + \delta W$$

Диф форма

$$T\Delta S \geq \Delta U + W$$

Интегр форма

ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ

**Термодинамічний потенціал - зміна
функції стану, яка при певних сталих
параметрах дорівнює максимальній
корисній роботі**

Ізохорно - ізотермічний потенціал

$$T\Delta S = \Delta Q + W$$

$$Q_V = \Delta U \Rightarrow T\Delta S = \Delta U + W$$

$$W = \underbrace{(U_1 - TS_1)}_{F_1} - \underbrace{(U_2 - TS_2)}_{F_2}$$

При $V = const$ $W = (-\Delta F)_{T,V}$

при сталих T і V максимальна корисна робота
дорівнює зміні функції стану F .

Ця функція - **термодинамічний потенціал**

$F = U - TS$ - ізохорно–ізотермічний потенціал
(вільна енергія, енергія Гельмгольца)

$$dF = - \underline{S}dT - \underline{p}dV$$

Повний
диференціал
через часткові
похідні:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV$$

*Часткові похідні функції F у явній формі характеризують систему. Така функція називається **характеристичною**.*

Для оборотних процесів

$$(dF)_{T,V} = 0$$

Для необоротних процесів:

$$(dF)_{T,V} < 0$$

У загальному випадку

$$(dF)_{T,V} \leq 0$$

Енергія Гельмгольца — критерій напрямку процесу при сталих T і V .

ІЗОБАРНО – ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

$$T\Delta S = \Delta Q + W$$

$$Q_p = \Delta H \Rightarrow T\Delta S = \Delta H + W$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$$

**G — ізобарно-ізотермічний
потенціал або енергія Гіббса**

$$dG = - SdT + Vdp - \delta W'$$

При $T, P = \text{const}$

$$dG = - \delta W'$$

$$\delta W' = (- \Delta G)_{P,T}$$

максимальна корисна робота в ізобарно-ізотермічних процесах дорівнює зменшенню енергії Гіббса. Таким чином, енергія Гіббса — термодинамічний потенціал.

При відсутності всіх видів роботи, крім роботи розширення ($\delta W'$)

$$dG = - SdT + Vdp$$

Через часткові похідні:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_V = V$$

Енергія Гіббса — характеристична функція

У самодовільних процесах

$$(dG)_{P,T} < 0$$

В стані рівноваги

$$(dG)_{P,T} = 0$$

Енергія Гіббса — критерій напрямку процесу при P і $T = \text{const}$.

Інші характеристичні функції:

$$U = f(S, V) \quad H = f(S, P) \quad S = f(V, U)$$

Функції ***U*** і ***H*** також є термодинамічними потенціалами, бо їх зменшення при відповідних сталих дорівнює максимальній корисній роботі.

РІВНЯННЯ ГІББСА—ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Зв'язок ΔG або ΔF з тепловими ефектами ΔH і ΔU :

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$$

Рівняння Гіббса—Гельмгольца

Для розрахунків використовують у вигляді:

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

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

Критерії самодовільного перебігу процесу

Умови існування системи	критерії
$U, V = \text{const}$	$dS > 0$
$V, T = \text{const}$	$dF < 0$
$P, T = \text{const}$	$dG < 0$
$V, S = \text{const}$	$dU < 0$
$P, S = \text{const}$	$dH < 0$