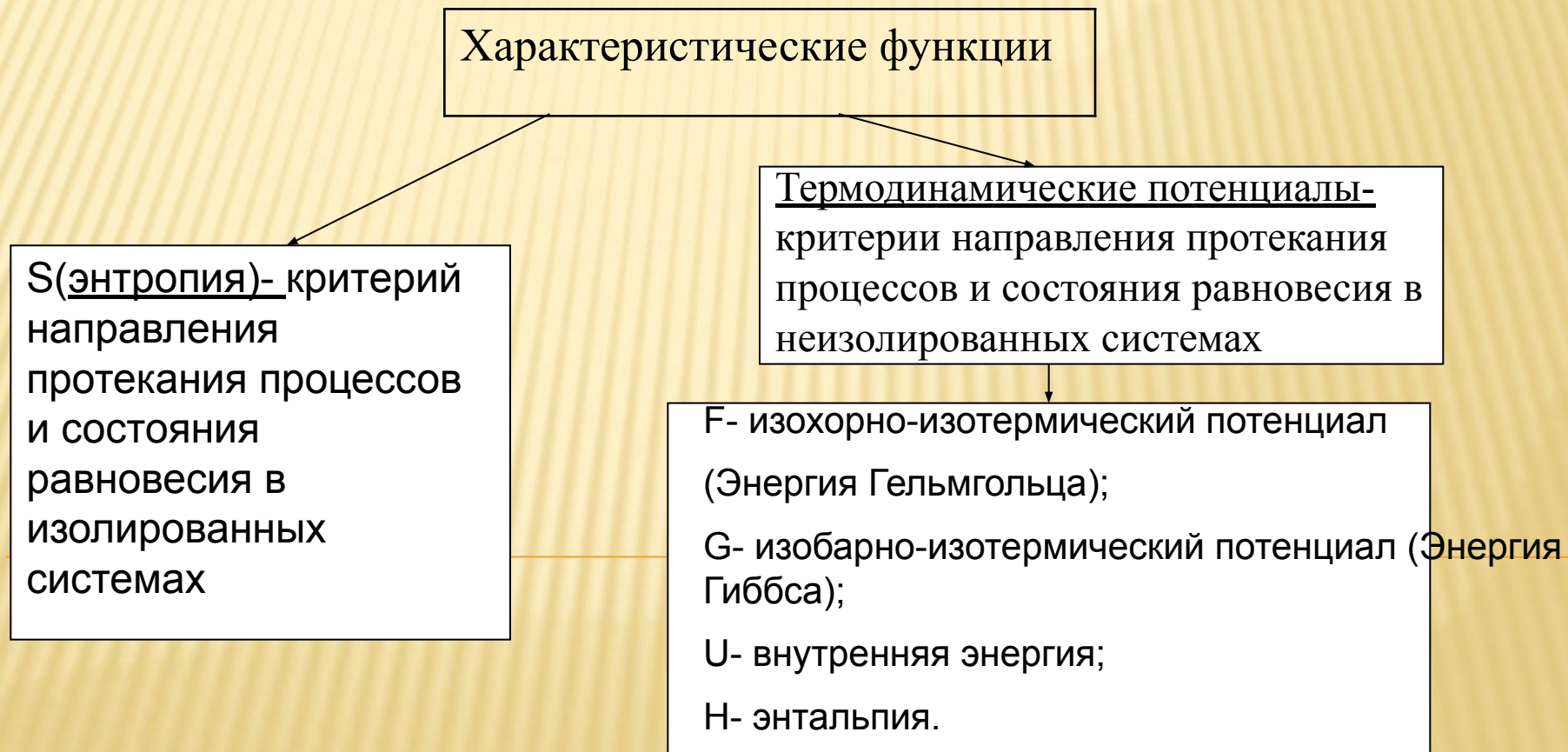


ПРОЦЕССЫ В НЕИЗОЛИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ (РЕАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ)

Характеристические функции - это функции, с помощью которых или их производных могут быть выражены термодинамические свойства систем.



СВОЙСТВА F И G

$$A_{\text{пол}} = A_{\text{полез}} + A_{\text{расш}}$$

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

$$\partial A_{\text{пол}} = \partial A_{\text{полез}} + p dV \quad \partial A_{\text{полез}} = \partial A_v$$

$$\partial A_{\text{пол}} = \partial A_v + p dV$$

$$TdS = dU + p dV \quad \text{-объед I и II з-н}$$

$$A_v = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) \quad \boxed{U - TS \equiv F} \quad (1)$$

$$A_v = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) \quad \boxed{U = F + TS} \quad (2)$$

$$A_v = F_1 - F_2 \quad A_{\text{max}} = \Delta A_v = -\Delta F \quad (3) \text{обр}$$

$$F \rightarrow A (\text{Своб. энергия})$$

$$TS \rightarrow Q (\text{Связ. энергия})$$

$$\boxed{A_v < -\Delta F} \quad (4) \text{необр}$$

$$\boxed{A_v \leq -\Delta F} \quad (5) \text{любой}$$

Вывод: Р-ция протекает за счет $\downarrow$ F

$$\underline{P = \text{const}; T = \text{const}}$$

$$\partial A_{\text{пол}} = \partial A_{\text{полез}} + p dV \quad \partial A_{\text{полез}} = \partial A_p$$

$$TdS = dU + \partial A_p + p dV$$

$$\partial A_p = TdS - dU - p dV$$

$$A_p = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - p(V_2 - V_1)$$

$$A_p = (U_1 + pV_1 - TS_1) - (U_2 + pV_2 - TS_2)$$

$$U + pV - TS \equiv G \quad (6) \quad H - TS \equiv G \quad (7')$$

$$\boxed{H = G + TS} \quad (8) \quad A_p = G_1 - G_2 \quad \boxed{A_p = -\Delta G} \quad (9) \text{обр}$$

$$\boxed{A_p < -\Delta G} \quad (10) \text{необр} \quad \text{red } G \rightarrow A (\text{своб. энергия})$$

$$\boxed{A_p \leq -\Delta G} \quad (11) \text{любой} \quad \text{red } TS \rightarrow Q (\text{связ. энергия})$$

$$\boxed{V \leq \Delta G} \quad \text{Вывод: Реакция протекает за счет } \downarrow G$$

Может ли процесс, если $\Delta G_{P,T} > 0$, если $(\Delta F)_{V,T} > 0$?

Может, но не самопроизвольно. Надо затратить энергию.

Пример: Реакция фотосинтеза (идет под воздействием солнечного света)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ (СВЯЗЬ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ С ИХ ЕСТЕСТВЕННЫМИ ПЕРЕМЕННЫМИ)

$$F=U-TS \quad (1)$$

–Изохорно-изотермический пот-л

$$dF=dU-TdS-SdT; \quad TdS=dU+pdV$$

$$dF=TdS-pdV-TdS-SdT; \quad dU=TdS-pdV$$

$$dF=-pdV-SdT \quad (2) \text{ Термодин. уравн. сост. } F$$

V, T -естественные переменные F

$$(dF)_{V,T}=0 \quad (3) \text{ обр. проц. } (dF)_{V,T}<0 \quad (4) \text{ необр}$$

$$(dF)_{V,T} \leq 0 \quad (5) \text{ любой проц}$$

При $V, T = \text{const}$ изохорный потенциал
уменьшается в необратимых процессах
и остается const в обратимых.

Условие равновесия

$$dF=0; \quad d^2 F > 0; \quad F=F_{\min}$$

$$G=U+pV-TS \quad (6) \quad G=H-TS \quad (7) \text{ потенциал}$$

– Изобарно-изотермический потенциал.

$$dG=dU+pdV+Vdp-TdS-SdT \quad TdS=dU+pdV$$

$$dG=TdS-pdV+pdV+Vdp-TdS-SdT \quad dU=TdS-pdV$$

$$dG=Vdp-SdT \quad (8) \text{ Термодин. ур-е сост для } G$$

P, T - естественные переменные для G

$$(dG)_{P,T}=0 \quad (9) \text{ для обр } (dG)_{P,T}<0 \quad (10) \text{ для необр}$$

$$(dG)_{P,T} \leq 0 \quad (11) \text{ для любых процессов}$$

При $P, T = \text{const}$ изобарный потенциал
уменьшается в необратимых проц. и остается
const в обратимых. Условие равновесия:

$$dG=0; \quad d^2 G > 0; \quad G=G_{\min}$$

В системах при $V, T = \text{const}$ могут самопроизвольно протекать процессы, которые
сопровождаются $\downarrow F$, а при $P, T = \text{const}$ при $\downarrow G$.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ U, H, S.

$$TdS = dU + pdV$$

$$dU = TdS - pdV \quad (1) -$$

термод. ур-е состояния

$U = f(S, V)$ S, V- естественные
переменные для U

$$(dU)_{S, V} \leq 0 \quad (2)$$

$$dH = dU + pdV - Vdp$$

$$dH = TdS - pdV + pdV - Vdp$$

$$dH = TdS - Vdp \quad (3) -$$

термод ур-е состояния

$$dH = f(S, P) \text{ S, P-}$$

естественные

переменные для H

$$(dH)_{S, P} \leq 0 \quad (4)$$

$$TdS = dU + pdV$$

$$dS = \frac{dU}{T} + p \frac{dV}{T} \quad (5) -$$

термод ур-е состояния

U, V-естественные
переменные для S

$$(dS)_{U, V} \geq 0 \quad (6)$$

ТАБЛИЦА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

характеристические функции	Естественные переменные	Условие самопроизвольности	Условие равновесия
1 $F=f(V,T)$	$V,T=\text{const}$	$(dF)_{V,T} < 0$	$dF=0; d^2 F > 0;$ $F=F_{\min}$
2 $G=f(P,T)$	$P,T=\text{const}$	$(dG)_{PT} < 0$	$dG=0; d^2 G > 0$ $;G=G_{\min}$
3 $U=f(S,V)$	$S,V=\text{const}$	$(dU)_{S,V} < 0$	$dU=0 \quad d^2 U > 0$ $U=U_{\min}$
4 $H=f(S,P)$	$S,P=\text{const}$	$(dH)_{S,P} < 0$	$dH=0 \quad d^2 H > 0$ $H=H_{\min}$
5 $S=f(U,V)$	$U,V=\text{const}$	$(dS)_{V,U} > 0$	$dS=0 \quad d^2 S < 0$ $S=S_{\max}$

ГРАФИКИ ПРОЦЕССОВ



$(V, T = \text{const}) F = F_{\min}$
 $(P, T = \text{const}) G = G_{\min}$

} Условие
 } равновесия



$(U, V = \text{const}) S = S_{\max}$



$(S, V = \text{const}) U = U_{\min}$
 $(S, P = \text{const}) H = H_{\min}$

} Условие
 } равновесия

Термодинамические уравнения состояния

$$dF = -pdV - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS - Vdp$$

V и T
 P и T } Наиболее удобные
естественные
переменные

F и G – имеют наибольшее значение

$$dS = \frac{dU}{T} + p \frac{dV}{T}$$

СООТНОШЕНИЯ МАКСВЕЛЛА (ДЛЯ G)

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

сумма частных производных (т.к. G- ф-я сост)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (2)$$

Используют для вывода других соотношений в термодинамике

$$G = f(P); G = f(c) \quad \text{Из (1)} \Rightarrow dG = VdP \quad (T = \text{const}) \quad V = \frac{RT}{P} \Rightarrow dG = RT \frac{dP}{P}$$

Интегрируем:

$$G = RT \ln P + \text{const} \quad \text{при 1 атм} \quad \text{const} = G_0$$

$$G = G_0 + RT \ln P \quad (3) \quad P = cRT \Rightarrow G = G_0 + RT \ln c + RT \ln RT$$

$$G = G_0' + RT \ln c \quad (4) \quad G = G_0 \quad \text{при } c = 1 \quad \text{const}$$

Из (2) $\Rightarrow$ ур-е Гиббса-Гельмгольца (связь термод. потенциалов с их темпер. производными)

$$G_1 = H_1 - TS_1 \quad (\text{исх сост}) \quad G_2 = H_2 - TS_2 \quad \text{с учетом (2)} \Rightarrow$$

(5)- Ур-е Гиббса-Гельмгольца

$$G_1 = H_1 + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$G_2 = H_2 + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad (5)$$

$$\Delta G = -Ap \quad \Delta H = -\bar{Q}p \quad \Rightarrow$$

$$Ap = \bar{Q}p + T \left(\frac{\partial Ap}{\partial T}\right)_P \quad (6)$$

Для гальванического эл-та $Ap = nFE \Rightarrow$

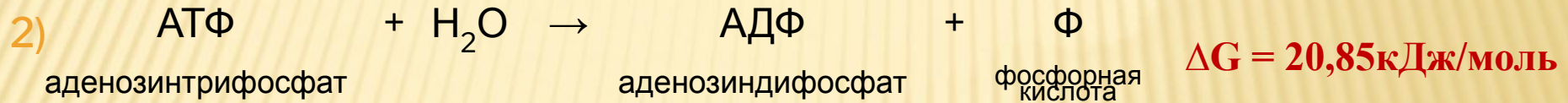
$$E = \frac{\bar{Q}p}{nF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad (7)$$

Реакции, имеющие $\Delta G_{P.T} > 0$, могут идти при сопряжении с реакциями, для которых $\Delta G_{P.T} < 0$. При этом, суммарная величина ΔG для всех стадий сопряженных реакций должна быть отрицательной ($\Delta G < 0$).

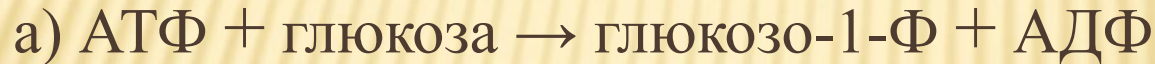
Синтез сахарозы



(идти прямо не может, т.к. $\Delta G > 0$, но в сопряжении с другой реакцией может)



Сопряжение состоит в образовании промежуточного соединения



Суммарная реакция:



В живых организмах энергия, освобождаемая при окислении глюкозы, не сразу используется в процессах жизнедеятельности, а запасается как бы впрок в различных соединениях, богатых энергией: АТФ, АДФ, креатин и аргинин фосфаты и, в дальнейшем, выделяется при гидролизе эфирных связей.