

Лекция 5

Термодинамические потенциалы

План лекции

1. Второе начало термодинамики, энтропия.
2. Неравенство Клаузиуса.
3. Фундаментальное уравнение Гиббса.
4. Преобразования Лежандра. Характеристические функции.
5. Соотношения Максвелла, их использование.
6. Уравнения Гиббса-Гельмгольца.
7. Термодинамические потенциалы.
8. Третье начало термодинамики.
9. Химический потенциал
10. Летучесть газов

Второе начало термодинамики. Энтродпия.

Существует **аддитивная** функция состояния системы S - энтродпия, обладающая следующими свойствами: **энтродпия изолированной системы всегда возрастает со временем, если система неравновесная, и остается постоянной, если система находится в равновесии.**

Важное замечание: Этими же свойствами обладает энтродпия теплоизолированной (адиабатической) системы!

Применяем постулаты ТД к функции энтродпии:

Калорическое
уравнение
состояния

$$S = S(T, V, a)$$

$$U = U(T, V, a)$$



$$U = U(S, V, a)$$

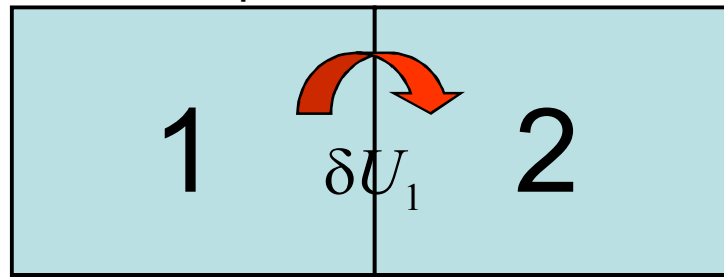
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, a} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, a} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_{S, V} da$$

Термодинамическая температура

- ❑ В **состоянии равновесия** энтропия изолированной системы имеет **максимальное** значение, возможное в условиях, существующих в системе (т.е. при выбранной **ТД модели системы**).
- ❑ Снятие ограничений (например, удаление всякого рода непроницаемых перегородок) приведет к дальнейшему росту энтропии.

Мы предположили возможность (виртуального) обмена энергией в виде теплоты между двумя частями, и смотрим, что будет с энтропией.

Изолированная система



$$S = S_1(U_1) + S_2(U_2)$$

$$U = U_1 + U_2 = \text{const}$$

$$\delta S = \frac{dS_1}{dU_1} \delta U_1 + \frac{dS_2}{dU_2} \delta U_2 = \left(\frac{dS_1}{dU_1} - \frac{dS_2}{dU_2} \right) \delta U_1 = 0 \Rightarrow \frac{dS_1}{dU_1} = \frac{dS_2}{dU_2}$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, a_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, a_2}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, a} = \frac{1}{T}$$

Обратная температура

Фундаментальное уравнение Гиббса

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,a} = \frac{1}{T} \longrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,a} = T \quad (1)$$

Доказывается аналогично (1)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,a} = -P \quad (2)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,a} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,a} dV \longrightarrow$$

$$dU = TdS - PdV$$

С учетом (1) и (2)

Дополнительный параметр a
(еще один вид работы)
опущен!

Напоминание: 1-ый закон ТД

$$dU = \delta Q - PdV + \delta A'$$

Неравенство Клаузиуса

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + PdV = \\ &= TdS + \underbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + P\right]}_{=0} dV = TdS\end{aligned}$$



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



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

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

Отнесение к температуре (деление) превращает функцию процесса (Q) в функцию состояния!

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} dT + S_0$$

Неравенство имеет место в следующих случаях:

1. В системе дополнительно происходят необратимые процессы, ведущие к росту энтропии (например, реакции).
2. Начальное и конечное состояния равновесные, но в ходе процесса система не находится в равновесии (например, быстрое сжатие газа, быстрое намагничивание).

Фундаментальное уравнение Гиббса в различных переменных. Преобразования Лежандра

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dF = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\begin{aligned}dU - d(TS) &= \\ &= TdS - (TdS + SdT) - PdV = \\ &= -SdT - PdV = d(U - TS) = dF\end{aligned}$$

$$U(S, V)$$

Энергия
Гельмгольца

$$H(S, P)$$

$$F(T, V)$$

Энергия
Гиббса

$$G(T, P)$$

**Характеристические
функции в своих
естественных
переменных**

$$H = U + PV$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

Уравнения Гиббса-Гельмгольца

ФУ $dF = -SdT - PdV$

Заменяем энтропию на ее выражение из **ФУ**



$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$



$$F = U - TS$$



$$U(T, V) = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Уравнения Г.-Г. связывают величины, получающиеся друг из друга **однократным** преобразованием Лежандра

ФУ $dG = -SdT + VdP$



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



$$G = H - TS$$



$$H(T, P) = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

Соотношения Максвелла

$$dF = -SdT - PdV$$



$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$



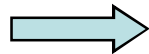
$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$



$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

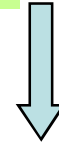
Используем равенство смешанных вторых производных, взятых в разном порядке

$$dG = -SdT + VdP$$



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

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



$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}$$

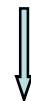


$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Как фундаментальное уравнение позволяет избавиться от использования калорического уравнения состояния

$$\delta Q = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{c_V} dT + \underbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]}_{l_V} dV$$

$$dU = TdS - PdV$$



$$\frac{dU}{dV} = T \frac{dS}{dV} - P$$

Налагаем нужное условие



$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Используем
соотношение
Максвелла



$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

Новые формулы для калорических коэффициентов

Из определения теплоемкости

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

и формулы

$$\delta Q = TdS$$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$l_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Применяем соотношение Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$l_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Аналогично:

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

$$l_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

Применяем соотношение Максвелла

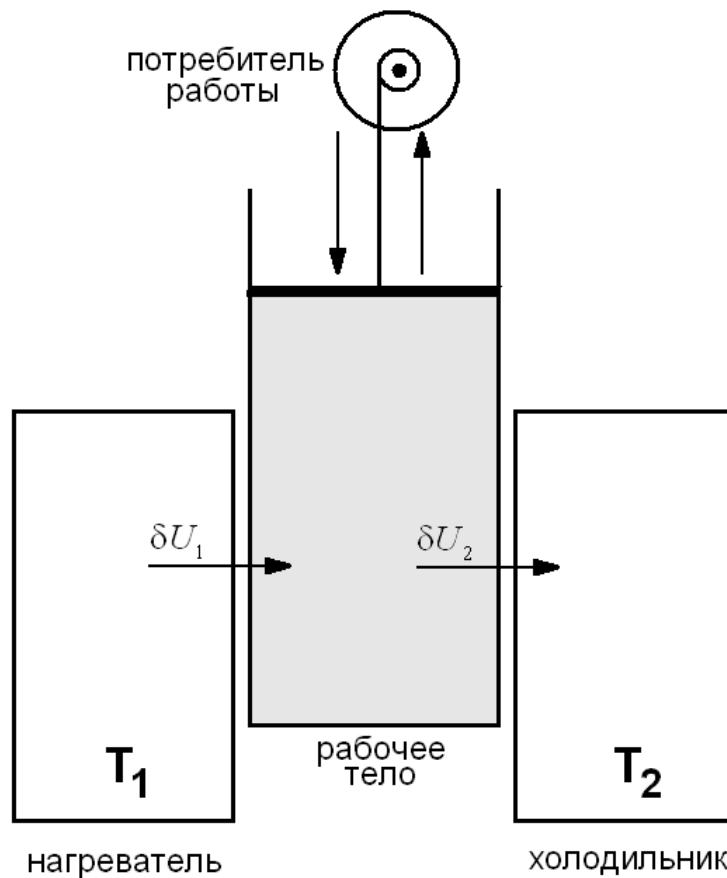
$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$l_P = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Цикл Карно

Процесс обратимый:

$$S = S_1 + S_2 = \text{const} \rightarrow dS_2 = -dS_1$$



$$\begin{aligned} \delta W_{\max} &= -dU_1 - dU_2 = \\ &= -T_1 dS_1 - T_2 dS_2 = \\ &= -(T_2 - T_1) dS_2 = \\ &= \frac{T_2 - T_1}{T_2} dU_2 \end{aligned}$$

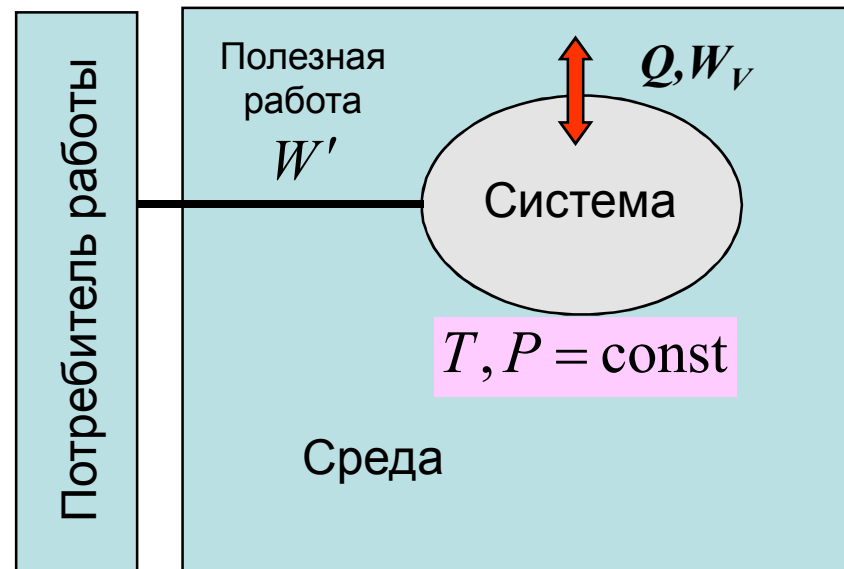
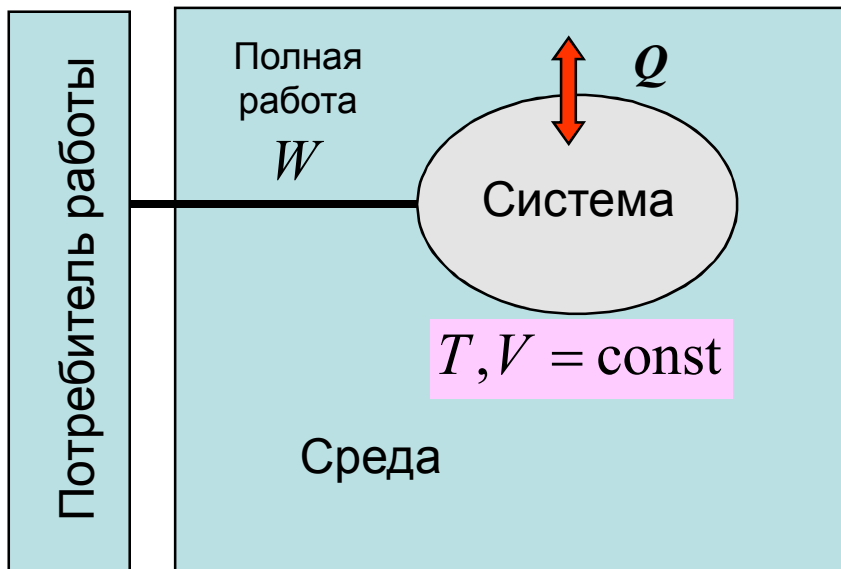
Результат:

$$\eta_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Определение:

$$\text{КПД} \equiv \eta = \frac{\text{Произведенная работа}}{\text{Затраченная энергия}}$$

Характеристические функции в роли термодинамических потенциалов



$$W_{\max} = -\Delta F$$

$$\Delta F \leq 0$$

Максимальная работа над потребителем совершается в **обратимом** процессе за счет исходной **неравновесности** системы!

$$W'_{\max} = -\Delta G$$

$$\Delta G \leq 0$$

- ❑ Необратимый (самопроизвольный) процесс при $T, V = \text{const}$ сопровождается **уменьшением** энергии Гельмгольца (F).
- ❑ Необратимый (самопроизвольный) процесс при $T, P = \text{const}$ сопровождается **уменьшением** энергии Гиббса (G).

Фундаментальное уравнение Гиббса в общем виде

Координаты и
силы являются
сопряженными
переменными

ТД координаты -
ЭКСТЕНСИВНЫЕ величины

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^R A_j da_j + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

ТД силы -
ИНТЕНСИВНЫЕ величины

Такое положение имеет место, когда в роли характеристической функции выступает **энергия**. В других случаях координаты и силы **могут меняться местами**, вплоть до полной замены (в уравнении **Гиббса – Дюгема**).

Третье начало термодинамики

Теорема Нернста: при абсолютном нуле температуры ($T = 0$) энтропия **любой** равновесной системы имеет одно и то же значение, и не зависит от внешних параметров a_i (обобщённых координат) или обобщённых сил A_i

При $T = 0$ энтропия одинакова для тел, отличающихся лишь количеством вещества

При $T = 0$
 $S = 0$
для любого тела
(постулат Планка)

Энтропия аддитивна
(согласно постулату)

Следствия:

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T} \rightarrow 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} l_V = \lim_{T \rightarrow 0} T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{l_V}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0$$

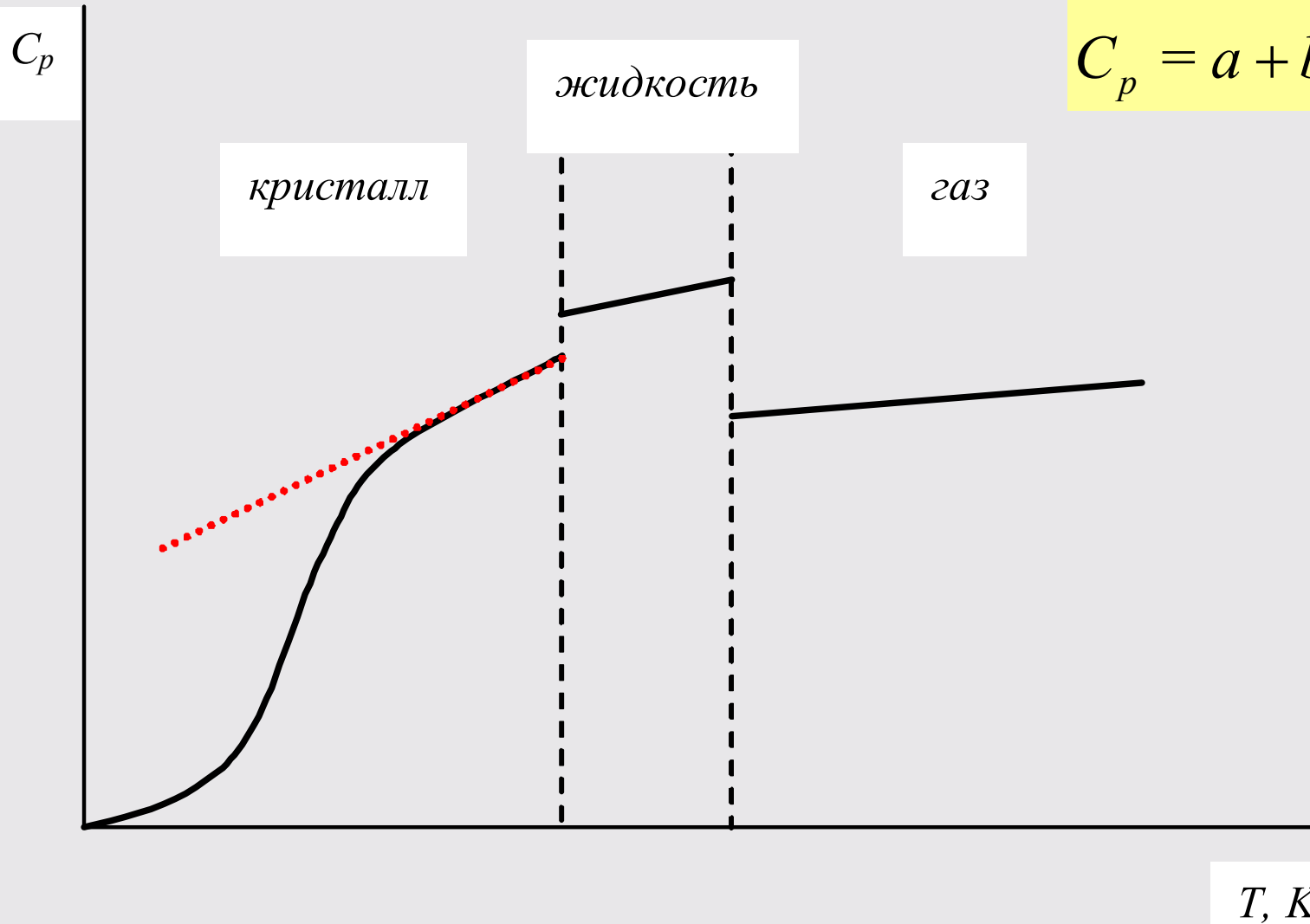
При низких температурах:

Обычно $S \sim T^n$

Тогда $C \sim T^n$

$$l_V \sim T^{n+1}$$

Зависимость теплоемкости от температуры



$$C_p = a + bT$$

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

T, K

Характерные теплоемкости

$$C_V = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}} + C_{\text{эл}}$$

Вклады в теплоемкость
от внутренних степеней
свободы

Не слишком
высокие
температуры

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R$$

Одноатомный газ

Умеренные
температуры

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R + C_{\text{кол.}}$$

Двухатомный газ

$$C_{V,m} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 3R$$

Твердое простое вещество
(закон Дюлонга и Пти)

$$C_{V,m} \xrightarrow{T \rightarrow 0} aT^3$$

Твердое вещество
(закон «кубов» Дебая)

Оценка энтропии газов - 1

1. Одноатомные:

$$\frac{S_{\text{пост}}}{k_{\text{B}}N} = \ln \frac{V}{N} \left(\frac{mk_{\text{B}}T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{5}{2} \Rightarrow \frac{S_{\text{пост,m}}}{R} = \frac{3}{2} \ln M_{\text{r}} + \frac{3}{2} \ln \frac{RT}{2\pi(\hbar N_{\text{A}})^2} + \ln \frac{RT}{N_{\text{A}}P} + \frac{5}{2}$$

Поступательный вклад

$$\frac{S^{\circ}_{\text{пост,m}}}{R} = \frac{3}{2} \ln M_{\text{r}} + 13.078$$

Уравнение Сакура – Тетроде

Учет статистического
веса основного
состояния атома или
молекулы:

$$R \ln g_0$$

2. Двухатомные:

$$\frac{S_{\text{вр}}}{k_{\text{B}}N} = \ln \frac{2Ik_{\text{B}}T}{\sigma\hbar^2} + 1 \Rightarrow \frac{S_{\text{вр,m}}}{R} = \ln \frac{I}{\sigma} + \ln \frac{2RT}{(\hbar N_{\text{A}})^2} + 1 \Rightarrow \frac{S^{\circ}_{\text{вр,m}}}{R} = \ln \frac{\mu_{\text{r}} r_0^2}{\sigma} + 3.508$$

Вращательный вклад

$$\frac{S_{\text{кол}}}{k_{\text{B}}N} = -\ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T} \right) \right] + \frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T} \left[\exp \left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T} \right) - 1 \right]^{-1}$$

Колебательный вклад

Оценка энтропии газов - 2

3. Многоатомные:

$$\frac{S_{\text{вр}}}{k_{\text{B}}N} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln(k_{\text{B}}T) + \ln \frac{(I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma \hbar^3}$$



$$\frac{S^{\circ}_{\text{вр,м}}}{R} = \ln \frac{(I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma} + 5.834$$

Вращательный вклад

Таблица 5.1. Стандартные энтропии некоторых веществ в газообразном состоянии при 298.15 К (Дж·моль⁻¹·К⁻¹).

Простые		Неорганические		Органические	
Br ₂	245.37	BCl ₃	290.08	CH ₄	186.27
Br	174.90	CO	197.55	C ₂ H ₄ этилен	219.45
Br ⁻	163.39	CO ₂	213.66	C ₆ H ₆ бензол	269.20
H ₂	130.52	HF	173.67	CH ₄ O метанол	239.76
H	114.60	H ₂ O	188.72	C ₃ H ₆ O ацетон	294.93
H ⁺	108.84	H ₂ O ₂	234.41	CHCl ₃ хлороформ	295.64
H ⁻	108.85	NO ₂	240.06	CF ₄ тетрафторметан	261.50
N ₂	191.50	N ₂ O ₄	304.35	CH ₂ N ₂ diazometan	242.80
O ₂	205.04	PCl ₅	364.47	C ₅ H ₅ N пиридин	282.80
O ₃	238.82	SO ₂ Cl ₂	311.29	C ₄ H ₄ S тиофен	278.86

Оценка энтропии твёрдых веществ

Вклад элементов
в энтропию
соединения

$$\frac{S_E}{R} = \frac{3}{2} \ln A_r - 0.469$$

Формула Латимера

Таблица 5.3. Стандартные энтропии некоторых веществ в конденсированном состоянии при 298.15 К (Дж·моль⁻¹·К⁻¹).

Простые		Неорганические		Органические	
Br ₂ (ж.)	152.21	AgBr(тв.)	107.11	C ₅ H ₁₀ (ж.) циклопентан	204.40
C(алмаз)	2.37	B ₂ O ₃ (тв.)	53.84	C ₆ H ₆ (ж.) бензол	173.26
C(графит)	5.74	BaCO ₃ (кр.)	112.13	C ₁₀ H ₈ (тв.) нафталин	166.90
Cr(тв.)	23.64	H ₂ O(ж.)	69.95	C ₂ H ₆ O(ж.) этанол	281.38
Hg(ж.)	75.90	H ₂ O ₂ (ж.)	109.60	C ₆ H ₆ O(тв.) фенол	144.01
I ₂ (тв.)	116.14	KOH(тв.)	79.28	CHCl ₃ (ж.) хлороформ	202.92
K(тв.)	64.18	NaCl(тв.)	72.13	CH ₄ N ₂ O(тв.) карбамид	104.60
P(белый)	41.09	PCl ₃ (ж.)	218.49	C ₅ H ₅ N(ж.) пиридин	177.90
P(красный)	22.80	SO ₂ Cl ₂ (ж.)	216.31	C ₆ H ₇ N(ж.) аналин	191.29
S(монокл.)	32.55	SiO ₂ (кварц-α)	41.84	C ₄ H ₄ S(ж.) тиюфен	181.17
S(ромбич.)	31.92	SiO ₂ (стекл.)	46.86	C ₆ H ₆ S(ж.) тиюфенол	222.80

Энтропия идеального одноатомного газа

$$TdS = C_V dT + PdV \rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{P}{T} dV =$$
$$C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = C_V d \ln T + nR d \ln dV$$

$$TdS = C_P dT - VdP \rightarrow dS = \frac{C_P}{T} dT - \frac{V}{T} dP =$$
$$C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} = C_P d \ln T - nR d \ln P$$

$$S(T, V) = S_0 + C_V \ln T + nR \ln V$$

$$S(T, P) = S_0 + C_P \ln T - nR \ln P$$

Напоминания:

$$\delta Q = C_V dT + l_V dV$$

$$l_V = P$$

$$\delta Q = C_P dT + l_P dP$$

$$l_P = -V$$

$$\delta Q = TdS$$

$$PV = nRT$$

Количество вещества как внешняя ТД переменная. Химический потенциал.

Химический потенциал компонента - **интенсивная** величина, показывающая, как изменяется энергия или другая **экстенсивная** величина при введении в систему **малого** дополнительного количества этого компонента

Эти преобразования
не затрагивают
переменной n

$$dU(S, V, a, n) = TdS - PdV + Ad a + \mu dn$$

n - число молей вещества

$$dH(S, P, a, n) = TdS + VdP + Ad a + \mu dn$$

$$dF(T, V, a, n) = -SdT - PdV + Ad a + \mu dn$$

$$dG(T, P, a, n) = -SdT + VdP + Ad a + \mu dn$$

$$dS(U, V, a, n) = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{A}{T} da - \frac{\mu}{T} dn$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V, a}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S, P, a}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T, V, a}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P, a}$$

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U, V, a}$$

Большой ТД потенциал - новая характеристическая функция

Исходя из **ФУ** для энергии Гельмгольца, производим преобразование Лежандра, затрагивающее переменную n :

$$dF = -SdT - PdV + \mu dn$$

$$dF - d(\mu n) = -SdT - PdV + \mu dn - d(\mu n)$$

$$d(F - \mu n) = -SdT - PdV - nd\mu \longrightarrow d\Omega = -SdT - PdV - nd\mu$$

$$\Omega = F - \mu n \longrightarrow \Omega = F - G = -PV$$

Большой потенциал

Так как

$$\vec{\mu}\vec{n} = G$$

Естественными переменными для Ω являются T, V, μ

$$n = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}$$

Связь химического потенциала с энергией Гиббса

Естественными переменными энергии Гиббса являются **ИНТЕНСИВНЫЕ** величины (T, P), поэтому:

$$G(T, P, n) = n \cdot G_m(T, P)$$

Но

$$\mu(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P}$$

$$\mu(T, P) = G_m(T, P)$$

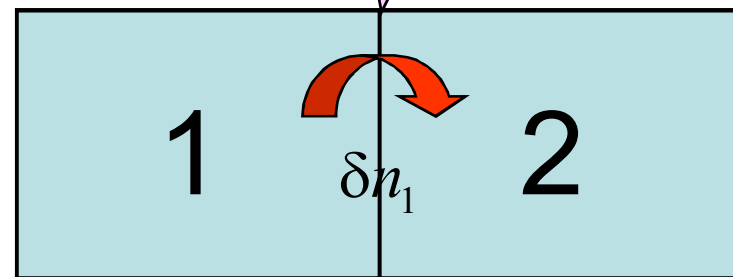
$$d\mu = -S_m dT + V_m dP$$

$$\Omega = -PV$$

В **однокомпонентной** системе химический потенциал **не зависит** от количества вещества

При наличии **диффузионного контакта** химический потенциал компонента **одинаков** вдоль **всей системы**, независимо от наличия фаз (доказывается аналогично равенству температуры)

Мембрана, проницаемая для вещества



Зависимость химического потенциала идеального газа от давления

Исходим из формулы

$$\mu(T, P) = G_m(T, P)$$

и

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP$$

При $T = \text{const}$

$$d\mu = V_m dP = \frac{RT}{P} dP$$

Из уравнения
состояния

$$\mu(T, P) = f(T) + RT \ln P$$

$$\mu_{\text{ид.}}(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln P$$

При каждом значении температуры изменение μ с давлением отсчитывается от состояния, в котором давление выбирается **стандартным**: $P^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$

$$\mu_{\text{ид.}}(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

Химический потенциал реального газа. Летучесть.

Введение летучести $f(T, P)$ преследует цель, чтобы формула для μ сохраняла вид, присущий идеальному газу.

$$\mu_{\text{реал.}}(T, P) = \mu^{\circ}(T) + RT \ln \frac{f}{f^{\circ}}$$

Стандартное состояние остается прежним!

По определению: летучестью газа называется **давление** f , которое он имел бы при заданных значениях температуры и химического потенциала, будучи столь разреженным, чтобы его можно было считать идеальным.

$$\lim_{P \rightarrow 0} f = P$$

Единственное требование, предъявляемое к летучести

$$f(T, P) = \gamma(T, P) \cdot P$$

↑
Коэффициент летучести

$$\lim_{P \rightarrow 0} \gamma = 1$$

Экспериментальное определение летучести

Вычисляем изменение μ при изменении давления от P_1 до P_2 для идеального и реального газа

$$\mu_{\text{ид.}}(P_2) - \mu_{\text{ид.}}(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} V_{\text{м,ид.}} dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1)$$

$$\mu_{\text{реал.}}(P_2) - \mu_{\text{реал.}}(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} V_{\text{м,реал.}} dP = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (2)$$

Вычитаем (1) из (2) ↓

$$RT \ln \frac{f_2/P_2}{f_1/P_1} = \int_{P_1}^{P_2} (V_{\text{м,реал.}} - V_{\text{м,ид.}}) dP$$

$$RT \ln \frac{f_2/P_2}{f_1/P_1} = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{RT}{P} Z_m - \frac{RT}{P} \right) dP$$

$$\begin{matrix} P_1 \rightarrow 0 \\ P_2 \equiv P \end{matrix}$$

$$\lim_{P_1 \rightarrow 0} f_1 = P_1$$

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^P \frac{Z_m(T, P) - 1}{P} dP$$

Окончательно ↓

$$f(T, P) = P \cdot \exp \left[\int_0^P \frac{Z_m(T, P) - 1}{P} dP \right]$$

Устремляем к нулю нижний предел давления, а верхний предел считаем тем давлением, при котором мы хотим знать летучесть

Определение фактора сжимаемости



$$Z_m = \frac{PV_m}{RT}$$

$$PV_m = RT \left[1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right]$$

Фактор сжимаемости

Уравнение состояния с вириальными коэффициентами для реального газа

В эксперименте измеряется Z_m !

Резюме

- Направление ТД процессов определяется увеличением энтропии всей изолированной системы, в которую включена рассматриваемая система.
- Если в ходе процесса энтропия всей изолированной системы не изменяется, то процесс обратим.
- Объединение 1-ого и 2-ого начала ТД позволяет не изучать калорическое уравнение состояния.
- Третье начало ТД позволяет оперировать абсолютными величинами энтропии.