

Лекция № 8

В огромной, созданной Богом мастерской под названием «Природа», Первый Закон термодинамики выполняет роль бухгалтера, задача которого ограничена сведением баланса — дебета с кредитом.

В отличие от него Второй Закон выполняет роль директора, руководителя предприятия. Отсюда ясно, какой закон важнее.

Вольный перевод из Норберта Винера



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.

Первое начало термодинамики утверждает:

количество теплоты Q , сообщенное термодинамической системе, идет на приращение ее внутренней энергии ΔU и на работу A над внешними телами

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

Для идеального газа

$$\delta Q = dU + PdV.$$

Первое начало термодинамики - закон сохранения энергии, которому подчиняются все термодинамические процессы. Он позволяет точно найти энергетический баланс процессов, но не дает никаких указаний об их направлении и возможном протекании.

Второе начало термодинамики позволяет находить направление и устанавливать возможность, или невозможность, протекания процессов. Кроме того, оно определяет условия, при которых превращение какого-либо запаса тепловой энергии в полезную работу будет наиболее полным.

Состояния термодинамической системы (макросостояния)

Равновесные состояния

Система, состоящая из большого числа частиц, находится в состоянии термодинамического равновесия, если её термодинамические параметры остаются постоянными сколь угодно долго. Процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний, называется *равновесным или квазистатическим*.

Обратимые и необратимые процессы

Обратимым называется процесс, который можно провести в обратном направлении так, чтобы система пришла в первоначальное состояние через те же промежуточные состояния.

К числу необратимых процессов относятся расширение газа в пустоту, явления переноса (диффузия, теплопроводность, внутреннее трение) и др. Самопроизвольно в обратном направлении эти процессы идти не могут

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы.

Процессы, происходящие спонтанно без внешних воздействий, называются **самопроизвольными**. Их иногда называют положительными, так как при их протекании можно получить работу.

Несамостоявольными (отрицательными) называются процессы, для осуществления которых необходимо подвести энергию извне.

Признаки самостоявольных процессов

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

Термодинамические процессы

Самопроизвольные	Несамопроизвольные
Проходят без затраты работы С их помощью можно получить работу	Проходят с затратой энергии С их помощью нельзя получить работу
Передача теплоты от горячего к холодному телу Осмотические явления Газ занимает весь предоставленный объем	Обратный осмос Получение карбида кальция Электролитические процессы

Энтропия

*Люди привыкли
Во всей России
К простой и понятной
Родной энтропии
Давно запомнил
Простой народ—
Она, как и цены,
Всегда растет.
(Автора разыскивают)*

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

[FROM ORDER TO DISORDER]

ENTROPY IN THE KITCHEN

A raw egg exemplifies the asymmetry of time: a fresh one breaks easily, but a broken one does not spontaneously put itself together again, for

the simple reason that there are more ways to be broken than not. In physics jargon, the broken egg has a higher entropy.



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**.



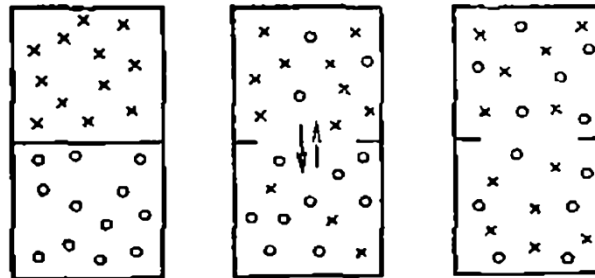
Второй закон термодинамики (статистический подход)

Энтропию можно определить с помощью двух эквивалентных подходов: статистического и термодинамического. **Статистическое определение** основано на том, что необратимые процессы в термодинамике стремятся перейти в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью (формулой Больцмана):

$$S = k \ln W$$

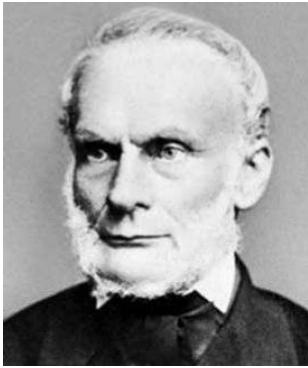
где k — постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), W — термодинамическая вероятность, т.е. число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию системы.

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



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

Второй закон термодинамики (термодинамический подход)



КЛАУЗИУС (Clausius),
Рудольф Юлиус Иммануил
2/01/1822 г. – 24/08/1888 г.

Определение энтропии впервые было использовано в научных исследованиях Клаузиуса в 1850 году, как точный способ проверки того, нет ли нарушения второго начала термодинамики конкретным процессом.

Клаузиус (1850 г.):

существует такая термодинамическая функция, которая является функцией состояния и изменение которой для обратимого изотермического перехода теплоты равно приведенной теплоте процесса.

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

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

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 :

««Энтропия теплоизолированной системы возрастает при необратимых процессах и остается неизменной при обратимых» (Клаузиус).

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

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

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

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

1. Энтропия является **функцией состояния**. Изменение её в обратимом процессе не зависит от пути перехода, а определяется энтропией начального и конечного состояния

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

2. Энтропия – величина **аддитивная**, т.е. изменение энтропии системы равно сумме изменений энтропии отдельных её частей.

3. Энтропия является **экстенсивным параметром**, т.е. если массу системы увеличить в n раз при данной температуре, то количество теплоты, подводимое к системе, увеличится в n раз

Таким образом, энтропия вещества зависит от его природы, массы и температуры.

В литературе приводятся молярные значения энтропии, выражаемые в Дж/(моль*К)

Энтропия как внутренняя переменная

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

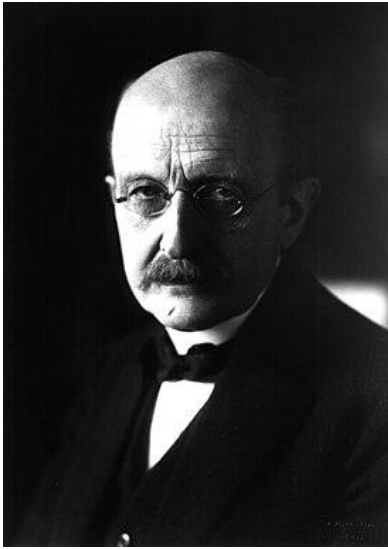
$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_{i \neq j}} dn_i$$

При равновесии между различными частями изолированной системы:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, n^{(1)}} &= \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, n^{(2)}} && \text{— тепловое равновесие} \\ \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, n^{(1)}} &= \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, n^{(2)}} && \text{— механическое равновесие} \\ \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial n^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, V^{(1)}} &= \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial n^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, V^{(2)}} && \text{— химическое равновесие} \end{aligned}$$

Постулат Планка. Абсолютное значение энтропии.

Третий закон термодинамики



*Max Karl Ernst
Ludwig Planck*
1858 - 1947

В отличие от внутренней энергии и энтальпии, для энтропии можно определить абсолютные значения. Эта возможность появляется при использовании постулата Планка, который еще называется третьим началом термодинамики.

Опытные данные показывают, что теплоемкости C_p всех веществ при температуре, стремящейся к 0 по шкале Кельвина, резко падают до ничтожно малых величин. Отношение C_p/T тоже резко уменьшается (C_p падает быстрее T).

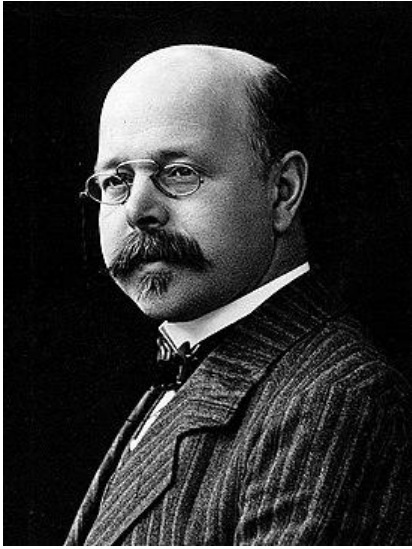
В 1911 г. М.Планк сформулировал постулат:

Энтропия совершенного кристалла при 0 К равна нулю.

Недостижимость абсолютного нуля температур

Из третьего начала термодинамики следует, что абсолютного нуля температуры нельзя достичь ни в каком конечном процессе, связанном с изменением энтропии, к нему можно лишь асимптотически приближаться, поэтому третье начало термодинамики иногда формулируют как принцип недостижимости абсолютного нуля температуры.

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 $T = 0 \text{ К}$, энтропия не зависит ни от обобщенных сил, ни от обобщенных координат.

При стремлении температуры к абсолютному нулю не только энтропия стремится к нулю, но и ее производные по всем термодинамическим параметрам. Это означает, что вблизи абсолютного нуля все термодинамические процессы протекают без изменения энтропии.

Вальтер Герман Нернст
1864 - 1941

Третий закон термодинамики

Теорема Нернста утверждает, что всякий термодинамический процесс, протекающий при фиксированной температуре T , сколь угодно близкой к нулю, $T \rightarrow 0$, не должен сопровождаться изменением энтропии S , то есть изотерма $T=0$ совпадает с предельной адиабатой S_0 .

Существует *несколько формулировок теоремы*, которые эквивалентны между собой:

- Энтропия S любой системы при абсолютном нуле температуры, $T=0$, является универсальной постоянной S_0 , не зависящей ни от каких переменных параметров (давления, объёма и т. п.).
- При приближении к абсолютному нулю, $T \rightarrow 0$, энтропия S стремится к определённому конечному пределу S_0 , не зависящему от конечного состояния системы.
- При приближении к абсолютному нулю, $T \rightarrow 0$, приращение энтропии ΔS не зависит от конкретных значений термодинамических параметров состояния системы и стремится к вполне определённому конечному пределу.
- Все процессы при абсолютном нуле, $T=0$, при которых система переходит из одного равновесного состояния в другое, происходят без изменения энтропии

Третий закон термодинамики (постулат Планка, теорема Нернста) 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.

энтропия — критерий возможности самопроизвольного протекания процесса, но **только** для изолированной системы

Изменение энтропии в различных процессах

1. При $V=\text{const}$
2. При $P=\text{const}$
3. При $T=\text{const}$
4. При смешении идеальных газов в изобарно-изотермическом процессе
5. При фазовых переходах

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

Для небольшого интервала изменения температуры можно считать теплоемкость постоянной величиной

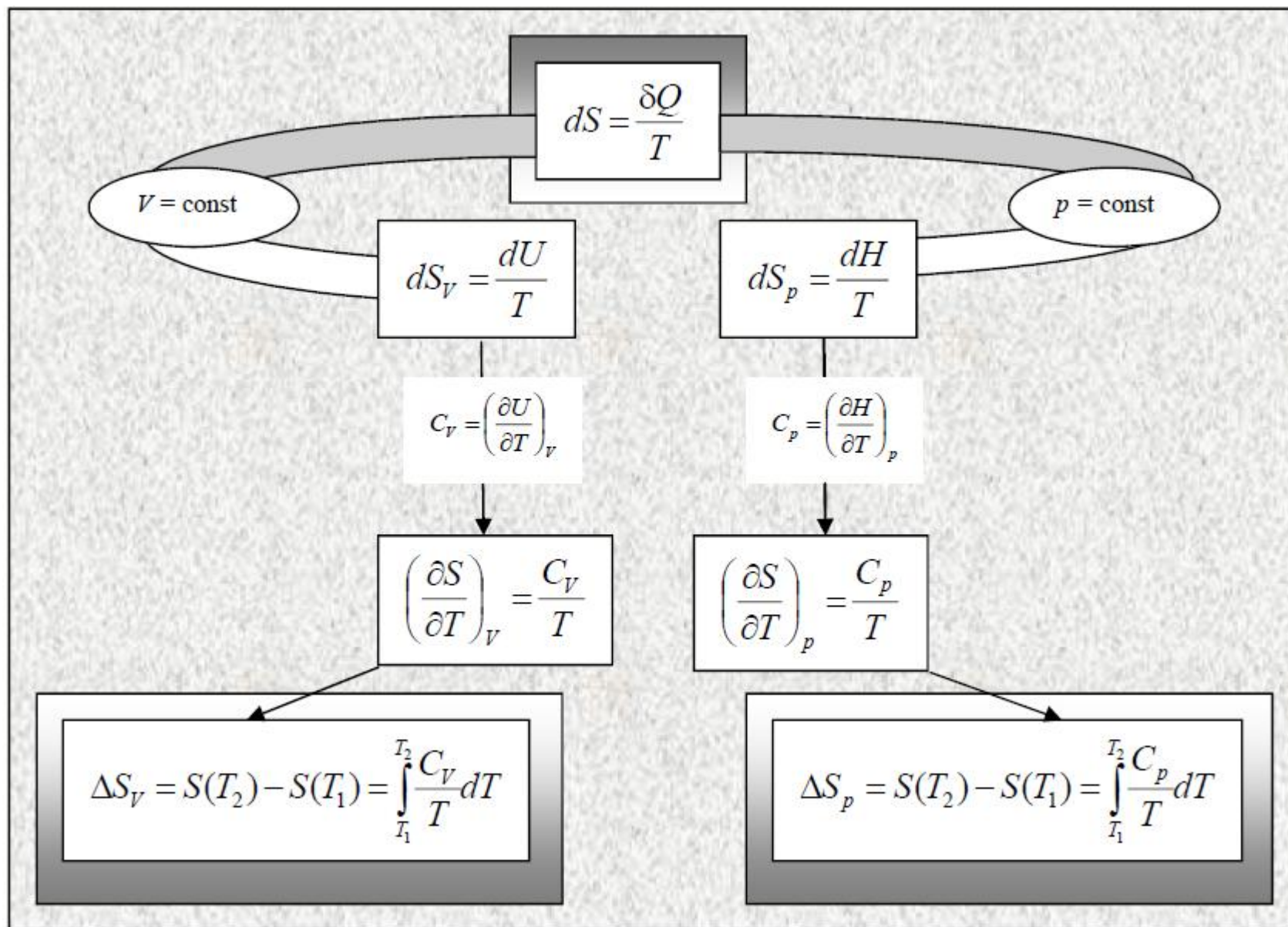
$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Если нагревание ведется при **постоянном объеме**

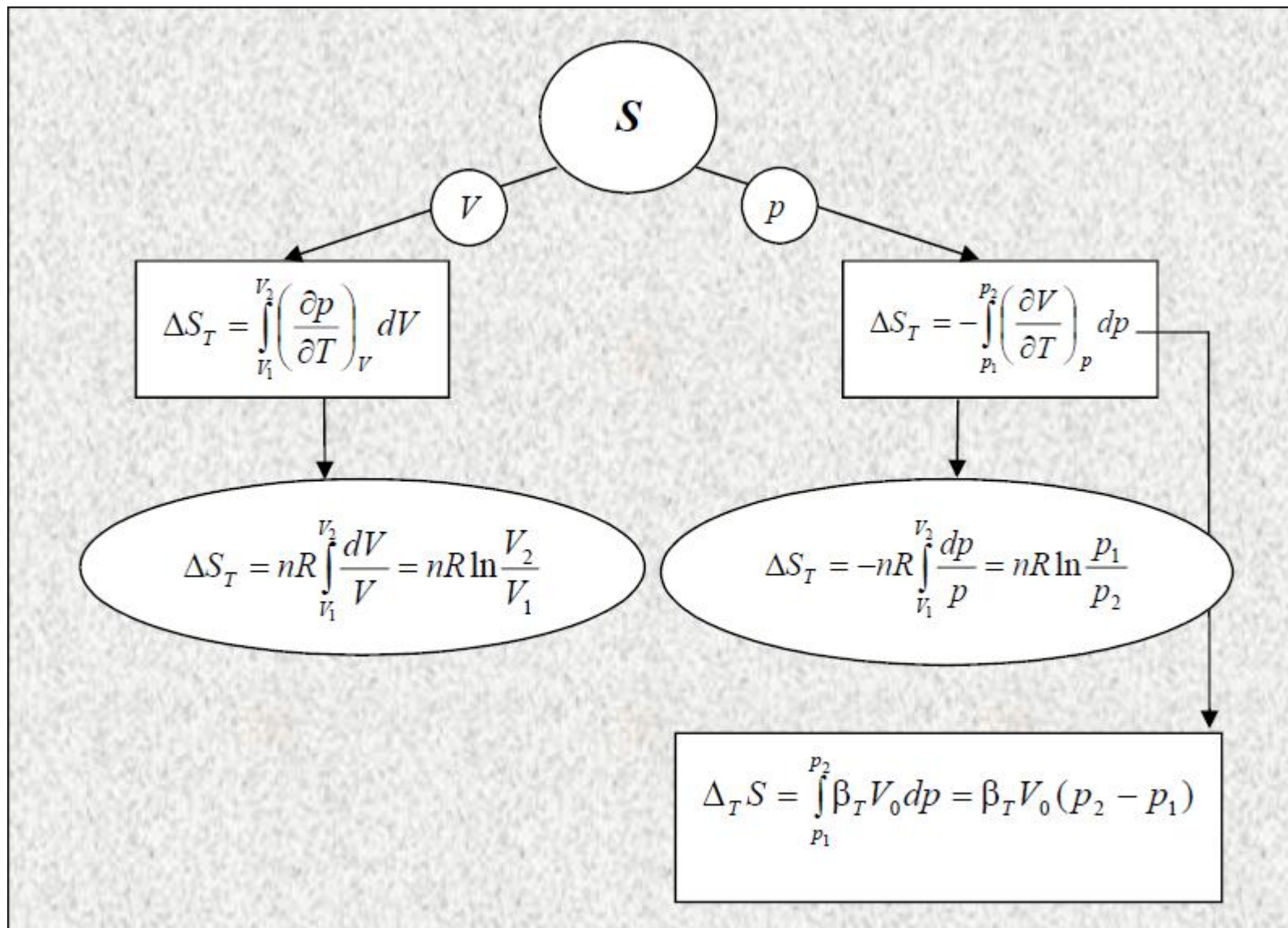
$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$$

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

Изменение энтропии при изменении температуры



Изменение энтропии при изотермических процессах ($T=\text{const}$)



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 $C_V = \text{const}$, 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

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

$$C_V + R = C_P \quad \longrightarrow \quad \Delta S = nC_P \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V \ln \frac{P_2}{P_1}$$

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

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

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

Вычисление изменения энтропии в различных процессах

Изменение энтропии при смешении идеальных газов в изобарно-изотермическом процессе

Два (или более) идеальных газа, находящихся при одинаковом давлении, смешиваются при постоянной температуре

$$\Delta S = \sum \Delta S_i = \sum n_i R \ln \frac{V}{V_i} . \quad \Delta S_T = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Delta S_i = n_i R \ln \frac{V}{V_i} ,$$

Например, для двух газов

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} .$$

Изменение энтропии при смешении идеальных газов в изобарно-изотермическом процессе

Задача

Определить изменение энтропии при изотермическом смешении 2-ух различных идеальных газов по 1 моль каждого.

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

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

Изменение энтропии при химической реакции

Разность мольных энтропий продуктов реакции и реагентов, взятых в стандартных состояниях, называется стандартной энтропией реакции. Для реакции

$$\sum_j \nu_j A_j = 0$$

$$\Delta_r S^\circ(T, p^\circ = 1) = \sum_i \nu_i S_i^\circ(T, p^\circ = 1),$$

где стехиометрические коэффициенты продуктов положительны, а исходных веществ – отрицательны

Пример: для реакции $\nu_A A + \nu_B B = \nu_C C + \nu_D D$

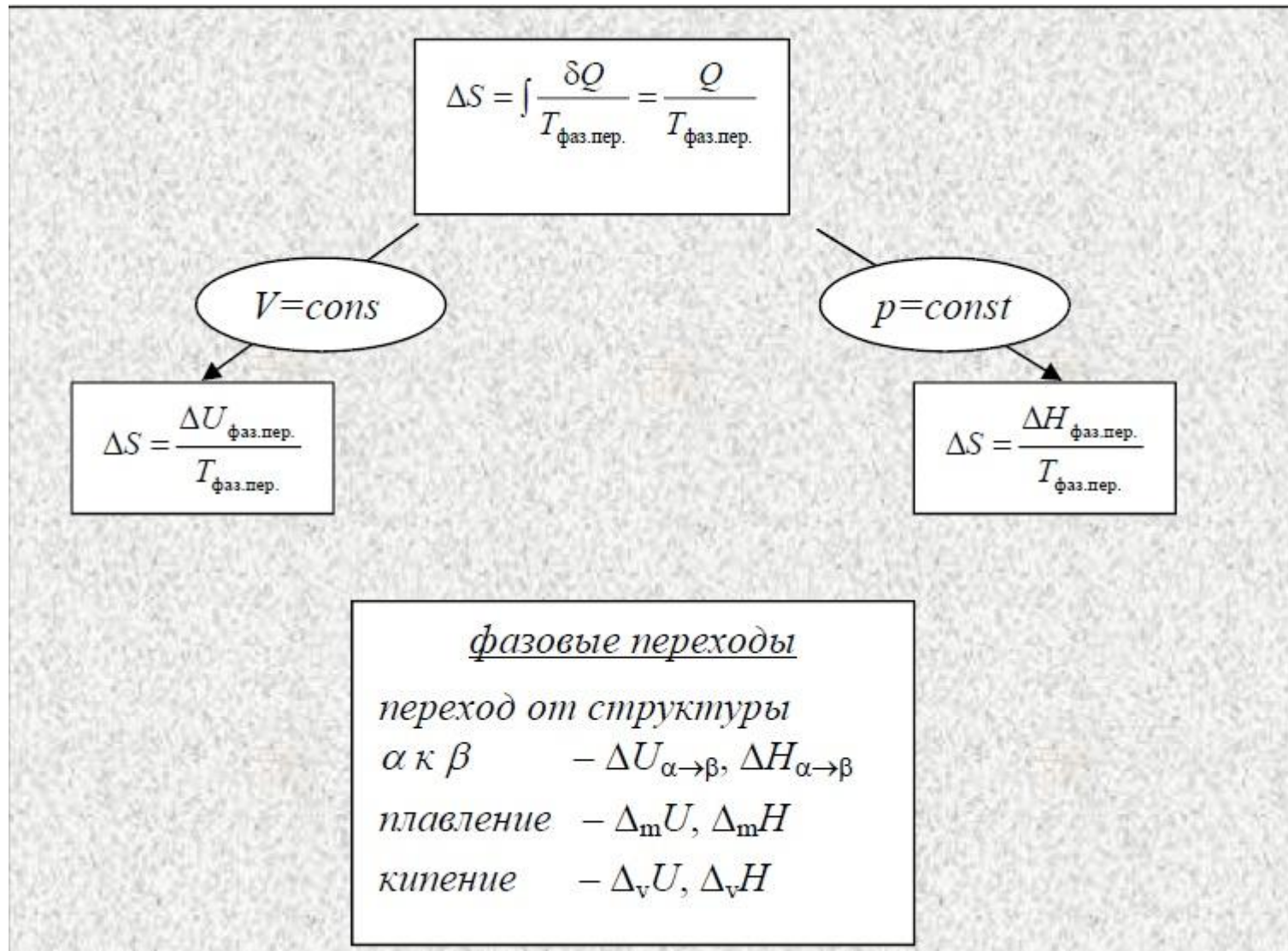
$$\Delta_r S^\circ = \nu_D S_D^\circ + \nu_C S_C^\circ - \nu_A S_A^\circ - \nu_B S_B^\circ$$

Если реагенты или продукты находятся не в стандартном состоянии, то

$$\Delta_r S(T, p) = \sum_j \nu_j S_j(T, p), \quad S_j(T, p) = S_j^\circ(T, p^\circ = 1) - \int_{p^\circ=1}^p \left(\frac{\partial V_j}{\partial T} \right)_p dp$$

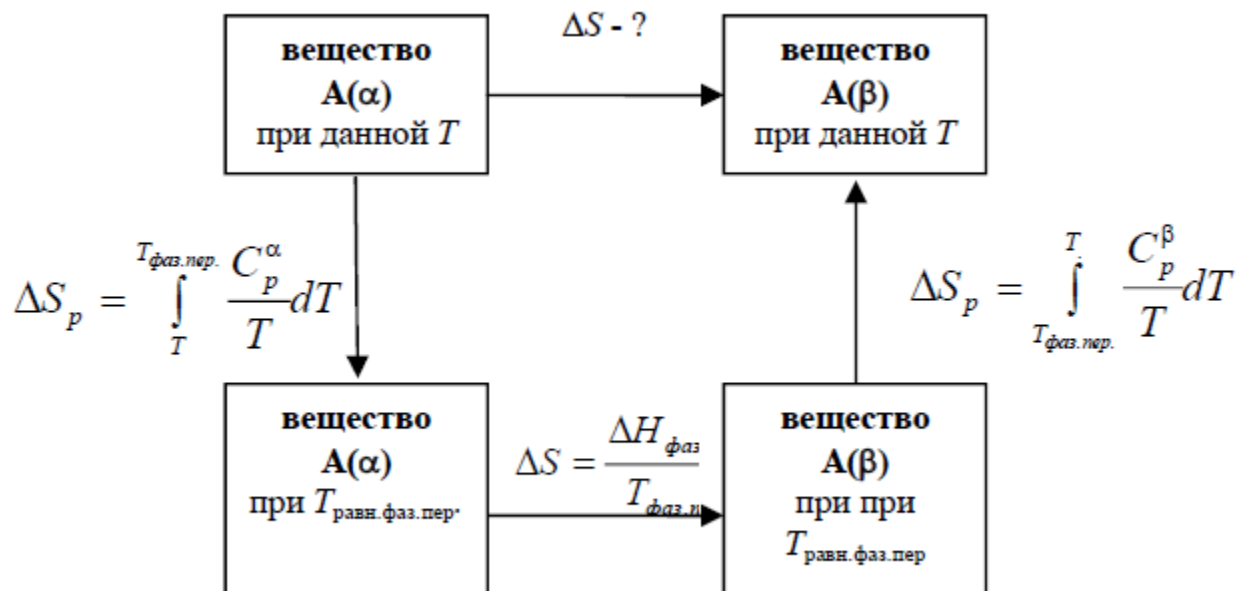
Вычисление изменения энтропии при фазовых переходах

Фазовое превращение вещества – переход из одного фазового состояния в индивидуальном веществе в другое при неизменном составе. Равновесный фазовый переход происходит при постоянной температуре



Вычисление изменения энтропии при фазовых переходах

Если фазовый переход происходит при температуре, отличной от температуры равновесного фазового перехода, то сложный процесс разбивается на простые стадии, где варьируется только одна переменная, и рассчитывается изменение энтропии сложного процесса суммированием изменения энтропий на каждой его стадии.



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 А1 от 25 до 600°С, 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

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.

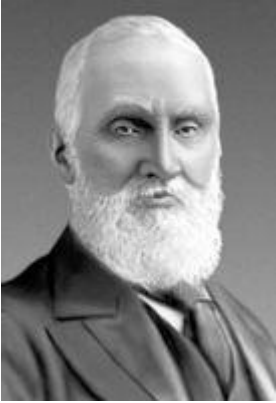
Правило Трутона приблизительно выполняется для неассоциированных (неполярных) жидкостей.

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.

Абсолютная температура.

Температурные шкалы



ТОМСОН (Thomson)
лорд КЕЛЬВИН, Уильям
26/06/1824 г. – 17/12/1907 г.

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

Всякая равновесная система характеризуется температурой — физической величиной, описывающей внутреннее состояние этой системы. Две системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру

Ральф Говард. Фаулер

Температура - скалярная физическая величина характеризующая термодинамическую систему и количественно выражающая **интуитивное** понятие о различной степени нагретости тел.

Температуру нельзя измерить непосредственно. Ее определяют по численным значениям других параметров, зависящих от температуры, что и положено в основу построения эмпирических температурных шкал.

На практике для измерения температуры также используют жидкостные и механические термометры,

термопару,

термометр сопротивления,

газовый термометр,

Пирометр (прибор для бесконтактного измерения температуры тел. Принцип действия основан на измерении мощности теплового излучения объекта преимущественно в диапазонах ИК излучения и видимого света)

Самым точным практическим термометром является платиновый термометр сопротивления. Разработаны новейшие методы измерения температуры, основанные на измерении параметров лазерного излучения



Эмпирическая температурная шкала

Однако точное определение температуры требует, чтобы температура измерялась объективно, с помощью измерительных приборов. Такие приборы называются термометрами измеряют так называемую эмпирическую температуру. В эмпирической шкале температур устанавливаются реперные точки и число делений между ними .

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>	$^{\circ}C$	$0^{\circ}C$	$100^{\circ}C$
<i>Реомюра (1683-1757)</i>	$^{\circ}R$	$0^{\circ}R$	$80^{\circ}R$
<i>Фаренгейта (1686-1736)</i>	$^{\circ}F$	$32^{\circ}F$	$212^{\circ}F$

Соотношения для пересчета температуры из одной шкалы в другую:

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

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.

Измеряемая в кельвинах *абсолютная температура* вводится по одной реперной точке с учётом того, что в природе существует минимальное предельное значение температуры — абсолютный нуль. Верхнее значение температуры ограничено планковской температурой (температура «кипения» физического вакуума. Она примерно равна $1,41679(11) \cdot 10^{32}$ К (примерно 142 нониллиона К)).

Международная практическая шкала (МПТШ)

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.).

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273.15$$

- основана на реперных точках — фазовых переходах чистых веществ, определенных методами первичной термометрии.

Поскольку температура — это мера средней кинетической энергии теплового движения частиц системы, наиболее естественно было бы измерять её в энергетических единицах (то есть в системе СИ в Дж или эВ). Исходя из соотношения температуры и энергии частиц в одноатомном идеальном газе $E_{\text{кин}} = \frac{3}{2}kT$. В температурных единицах 1 эВ соответствует 11 604,518 12 К. Однако измерение температуры началось задолго до создания молекулярно-кинетической теории, поэтому все практические шкалы измеряют температуру в условных единицах — градусах.

❑ Самая высокая температура, созданная человеком, $\sim 10 \cdot 10^{12}$ К (что сравнимо с температурой [Вселенной](#) в первые секунды её жизни) была достигнута в [2010 году](#) при столкновении ионов свинца, ускоренных до [околосветовых скоростей](#). Эксперимент был проведён на [Большом адронном коллайдере](#).

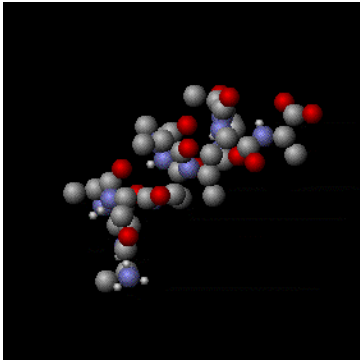
❑ Самая высокая теоретически возможная температура — [планковская температура](#). Более высокая температура по современным физическим представлениям не может существовать, так как придание дополнительной энергии системе, нагретой до такой температуры, не увеличивает скорости частиц, а только порождает в столкновениях новые частицы, при этом число частиц в системе растёт, а также растёт и масса системы. Можно считать, что это температура «кипения» физического вакуума. Она примерно равна $1,41679(11) \cdot 10^{32}$ К (примерно 142 [нониллиона](#) К).

❑ [Солнечное ядро](#) имеет температуру около 15 000 000 К.

❑ При очень низкой температуре, полученной в 1995 году [Эриком Корнеллом](#) и [Карлом Виманом](#) из США при охлаждении атомов [рубидия](#) удалось получить [конденсат Бозе-Эйнштейна](#). Температура была выше [абсолютного нуля](#) на 170 миллиардных долей кельвина ($1,7 \cdot 10^{-7}$ К).

❑ Самой низкой температурой, полученной в эксперименте, является температура в 50 пикокельвинов ($5 \cdot 10^{-11}$ К), полученная группой из Стенфордского университета в 2015 году.

Значение второго и третьего закона термодинамики



Современное понятие абсолютного нуля не есть понятие абсолютного покоя, наоборот, при абсолютном нуле может быть движение — и оно есть, но это есть состояние полного порядка ... [П. Л. Капица](#)

- 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.

энтропия — критерий возможности самопроизвольного протекания процесса, но только для изолированной системы

Характеристические функции

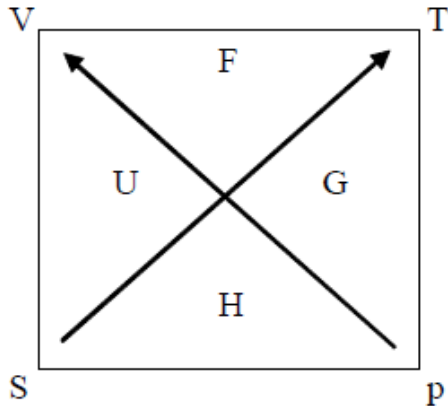
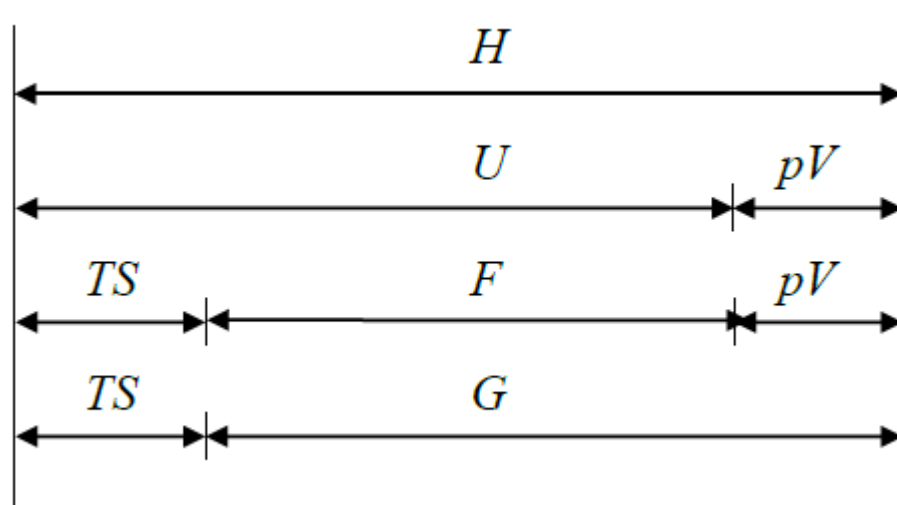
Математический аппарат термодинамики строится на основе объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов **Характеристическими функциями** (термодинамическими потенциалами) называются функции, если при помощи ее самой или ее производных могут быть выражены в явном виде термодинамические свойства системы

	переменные для термодинамических потенциалов		
внутренняя энергия (U)	S, V	Анализ тепловых эффектов реакции	$dU = TdS - pdV$
энтальпия (H)	S, P		$H = U + Vp$ $dH = TdS + Vdp$
энергия Гельмгольца (F)	T, V	Свободная энергия, изохорно-изотермический потенциал	$F = U - TS$ $dF = -SdT - pdV$
энергия Гиббса (G)	T, P	Свободная энтальпия, Изобарно-изотермический потенциал	$G = U - TS + pV = H - TS$ $dG = -SdT + Vdp$

Характеристические функции

Соотношение между ними

энтальпия $H(S, P)$
 внутренняя энергия $U(S, V)$,
 энергия Гельмгольца $F(T, V)$
 энергия Гиббса $G(T, P)$



энтальпия (H)	$dH = TdS + Vdp$
внутренняя энергия (U)	$dU = TdS - pdV$
энергия Гельмгольца (F)	$dF = -SdT - pdV$
энергия Гиббса (G)	$dG = -SdT + Vdp$

Способ запоминания
(мнемонический квадрат)

Основные термодинамические потенциалы:

При работе с разнообразными системами оказывается удобнее использовать не внутреннюю энергию и энтропию, а другие функции состояния.

Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается **основным уравнением термодинамики**

Название	Формула	Частные производные
Внутренняя энергия	$dU = T dS - p dV$	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$
Свободная энергия Гельмгольца	$F = U - TS$ $dF = -p dV - S dT$	$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$
Энтальпия	$H = U + pV$ $dH = T dS + V dp$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$
Потенциал Гиббса	$G = U + pV - TS = H - TS$ $dG = -S dT + V dp$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

- Все эти потенциалы имеют размерность энергии
- Они не имеют абсолютного значения, поскольку определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле
- Эти уравнения записаны в упрощенном виде — только для закрытых систем, в которых совершается только механическая работа.

Каковы различия между ΔF и ΔG химических реакций при $T = \text{const}$?

Из определений ΔF и ΔG следует, что

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V.$$

В реакциях в конденсированных средах (твердых и жидких) обычно изменением объема можно пренебречь ($\Delta V = 0$). Тогда

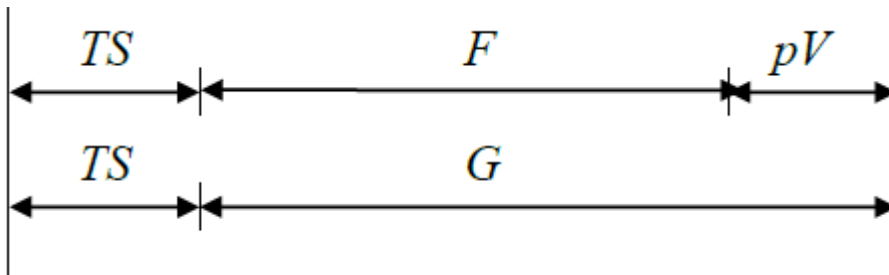
$$\Delta F = \Delta G.$$

Если в реакциях участвуют газы и можно считать их идеальными, то

$$\Delta G = \Delta F + \Delta \nu RT.$$

При $\Delta \nu = 0$, т.е. когда реакция идет без изменения числа молей,

$$\Delta F = \Delta G.$$



Зависимость термодинамических величин от числа частиц

Если в системе происходят химические реакции или система открыта, т.е. обменивается с окружающей средой веществом и энергией, то надо учесть зависимость термодинамических потенциалов от количества веществ

Если в системе может изменяться число молей частиц N (атомов, молекул), то термодинамические соотношения имеют вид

$$d\mathcal{H} = TdS + pdV + \mu dN,$$

$$d\mathcal{F} = -SdT - pdV + \mu dN,$$

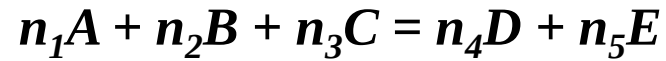
$$d\mathcal{G} = -SdT + Vdp + \mu dN,$$

где μ - химический потенциал. При этом, как нетрудно установить,

$$G = \mu N$$

Химический потенциал (μ) характеризует приращение соответствующего термодинамического потенциала при изменении количества данного вещества при фиксированных естественных переменных и неизменных количествах остальных веществ. Подобно тому, как температура является движущей силой при теплопередаче, так и химический потенциал является движущей силой при массопереносе. Химический потенциал вещества по мере протекания процесса выравнивается и в момент достижения равновесия становится одинаковым во всех сосуществующих фазах.

Расчет энергии Гиббса реакции



$$\Delta_r G^\circ = \sum n_i \Delta G^\circ(\text{продукты}) - \sum n_j \Delta G^\circ(\text{реагенты})$$

Критерии самопроизвольности процессов и равновесия системы в различных условиях

Т/д потенциал	Изменение т/д потенциала	Условия применимости	Условия самопроизвольности	Условия равновесия
U		$V, S = \text{const}$	$\Delta U < 0$	$\Delta U = 0$
H	$\Delta H = \Delta U + pV$	$P, S = \text{const}$	$\Delta H < 0$	$\Delta H = 0$
F	$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$	$V, T = \text{const}$	$\Delta F < 0$	$\Delta F = 0$
G	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	$P, T = \text{const}$	$\Delta G < 0$	$\Delta G = 0$

Условия самопроизвольного протекания экзотермических реакций ($\Delta H < 0$, $\Delta U < 0$)

Выберем для определенности **изобарные условия** протекания экзотермических реакций: $\Delta H < 0$.

При этом возможность условия самопроизвольного протекания реакции определяется знаком

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

Рассмотрим, как меняется знак ΔG при варьировании величины ΔS .

- а) Если $\Delta S > 0$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Процесс идет самопроизвольно.
- б) Если $\Delta S = 0$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Процесс идет самопроизвольно.
- в) Если $\Delta S < 0$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ может иметь различные знаки в зависимости от абсолютной величины $T\Delta S$:

$\Delta H > T\Delta S$. При этом $\Delta G < 0$. Процесс идет самопроизвольно.

$\Delta H = T\Delta S$. При этом $\Delta G = 0$. Состояние равновесия.

$\Delta H < T\Delta S$. При этом $\Delta G > 0$. Процесс не идет слева направо.

Условия самопроизвольного протекания эндотермических реакций ($\Delta H > 0$)

Выберем для определенности **изобарные условия** протекания **эндотермических реакций: $\Delta H > 0$** .

При этом возможность условия самопроизвольного протекания реакции определяется знаком

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

рассмотрим, как меняется знак ΔG при варьировании величины ΔS .

а) Если $\Delta S > 0$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ может иметь различные знаки в зависимости от абсолютной величины $T\Delta S$:

$\Delta H < T\Delta S$. При этом $\Delta G < 0$. Процесс идет самопроизвольно.

$\Delta H = T\Delta S$. При этом $\Delta G = 0$. Состояние равновесия.

$\Delta H > T\Delta S$. При этом $\Delta G > 0$. Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

б) Если $\Delta S = 0$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$. Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

в) Если $\Delta S < 0$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$. Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

Таким образом, эндотермические реакции идут самопроизвольно только при значительном увеличении энтропии в реакции, например, в процессах разложения, деструкции, дезагрегации.

В каких случаях ΔS является критерием самопроизвольности процесса?

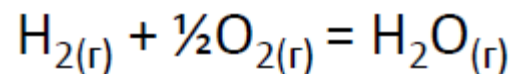
Если $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (или $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$), то при отсутствии тепловых эффектов реакций ($\Delta H = 0$, $\Delta U = 0$)

$$\Delta G = -T\Delta S \text{ (или } \Delta F = -T\Delta S \text{)}.$$

В этом случае ΔS является критерием самопроизвольности процесса. При этом самопроизвольно идут процессы с ростом энтропии ($\Delta S > 0$), т.е. процессы, связанные с разложением веществ, их деструкцией, дезагрегаций.

Задача

Возможна ли данная реакция при 298K?

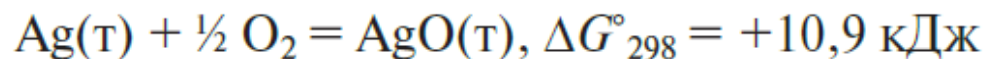
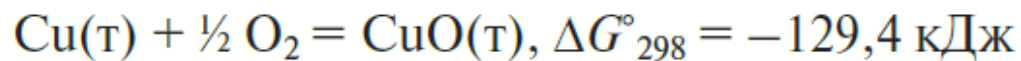
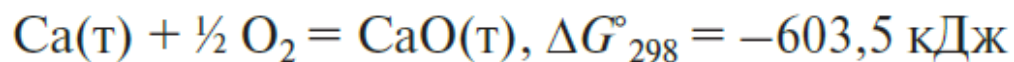


$$\Delta_r H^\circ = -241 \text{ кДж}; \Delta_r S^\circ = -44.5 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298} = -241000 - (298 \times (-44.5)) = -227739 \text{ Дж} < 0 \text{ —}$$

Возможна.

Укажите, какие реакции могут идти самопроизвольно



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.