**Лекция 1. Основные понятия**

[Основные понятия термодинамики 2](#_Toc435457324)

[Термодинамика во времени и лицах 4](#_Toc435457325)

Основные понятия термодинамики  
*Термодинамическое состояние. Термодинамическая характеристика. Взаимодействие. Связи и допустимые состояния. Природа термодинамического равновесия. Термодинамические состояния устойчивого равновесия. Метастабильные состояния. Закон устойчивого равновесия. Квазистатические (обратимые) процессы. Закон устойчивого равновесия и необратимые процессы.*

**Термодинамика** – раздел физики, изучающий общие свойства макроскопических систем, состоящих из большого числа частиц (атомов, молекул и т.п.), не касаясь микропроцессов. Это наука, изучающая взаимные переходы теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию.

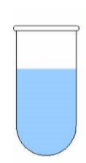
**Ограничения:**

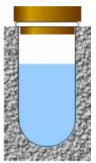
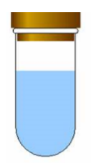
* В термодинамике не учитывается время ─ время достижения равновесия бесконечно.
* Термодинамика рассматривает системы, состоящие из очень большого числа частиц, например, в 1 литре газа находится около 1022молекул.
* Основная идея термодинамического подхода заключается в описании систем со многими степенями свободы несколькими измеряемыми параметрами, такими как, например, плотность, давление, объем, температура и т.д. Заданное таким образом термодинамическое состояние называется макроскопическим
* Нет уверенности в правильности расчета равновесного состояния, т.к. существуют метастабильные состояния. Например, алмаз – метастабильная фаза углерода, в природе существует при нормальных условиях, а термодинамически стабильная фаза – графит.
* Существует не более десятка термодинамических задач, имеющих физический смысл

**Химическая термодинамика** – наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся. Это раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических и физико- химических явлений: химических реакций, фазовых переходов и процессов в растворах.[[1]](#footnote-1)

|  |
| --- |
| Химическая термодинамика не дает чисто неэмпирического ответа на вопрос **"почему?"** или **"как?"**; она решает задачи по принципу "**если ..., то** ...". |

**Термодинамическая система** – материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способный обмениваться с другими телами энергией и (или) веществом. Любая термодинамическая система является моделью реального объекта, поэтому ее соответствие реальности зависит от тех приближений, которые выбраны в рамках используемой модели.

**Термодинамические системы** бывают:

• **открытые,** в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой;

• **закрытые**, в которых существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом;

• **изолированные**, в которых нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом.

Термодинамические свойства системы разделяют на **экстенсивные** (суммирующиеся) – например, общий объем, масса, и **интенсивные** (выравнивающиеся) – давление, температура, концентрация и т.п.

С**остояния термодинамических систем:**

* равновесное, когда все характеристики системы постоянны и в ней нет потоков вещества или энергии;
* равновесное устойчивое (стабильное) состояние, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает только бесконечно малое изменение состояния, а при устранении этого воздействия система возвращается в исходное состояние;
* равновесное метастабильное состояние, которое отличается от устойчивого тем, что некоторые конечные воздействия вызывают конечные изменения состояния, которые не исчезают при устранении этих воздействий;
* неравновесное (неустойчивое, лабильное) состояние, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы; • стационарное, когда независимые переменные постоянны во времени, но в системе имеются потоки.

**Термодинамике процессы** классифицируются так:

* По конечному результату — разомкнутые и *циклические,* в результате которых параметры приобретают исходные значения.
* По характеру взаимодействия с окружающей средой: *обратимые* и *необратимые*. Обратимые процессы не оставляют изменений в окружающей среде.
* По местонахождению причины: *самопроизвольные* (причина — в самой системе) и *вынужденные* (причина — в окружающей среде)
* По пути проведения процесса: *изотермический* (при постоянной температуре), *изобарный* (при постоянном давлении), *изохорический* (при постоянном объеме).

# Термодинамика во времени и лицах

**1597 г.** Галилео **Галилей** ввёл понятие температуры и сконструировал первый прибор, реагирующий на изменения температуры окружающей среды.

**1660 г**. англ. Роберт **Бойль** (1627-1691) открыл зависимость объема воздуха от давления, независимо в 1676 г. те же результаты получил фр. физик, игумен монастыря, один из основателей Парижской Академии Наук Эдм **Мариотт** (1620-1684).

**1760-1762 гг** шотл. Джозеф **Блэк** (1728-1799) ввел различие между количеством тепла и температурой, измерил теплоту плавления льда, ввел понятие "теплоемкость".

**1787 г**. фр. Жак Александр Цезар **Шарль** (1746-1823) установил зависимость давления газа от температуры при постоянном объеме.

**1798 г.** амер., англ. Бенджамин **Румфорд (Томпсон)** (1753-1814 получил экспериментальные данные против вещественной теории тепла (теплорода).

**1802 г**. фр. Жозеф Луи **Гей-Люссак** (1778-1850) установил связь давления и объема газа с температурой.

**1824 г.** фр. Никола Леонард Сади **Карно** (1796-1832) в сочинении "Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развить эту силу" доказал, что КПД тепловой машины определяется разностью температур нагревателя и холодильника. Ввел понятие кругового и обратимого процессов, идеального цикла тепловых машин.

**1834 г.** фр. Бенуа Поль Эмиль **Клапейрон** (1799-1864), популяризовал идеи Карно, изобразив их в виде диаграмм в координатах *P-V*.

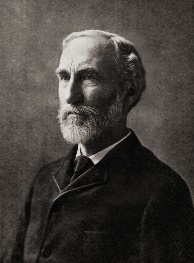
**1840 г.** рус. Герман Иванович **Гесс** (1802-1850) открыл основной закон термохимии (независимость delta*Q* от пути). Установил постоянство теплоты реакции нейтрализации.

**1840 г**. нем. врач Юлиус Роберт **Майер** (1814-1878), работая судовым врачом, обратил внимание, что венозная кровь в тропиках светлее, чем в Германии, и сделал вывод, что в тропиках для поддержания той же температуры тела нужно меньше кислорода. Следовательно, теплота и работа могут взаимно превращаться.

**1841-1843 г.** владелец пивоваренного завода англ. Джеймс Прескотт **Джоуль** (1818-1889) определил тепловые эквиваленты электрического тока и механической работы.

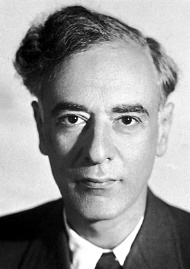
**1848 г.** У. **Томсон** ввел абсолютную шкалу температур.

**1867 г.** шведские ученые **Гульдберг** и **Вааге** сформулировали эмпирический закон, количественно выражающий зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ, а также соотношение между концентрациями веществ, участвующих в реакции при равновесии, - закон действующих масс.

**1876 г.** ам. ученый Джозая У. **Гиббс** сформулировал критерии равновесия и устойчивости: “Для равновесия любой изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния систем, происходящих без изменения ее энтропии, вариация энергии системы была равна нулю или положительна”.

**1880-1884 гг** голл. Якоб Хендрик **Вант-Гофф** (1852-1911) изучил зависимость скорости химической реакций от температуры.

**1889 г** швед Сванте Август **Аррениус** (1859-1927) ввел понятие энергии активации.

**1931 г**. англ. Ральф Говард **Фаулер** (1889-1944) сформулировал нулевой закон термодинамики.

**1931 Л. Онсагер** установил связь между кинетическими свойствами тела и его термодинамическими характеристиками

**1935-1937 гг.** Лев Д. **Ландау** развил общую теорию фазовых переходов, основанную на концепции спонтанного нарушения симметрии.

1. Основы физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие для вузов / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. — М.: Издательство «Экзамен», 2005. — 480 с. [↑](#footnote-ref-1)