

Лекция № 6



Второй закон термодинамики: энтропия как функция состояния системы. Изменение энтропии в процессах.

Третий закон термодинамики: формулировки.

Вывод и применение термодинамических функций.

Определение направления химического процесса и условий его равновесия. Термодинамический потенциал.

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы.

Процессы, происходящие спонтанно без внешних воздействий, называются **самопроизвольными**. Их иногда называют положительными, так как при их протекании можно получить работу. **Несамостоятельными** (отрицательными) называются процессы, для осуществления которых необходимо подвести энергию извне.

Признаки самопроизвольных процессов

1. В этих процессах часть энергии переходит в теплоту. Обратного самопроизвольного процесса превращения теплоты в механическую, электрическую, световую или другие виды энергии никогда не наблюдается.
2. Их можно использовать для получения работы. По мере протекания самопроизвольного процесса система теряет способность производить работу.
3. В самопроизвольном процессе конечное состояние более вероятно, чем исходное.
4. Самопроизвольные процессы термодинамически необратимы.

Процессы



Самопроизвольные

1. Проходят без затраты работы.
2. С их помощью можно получить работу.

Несамостоятельные

1. Проходят только с затратой работы.
2. С их помощью нельзя получить работу.

Примеры:

Теплота передается от горячего тела к холодному, но не наоборот

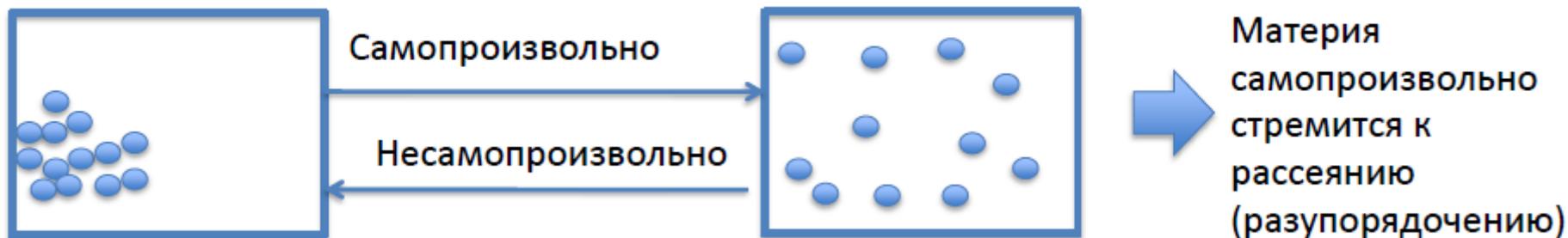
Вода самопроизвольно не разлагается на водород и кислород

Газ занимает весь предоставленный объем

В нашем мире в целом протекают необратимые процессы:

«В одну и ту же реку нельзя ступить дважды...»

А все законы физики обратимы во времени!



Диссипация — это максимально равномерное распределение энергии или вещества, при котором выравниваются интенсивные параметры системы

При самопроизвольном процессе энергия рассеивается, из более упорядоченной формы переходит в беспорядочное, хаотическое движение молекул. Обратный процесс превращения хаотического движения молекул в упорядоченное маловероятен; чтобы он произошел, необходимо затратить работу.

Направлением процесса управляет необратимое рассеивание энергии. Второй закон термодинамики дает количественную характеристику самопроизвольности (необратимости) процесса через функцию состояния — **энтропию**.

Энтропия

Энтропия (от греческого entropia – поворот, превращение) – понятие, впервые введенное в термодинамике для определения **меры необратимости рассеивания энергии.**

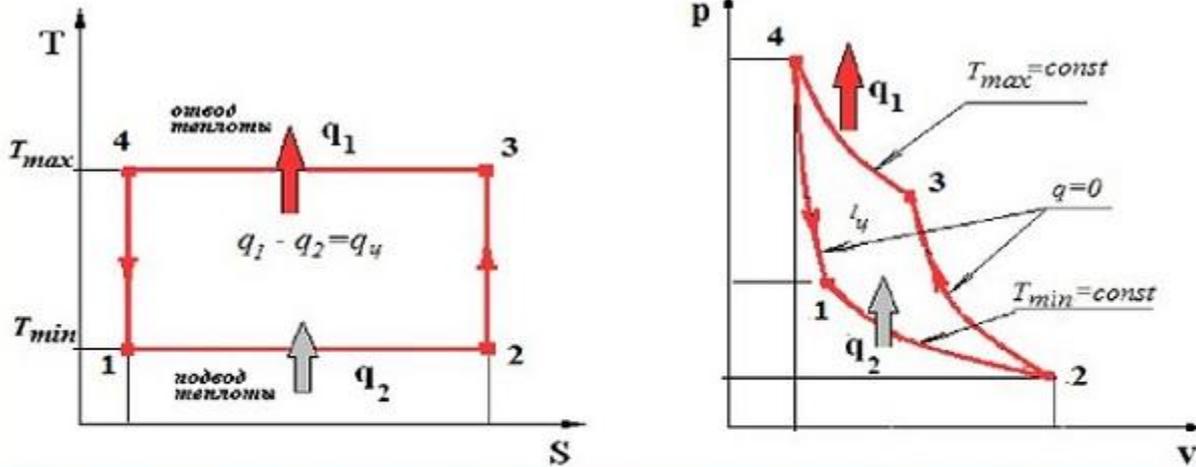
В статистической физике энтропия – **мера вероятности** осуществления какого-либо макроскопического состояния.

В теории информации энтропия – **мера неопределенности** какого-либо опыта (испытания), который может иметь разные исходы.

Различные трактовки энтропии имеют глубокую внутреннюю связь

Цикл Карно

• Карно утверждал, что «повсюду, где есть разность температур, может возникать движущая сила. Она может зависеть только от температуры тела, между которыми происходит перенос теплоты».



- 1-2 – расширение, подвод теплоты от холодного источника
- 2-3 – адиабатическое сжатие
- 3-4 – изотермическое сжатие с отводом теплоты горячему источнику;
- 4-1 – адиабатическое расширение, снижение температуры

Теорема Карно

Ни один тепловой двигатель, работающий при двух заданных температурах, не может быть эффективнее идеального двигателя



Никола Леонар Сад
КАРНО
Nicolas Léonard Sadi
Carnot, 1796–1832

теорема Корно-Клаузиуса

Коэффициент полезного действия (η) такой тепловой машины, работающей по обратимому циклу (циклу Карно), не зависит от природы рабочего тела, совершающего этот цикл, а определяется только температурами нагревателя T_1 и холодильника T_2

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

где Q_1 – количество теплоты, сообщенное рабочему телу при температуре T_1 от нагревателя; Q_2 – количество теплоты, отданное рабочим телом при температуре T_2 холодильнику.

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

Отношение Q/T называют приведенной теплотой процесса.

Так как энтропия является функцией состояния, то ее изменение ΔS не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы:

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} = \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} \frac{\delta Q}{T}.$$

Так как энтропия является экстенсивным свойством системы, то, если массу системы увеличить в n раз при данной температуре, элементарное количество теплоты, подводимое к системе, увеличится в n раз.

Таким образом, энтропия вещества зависит от его природы и массы, а также от температуры. В литературе приводятся молярные значения энтропии, выражаемые в Дж/(моль·К).

Второй закон термодинамики

Это возможно? – Нет.

Совсем невозможно? – Ну, вряд ли когда-нибудь.

Диалог о втором законе

Существует экстенсивная функция состояния термодинамической системы – энтропия (S).

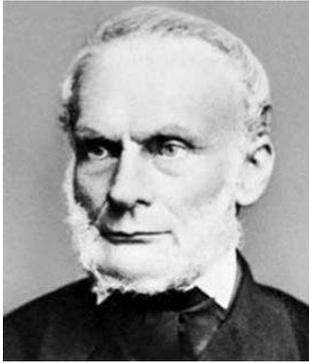
В адиабатически изолированной системе при обратимых процессах эта функция остается неизменной, а при необратимых – увеличивается:

$$dS_{U,V,N} \geq 0$$

При равновесии энтропия максимальна:

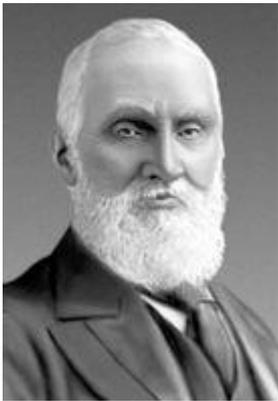
$$dS_{U,V,N} = 0, d^2S < 0$$

Второй закон термодинамики



КЛАУЗИУС (Clausius),
Рудольф Юлиус Иммануил
2 января 1822 г. – 24 августа
1888 г.

Клаузиус (1850 г.) : невозможен процесс, при котором теплота переходила бы самопроизвольно от более холодных к телам более горячим.



ТОМСОН (Thomson)
лорд КЕЛЬВИН, Уильям
26 июня 1824 г. – 17
декабря 1907 г.

У. Томсон (Кельвин) (1851 г.) : невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводилась бы к совершению механической работы и соответствующему охлаждению резервуара

Второй закон термодинамики



В.Оствальд: Вечный двигатель второго рода невозможен.

Вечным двигателем второго рода называют устройство, которое без компенсации полностью превращало бы периодически теплоту какого-либо тела. Под компенсацией понимают изменение состояния рабочего тела или отдачу части теплоты рабочим телом другим телам и изменение термодинамического состояния этих тел при круговом процессе превращения теплоты в работу.

Вильгельм Фридрих Оствальд ([нем.](#) *Wilhelm Friedrich Ostwald*, [латыш.](#) *Vilhelms Ostvalds*; 21 августа [\[2 сентября\] 1853](#), [Рига](#), [Лифляндская губерния](#), [Российская империя](#) — 4 апреля [1932](#), [Лейпциг](#),



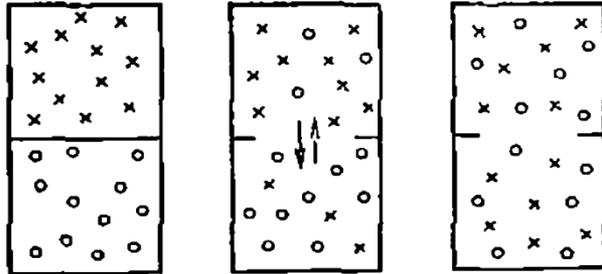
Л.Больцман : Самопроизвольно могут протекать только те процессы, в которых система переходит из менее вероятного состояния в более вероятное состояние (1896)

Людвиг Бóльцман ([нем.](#) *Ludwig Eduard Boltzmann*; [20 февраля 1844](#), [Вена](#), [Австрийская империя](#) — [5 сентября 1906](#), [Дуино](#), [Австро-Венгрия](#))

Количественную связь между энтропией S и термодинамической вероятностью W нахождения системы в данном состоянии выражают с помощью уравнения Больцмана

$$S = k \ln W$$

$$W = n! / (n_1! n_2!)$$

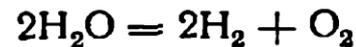


где n — общее число молекул одного вида; n_1, n_2 — число молекул одного вида в отдельных объемах системы.

где k — постоянная Больцмана'

энтропия является мерой неупорядоченности системы и самопроизвольно идущие при определенных условиях процессы, связанные с уменьшением порядка в распределении частиц, характеризуются увеличением энтропии.

К таким процессам относятся, например, плавление, сублимация, растворение кристаллов. Разложение воды (паров) при высокой температуре приводит к образованию из двух молекул трех:



Второй закон термодинамики. Энтропия

Второй закон термодинамики — это учение о вероятности и направлении самопроизвольно протекающих процессов, в частности, учение о процессах, имеющих быть место в природе.

Второй закон термодинамики определяет направление, в котором протекают процессы, устанавливает условия преобразования тепловой энергии в механическую, а также определяет максимальное значение работы, которое может быть произведена тепловым двигателем.

Второй закон термодинамики вводит функцию состояния системы, которая количественно характеризует процесс рассеивания энергии. В этом смысле приведенные формулировки второго закона термодинамики равноценны, ибо из них следует существование **функции состояния системы – энтропии.**

Второй закон термодинамики. Энтродпия

Из первого закона термодинамики следует, что

$$\Delta Q = dU + \Delta A.$$

Разделив последнее выражение на T , получим для равновесных процессов выражение

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta A}{T} = dS, \quad dU = TdS - \delta A$$

$\frac{\delta Q}{T}$ — элементарная приведенная теплота, энтропия.

Второй закон термодинамики. Энтродия

Р. Клаузиус (1850): «Процессы в изолированной системе могут протекать только в таком направлении, чтобы энтропия системы возрастала».

$$dS \geq 0 \quad (\text{неравенство Клаузиуса}).$$

Второй закон термодинамики :

«Существует **аддитивная** функция состояния системы S – энтропия, которая следующим образом связана с теплотой, поступающей в систему, и температурой системы

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{для обратимых процессов};$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad \text{для необратимых процессов}.$$

При обратимых адиабатических процессах, где $Q = 0$, S – энтропия остается постоянной.

Процессы, в которых энтропия остается постоянной, называются **изоэнтропийными**.

Значение второго закона термодинамики

- Указывает направления протекания процессов, фактически выделяя возможные среди них;
- Определяет состояние равновесия при данных условиях, определяя количество полученной энергии;
- Устанавливает предел возможного самопроизвольного протекания процессов;
- Позволяет найти максимум энергии, которая может быть использована;
- Устанавливает наиболее эффективные способы использования теплоты, определяя максимальный КПД;
- С помощью него можно выстроить температуру шкал, которая не будет зависеть от выбора устройства для измерения температуры.

Физический смысл производных энтропии

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} = \frac{1}{T} \quad - \quad \text{абсолютная температура}$$

дставляем в определение Клаузиуса выражение для первого закона

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обп}}}{T} = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{1}{T}\sum_i \mu_i dn_i$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} = \frac{p}{T}, \quad p^{(1)} = p^{(2)} \quad - \quad \text{механическое равновесие}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U,V,n} = -\frac{\mu_i}{T}, \quad \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \quad - \quad \text{химическое равновесие}$$

Энтропия как внутренняя переменная

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

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_{i \neq j}} dn_i$$

При равновесии между различными частями изолированной системы:

$$\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, n^{(1)}} = \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, n^{(2)}} \quad - \text{тепловое равновесие}$$

$$\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, n^{(1)}} = \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, n^{(2)}} \quad - \text{механическое равновесие}$$

$$\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial n^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, V^{(1)}} = \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial n^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, V^{(2)}} \quad - \text{химическое равновесие}$$

Абсолютная температура.

Температурные шкалы

Согласно нулевому закону термодинамики, существует интенсивная функция состояния равновесной системы – **температура** (*от латинского $temperatura$ – надлежащее смешение, правильное соотношение частей, нормальное состояние*)

Температуру нельзя измерить непосредственно. Ее определяют по численным значениям других параметров, зависящих от температуры, что и положено в основу построения эмпирических температурных шкал. Свойства, пригодные для определения температуры, называют термометрическими (объем, давление, электрическое сопротивление, скорость звука, ЭДС, интенсивность излучения и др.). В качестве **реперных точек** (эталон постоянной температуры) при построении температурных шкал используют температуры тройных точек и фазовых превращений чистых веществ

Эмпирическая температурная шкала

Эмпирическая температурная шкала – это принятие определенных правил приписания численных значений температуры вещества в определенном состоянии. При этом пользуются тремя допущениями:

- 1). Размер градуса задается выбором численного значения величины Δt между двумя реперными точками $t_1 - t_2$.
- 2). Положение температурного нуля в эмпирических шкалах является произвольным.
- 3). Принимается, что термометрическая функция линейна в данном интервале температур.

Эмпирическая температурная шкала

шкала	Единицы измерения	t плавления льда	t кипения воды
<i>Цельсия (1701-1744)</i>	<i>°C</i>	<i>0 °C</i>	<i>100 °C</i>
<i>Реомюра (1683-1757)</i>	<i>°R</i>	<i>0 °R</i>	<i>80 °R</i>
<i>Фаренгейта (1686-1736)</i>	<i>°F</i>	<i>32 °F</i>	<i>212 °F</i>

Соотношения для пересчета температуры из одной шкалы в другую:

$$t (^{\circ}C) = 1,25 t (^{\circ}R) = 5/9 [t (^{\circ}F) - 32]$$

Международная практическая шкала (МПТШ)

1954	Реперная точка с закрепленным постоянным значением температуры. В качестве такой точки использована температура тройной точки воды (равновесие лед – вода – пар при равновесном давлении водяного пара 611 Па)
1968	Температура тройной точки воды $T_{тр.в.} = 273,1600 \text{ K}$ (точно). В качестве эталонных (реперных) температурных точек рекомендовано использовать 12 реперных точек, охватывающих интервал от тройной точки водорода до температуры плавления золота. Кроме того, используются вторичные реперные точки вплоть до температуры плавления вольфрама.
1990	Основной температурой является термодинамическая температура (T), ее единицей служит Кельвин (символ К), базируется на 17 постоянных (реперных) точках $t_{90}, ^\circ\text{C} = T_{90}, \text{K} - 273.15.$

Международная температурная шкала 1990 года (МТШ-90). Положение о ней было принято Международным комитетом по мерам и весам в 1989 г. в соответствии с решением XVIII Генеральной конференции по мерам и весам (1987 г.).

Принципиальный недостаток эмпирических температурных шкал – их зависимость от термометрического свойства.

термодинамическая температурная шкала

Основана на втором законе термодинамики. Томсон (Кельвин) показал, что с точностью до масштабного множителя абсолютную температуру можно определить, не прибегая к свойствам идеального газа.

Если ΔT цикла Карно, проведенного между температурами **кипящей воды** (при стандартном давлении) и **тающего льда**, принять за 100, то абсолютная температура **нагревателя** окажется равной 373,15 К, и термодинамическая шкала температур (абсолютная шкала температур) совпадет со шкалой газового термометра. Таким образом, шкала газового термометра играет роль абсолютной шкалы температур

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad T_1 = \frac{T_1 - T_2}{\eta}, \quad T_1 = \frac{Q_1}{W} \Delta T,$$

где $\Delta T = T_1 - T_2$, Q_1 и W – величины, определяемые на опыте и не зависящие от свойств рабочего тела.

термодинамическая температурная шкала

преимущество термодинамической (абсолютной) температурной шкалы состоит в том, что определенные температуры входят в уравнения термодинамики, служащие основой всех теплофизических расчетов. Так, для обратимого процесса простой системы

$$dU = \delta Q - PdV, \text{ а } \delta Q = TdS,$$

$$dU = TdS - PdV$$

Последнее уравнение выражает объединенный первый и второй законы термодинамики и называется фундаментальным уравнением термодинамики.

термодинамическая температура

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

Вычисление изменения энтропии в различных процессах

Второй закон термодинамики, записанный для равновесных процессов

$$dS = \delta Q/T,$$

позволяет вычислить не абсолютное значение энтропии, а разность энтропий в двух состояниях системы

Изотермический процесс ($T=\text{const}$)

При постоянной температуре протекают процессы фазовых превращений первого рода – плавление, испарение, возгонка, конденсация, превращение кристаллических модификаций. При равновесном протекании этих процессов при постоянном давлении $\delta Q_p = dH$, поэтому второй закон термодинамики можно записать в виде

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_p}{T} = \int_1^2 \frac{dH}{T}, \quad S_2 - S_1 = \Delta_{\text{tr}} S = \frac{\Delta_{\text{tr}} H}{T},$$

где $\Delta_{\text{tr}} S$, $\Delta_{\text{tr}} H$ – изменения энтропии и энтальпии при фазовом переходе, T – температура фазового перехода.

Вычисление изменения энтропии в различных процессах

Изотермический процесс

изменение энтропии при плавлении

$$\Delta_m S = S(l) - S(s) = \frac{\Delta_m H}{T_m},$$

$\Delta_m H$ – изменение энтальпии при переходе вещества из твердого состояния (обозначается строчным индексом (s)) в жидкое состояние (обозначается строчным индексом (l)), а T_m – температура плавления (плавление обозначают подстрочным индексом **m**).

Изменение энтропии при испарении

$$\Delta_v S = S(v) - S(l) = \frac{\Delta_v H}{T_v}$$

(подстрочный индекс v означает испарение, пар)

Вычисление изменения энтропии в различных процессах

Изотермический процесс

эмпирическое правило Трутона (1884)

мольное увеличение энтропии в процессе парообразования при нормальной температуре кипения примерно одинаково для различных жидкостей и равно 85-89 Дж/моль К.

Правило Трутона приближенно выполняется для неассоциированных (неполярных) жидкостей.

Правило Гильдебранта (1915)

энтропии испарения жидкостей равны между собой при температурах, для которых мольные объемы пара одинаковы. Причем $\Delta_v S = 85-89$ Дж/моль К, если объем пара равен 49,5 л/моль.

Вычисление изменения энтропии в различных процессах

Вычисление изменения энтропии при нагревании

нагревание происходит при **постоянном давлении**

$$\delta Q_P = dH = nC_P dT \quad \Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$$

где n – число молей вещества
 C_p - теплоемкость

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Для небольшого интервала изменения температуры можно считать теплоемкость постоянной величиной

Если нагревание ведется при **постоянном объеме**

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$$

Если в указанном интервале температур в веществе происходят фазовые превращения, то при вычислении ΔS необходимо учитывать изменения энтропии ($\Delta_{tr}S$) в изотермических условиях.

Задача

Определить изменение энтропии при плавлении 1 моля льда, если дано $T = 273,2 \text{ К}$ и $\Delta H_{пл} = 6008 \text{ Дж/моль}$.

Если две фазы, например вода и лед, вода и пар, находятся в равновесии при некоторых значениях температуры и давления, то при изотермическом превращении определенного количества одной фазы в другую изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_p = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T}, \quad \text{поскольку при } T, p = \text{const}: Q_p = \Delta H.$$

$$\Delta S_{пл} = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} = \frac{6008}{273,2} = 22,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Задача

Определить изменение энтропии при нагреве 1 моля Al от 25 до 600°C, если для него в этом интервале температур атомная теплоемкость следующим образом зависит от температуры :

$$C_p = 20,945 + 0,010728 T \text{ (Дж/моль·К)}$$

Решение.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \int_{298}^{873} \frac{20,945}{T} dT + \int_{298}^{873} 0,010728 dT ,$$

или

$$\Delta S = 20,945 \ln \frac{873}{298} + 0,010728(873 - 298) = 28,685 \text{ Дж/моль·К.}$$

Вычисление изменения энтропии в различных процессах

Изотермический процесс

фундаментальное уравнение Гиббса для равновесных процессов

$$TdS = dU + PdV . \quad dS = \frac{nC_V dT}{T} + \frac{nRT}{VT} dV = \frac{nC_V dT}{T} + \frac{nR}{V} dV$$

После интегрирования при условии $C_V = const$, получим $\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

Так как $\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$, (pV = nRT)

то изменение энтропии ΔS можно представить в виде функции давления и объема

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_V \ln \frac{V_2}{V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$C_V + R = C_P$$



$$\Delta S = nC_P \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Вычисление изменения энтропии в различных процессах

Вычисление изменения энтропии идеального газа

Так как

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2 P_1}{T_1 P_2}, \quad TdS = dU + PdV.$$

то изменение энтропии ΔS можно представить в виде функции температуры и давления:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{P_1}{P_2} \right) = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2} = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

При изотермическом расширении идеального газа ($T = \text{const}$)

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

При изохорическом или изобарическом нагревании идеального газа

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1},$$

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Задача

Определить изменение энтропии при изотермическом расширении 1 моля идеального газа от 1 до 0,1 атм.

Для идеального газа при постоянной температуре $V_2/V_1 = p_1/p_2$

поэтому
$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2} = 8,314 \cdot \ln 10 = 19,12 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} .$$

Вычисление изменения энтропии в различных процессах

Изменение энтропии при смешении идеальных газов в изобарно-изотермическом процессе

теорема Гиббса

В смеси идеальные газы не взаимодействуют друг с другом и энтропия смеси идеальных газов будет равна сумме энтропий этих газов, когда каждый из них в отдельности занимает при температуре смеси тот же объем, что и вся смесь

$$\Delta_{\text{mix}} S = S_{\text{смеси}} - S_{\text{исход}} :$$

где $S_{\text{смеси}}$ – энтропия смеси газов, а $S_{\text{исход}}$ – сумма энтропий газов до смешения

$$S_{\text{исход}} = n_1 (C_{P1} \ln T - R \ln \tilde{P} + S'_1) + n_2 (C_{P2} \ln T - R \ln \tilde{P} + S'_2)$$

$$S_{\text{смеси}} = n_1 (C_{P1} \ln T - R \ln x_1 \tilde{P} + S'_1) + n_2 (C_{P2} \ln T - R \ln x_2 \tilde{P} + S'_2)$$

где $x_i \tilde{P} = \tilde{P}_i$ – относительное парциальное давление данного газа в смеси.

$$\Delta_{\text{mix}} S = S_{\text{смеси}} - S_{\text{исход}} = -R \left(n_1 \ln \frac{\tilde{P}_1}{\tilde{P}} + n_2 \ln \frac{\tilde{P}_2}{\tilde{P}} \right) = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

Изменение энтропии при смешении идеальных газов в изобарно-изотермическом процессе

Задача

Определить изменение энтропии при изотермическом смешении 2 молей различных идеальных газов.

Решение.

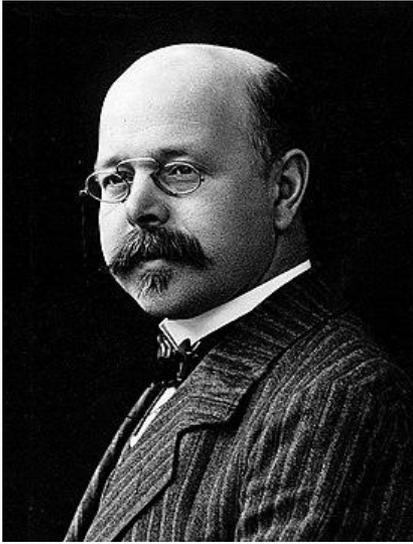
Если два (или более) идеальных газа, находящихся при одинаковом давлении, смешиваются при постоянной температуре, то изменение энтропии каждого из них в будет равно:

$$\Delta S = \sum \Delta S_i = \sum n_i R \ln \frac{V}{V_i}, \quad \Delta S_i = n_i R \ln \frac{V}{V_i},$$

где V — общий объем газа после смешения, V_i объем газа до смешения

$$\Delta S = R \ln \frac{2V}{V} + R \ln \frac{2V}{V} = 2R \ln 2 = 2 \cdot 8,314 \cdot 0,693 = 11,52 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К.}$$

Теорема Нернста.



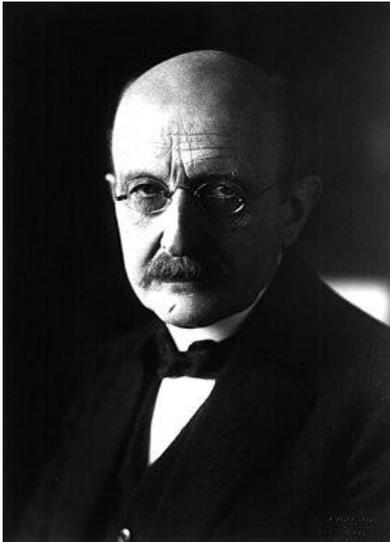
в 1906 году В. Нернстом (третий закон термодинамики называют также тепловой теоремой Нернста). Этот закон формулируют в виде двух взаимосвязанных положений.

- При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одинаковое значение, не зависящее от фазы вещества.

- В изотермических процессах, происходящих при $T = 0$ К, энтропия не зависит ни от обобщенных сил, ни от обобщенных координат.

Вальтер Герман Нернст
1864 - 1941

Постулат Планка. Абсолютное значение энтропии.



М. Планк (1911) показал, что третий закон термодинамики равносильно условию: энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к абсолютному нулю.

Часто постулат Планка формулируют следующим образом:

энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю.

Max Karl Ernst Ludwig Planck

1858 - 1947

Предельное значение энтропии, поскольку оно одно и то же для всех систем, не имеет какого-либо физического смысла и поэтому полагается равным нулю. Однако вывод о постоянстве S_0 относится лишь к полностью равновесным при $T = 0$ К системам, что ограничивает область его практического применения.

Постулат Планка может быть обоснован с помощью формулы *Больцмана*

$$S = k \ln \Omega$$

С точки зрения статистической термодинамики энтропия идеального кристаллического вещества может быть равна нулю при 0 К только при условии $\Omega = 1$, т.е. когда данное макросостояние может быть осуществлено единственным микросостоянием.

третий закон термодинамики (постулат Планка) позволяет вычислить так называемое абсолютное значение энтропии для веществ в любом агрегатном состоянии, если известны экспериментальные значения теплоемкостей от $T = 0$ К до данной температуры, а также теплоты и температуры фазовых переходов.

$$S_T^\circ = \int_0^{T_m} \frac{C_P^\circ(s)}{T} dT + \frac{\Delta_m H}{T_m} + \int_{T_m}^{T_v} \frac{C_P^\circ(l)}{T} dT + \frac{\Delta_v H}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{C_P^\circ(g)}{T} dT$$

где индексы s , l , g относятся соответственно к твердому, жидкому и газообразному состоянию вещества.

Третий закон термодинамики

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

Вблизи $T = 0$ все изотермические процессы (например, химические реакции или фазовые переходы) происходят без изменения энтропии: $\Delta S = 0$.



При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, **находящихся в равновесном состоянии**, имеет одно и то же значение, не зависящее от фазового состояния вещества. $S_0 = 0$

Заторможенность релаксационных процессов приводит к существованию остаточной энтропии. Пример: CO.

Изменение энтропии в различных процессах

Нагревание

$$dS_V = \frac{dU}{T} = \frac{C_V}{T} dT \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$$
$$dS_p = \frac{dH}{T} = \frac{C_p}{T} dT \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad \Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

Фазовый переход

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \int \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{1}{T_{\text{ф.п.}}} \int \delta Q_{\text{обр}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}$$

Изменение энтропии в химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \sum_j \nu_j S_T^\circ(B_j) - \sum_i \nu_i S_T^\circ(A_i)$$

Вещество	C _{гр}	C _{алм}	H _{2(г)}	H _(г)	H ⁺ _{р-р}	OH ⁻ _{р-р}	H ₂ O _ж	P ₄ O ₁₀
S ^o ₂₉₈ , Дж/(моль К)	5.74	2.38	130.7	114.7	0	-10.8	69.9	228.9

Стандартная энтропия $S^\circ(298)$ некоторых веществ [Дж/(моль К)].

Ag	42,68	P _(белый)	44,35	n-C ₄ H ₁₀ (g)	310,0
C _(алмаз)	2,38	P _(красный)	64,81	изо-C ₄ H ₁₀ (g)	294,64
C _(графит)	5,72	S _(моноклин)	32,55	C ₄ H ₈ цис-2бутен	300,8
H ₂ (g)	130,6	S _(ромбич)	31,88	C ₄ H ₈ транс-2бутен	296,5
D ₂ (g)	144,9	H ₂ O (g)	188,74	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	360,2
O ₂	205,03	H ₂ O (l)	69,96	C ₆ H ₁₂ (l)	298,2
O ₃	238,8	H ₂ O(s)	(39,33)	C ₆ H ₆ (l)	49,03

абсолютное значение энтропии

- $S^\circ(298)$ увеличивается при повышении массы частицы (у частиц с большей массой больше возможных квантовых состояний);
- стандартная энтропия $S^\circ(298)$ ниже в ковалентно связанных твердых веществах с прочными, пространственно направленными связями (алмаз);
- стандартные энтропии газов (за исключением водорода) близки по величине и обычно значительно выше, чем энтропии жидкостей и твердых веществ, состоящих из молекул сравнимой сложности. (Это хорошо согласуется с точкой зрения, что газы менее упорядочены, чем жидкости или твердые вещества.)

Кроме того, энтропия уменьшается при растворении газа в воде или других растворителях: $S^\circ(298)$ [CH_3OH (g)] = 236 Дж/(моль К), а $S^\circ(298)$ [CH_3OH (раствор в воде)] = 132,3 Дж/(моль К).

Энтропия возрастает при растворении твердого вещества или жидкости в воде или других растворителях. $S^\circ(298)$ [NaCl (s)] = 72,4 Дж/(моль К), а $S^\circ(298)$ [NaCl (раствор в воде)] = 115,4 Дж/(моль К); $S^\circ(298)$ [CH_3OH (l)] = 127,0 Дж/(моль К), а $S^\circ(298)$ [CH_3OH (раствор в воде)] = 132,3 Дж/(моль К).

Вывод и применение термодинамических функций

Большинство процессов происходит в неизолированных системах, вследствие чего для них надо выбрать свои критерии направления самопроизвольных процессов и достижения равновесия в системах

Энергия Гиббса (G)	F — энергия Гельмгольца
для изобарно-изотермического процесса (т.е. процесса при постоянных температуре и давлении) T, P = const	изохорно-изотермического процесса (т.е. процесса при постоянной температуре и объеме системы) T, V = const
$\Delta G = \Delta U - \Delta(TS) + \Delta(pV) = \Delta H - \Delta(TS)$	$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS)$,

Вывод и применение термодинамических функций

Согласно первому закону термодинамики

$$dU = TdS - pdV$$

Преобразование Лежандра

$$y = f(x) \rightarrow g(f'(x)) = f(x) - xf'(x)$$

F - Энергия Гемгольца	H - энтальпия	G – Энергия Гиббса
$U(S, V) \rightarrow F(dU/dS, V)$	$U(S, V) \rightarrow H(S, dU/dV)$	$U(S, V) \rightarrow G(dU/dS, dU/dV)$
$(dU/dS)_V = T$	$(dU/dV)_S = -p$	
$F = U - S(dU/dS)_V = U - TS$	$H = U - V(dU/dV)_S = U + pV$	$G = U - S(dU/dS) - V(dU/dV) = U - TS + pV = H + pV$

Функцию $(H - TS)$ называют *изобарно-изотермическим потенциалом* (сокращенно *изобарным потенциалом*) или *энергией Гиббса** и обозначают буквой **G**:

Функцию $(U - TS)$ называют *изохорно-изотермическим потенциалом* (сокращенно *изохорным потенциалом*) или энергией Гельмгольца и обозначают буквой **F**:

Второй закон в химии

Необратимыми являются ТОЛЬКО те химические реакции, которые приводят к **увеличению общей энтропии** Вселенной.

Химические системы – не изолированы, в химических реакциях поглощается или выделяется теплота

$$\Delta S_{\text{Всел.}} = \Delta S_{\text{хим.р.}} + \Delta S_{\text{окр.ср.}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{окр.ср.}} = -\frac{\Delta H_{\text{хим.р.}}}{T},$$

$$\Delta S_{\text{хим.р.}} - \frac{\Delta H_{\text{хим.р.}}}{T} > 0$$

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

В изобарно-изотермических условиях самопроизвольно протекают процессы с уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$): $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

Условия равновесия системы и самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении

Условия протекания процесса	Функция	Процесс	
		самопроизвольный $\delta W' > 0$	равновесный $\delta W' = 0$
$V, S = const$	$U = Q - PV$	$dU^* < 0$	$dU = 0$
$V, T = const$	$A = U - T \times S$	$dA < 0$	$dA = 0$
$S, p = const$	$H = U + pV$	$dH^* < 0$	$dH = 0$
$p, T = const$	$G = U + p \cdot V - T \times S$	$dG < 0$ ($\Delta G < 0$)	$dG = 0$ ($\Delta G = 0$)

Энтальпийный и энтропийный факторы

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

общий критерий необратимости химических реакций

Теплота	Энтропия	Реакция возможна при	Пример
Выделяется $\Delta H < 0$	Увеличивается $\Delta S > 0$	любых температурах	$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
Выделяется $\Delta H < 0$	Уменьшается $\Delta S < 0$	низких температурах, когда $ \Delta H > T \Delta S $	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$
Поглощается $\Delta H > 0$	Увеличивается $\Delta S > 0$	высоких температурах, когда $T\Delta S > \Delta H$	$\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$

Устойчивость любой системы определяется соотношением энтальпийного и энтропийного параметров, поэтому целесообразно было ввести такую функцию состояния, которая бы учитывала совместное влияние обоих факторов. Эта функция состояния называется энергией Гиббса ($\Delta_r G^0_{298}$)

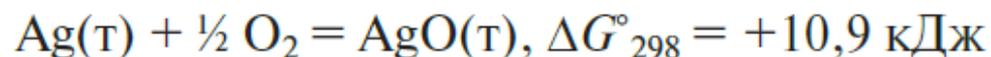
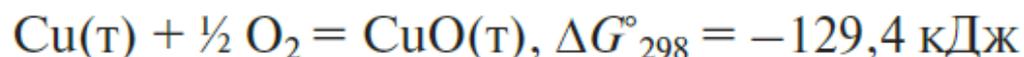
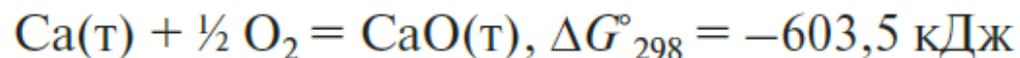
$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - T \Delta_r S^0_{298},$$

где $\Delta_r G^0_{298}$ – это максимальная полезная работа, которая может быть произведена системой в самопроизвольном процессе и характеризует отклонение системы от равновесия.

Изменение энергии Гиббса для реакции также можно рассчитать, если известны стандартные энергии Гиббса реагентов и продуктов реакции:

$$\Delta_r G^0_{298} = \sum i \Delta_f G^0_{298(\text{продуктов})} - \sum i \Delta_f G^0_{298(\text{реагентов})}.$$

В качестве примера рассмотрим реакции окисления металлов кислородом.



--

На основании представленных данных можно заключить, что при заданных условиях самопроизвольно взаимодействовать с кислородом будут кальций и медь, а серебро нет. Можно также обосновать предпочтительное окисление кальция тем, что ему соответствует большее уменьшение энергии Гиббса.

Установите, может ли протекать данная реакция при 298К и атм.



Стандартные изобарные потенциалы образования веществ, участвующих в реакции, составляют

$$\text{CO}_2 (\text{г}) \Delta G^\circ_{298} = -394,4 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) \Delta G^\circ_{298} = -237,4 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{CH}_4 (\text{г}) \Delta G^\circ_{298} = -50,85 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{O}_2 (\text{г}) \Delta G^\circ_{298} = 0.$$

вычислим

$$\Delta G^\circ_{298} = (\Delta G^\circ_{\text{CH}_4} + 2\Delta G^\circ_{\text{O}_2}) - (\Delta G^\circ_{\text{CO}_2} + 2\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}}),$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -50,85 - (-394,4 - 2 \cdot 237,4) = 818,35 \text{ кДж},$$

Полученное изменение изобарного потенциала ΔG°_{298} имеет очень большое и положительное значение, поэтому можно утверждать, что рассматриваемая реакция при стандартных условиях невозможна, а возможна обратная реакция. Однако сделать такой вывод для других условий нельзя. Изменение изобарного потенциала веществ, участвующих в реакции, зависит от температуры , причем эта зависимость для разных веществ неодинакова.

Химический потенциал

В общем случае изобарный потенциал является функцией не только давления и температуры в системе, но и количества вещества в системе, т. е. $G = f(P, T, n_i)$. С учетом возможного изменения количества вещества в системе, в уравнение надо добавить соответствующее слагаемое:

$$dG = \left(\frac{dG}{dT} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{dG}{dP} \right)_{T,n} dP + \sum_i \left(\frac{dG}{dn_i} \right) dn_i$$

Для термодинамической системы, состоящей из N одинаковых частиц, с помощью потенциала Гиббса можно ввести термодинамический потенциал, рассчитанный на одну частицу: $\mu_{(P,T)} = \frac{G(P,T)}{N}$

Химический потенциал системы (тела) есть его термодинамический потенциал, отнесенный к одной частице. Химический потенциал может быть выражен через переменные μ и не зависит от числа частиц.

Химический потенциал

Если в системе находится один компонент, получим $G = \mu n$. Тогда химический потенциал можно записать следующим образом

Все свойства энергии Гиббса автоматически переходят на химический потенциал.

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

Условие химического равновесия — это равенство химических потенциалов продуктов и реагентов.

Где, a и b — это стехиометрические коэффициенты.

$$\sum a_i \cdot \mu_{i,\text{прод}} = \sum b_i \cdot \mu_{i,\text{реаг}}$$

Химический потенциал идеального и реального газа.

Для [однокомпонентных](#) систем химический потенциал можно задать интегральной формулой:

$$\mu = \frac{U - TS + PV}{N} = \frac{G}{N},$$

то есть для системы, состоящей из одного вещества и находящейся при постоянных давлении и температуре, химический потенциал совпадает с мольной энергией Гиббса^[8]. Если система — [идеальный газ](#), то для него справедливо:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln P$$

Для [реальных газов](#), вследствие необходимого учета взаимодействий между молекулами, химический потенциал имеет вид:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln f(T, P)$$

где — [фугитивность](#) реального газа. Стоит отметить, что, поскольку фугитивность — сложная функция температуры и давления, то сходство с выражением для идеального газа формально и по существу является только удобной формой записи.