

## Лекция №8

*Элементы химической термодинамики. Первый закон термодинамики. Термодинамические функции: энтальпия и внутренняя энергия. Тепловой эффект реакции. Закон Гесса. Термохимические расчеты. Второй закон термодинамики. Понятие об энтропии. Изменение энтропии в процессах. Третий закон термодинамики. Расчет абсолютных значений стандартных энтропий веществ.*

### Элементы химической термодинамики.

В ходе изучения первого блок-модуля мы рассмотрели вопросы строения вещества и свойств химических элементов. Теперь переходим к рассмотрению закономерностей протекания химических процессов.

Практически наиболее важными являются два типа закономерностей – энергетические и временные. Первые изучает химическая термодинамика, вторые – химическая кинетика.

Изначально термодинамика – это наука о «движении тепла». Она возникла в начале XIX века как теоретическая база создания тепловых машин (в основном, паровых котлов), послуживших основой промышленной революции.

Сейчас стало ясно, что термодинамика описывает энергетические состояния и их изменения в системах, состоящих из огромного числа элементов (тела состоят из атомов!), находящихся в состоянии внутреннего равновесия.

Химическая термодинамика – это обобщение термодинамики на случай, когда в системе протекают химические процессы.

Для нас важно осознать термодинамическое описание и основные решения двух задач:

1. Энергетические характеристики термодинамических систем.
2. Возможности предсказания направлений протекания самопроизвольных химических процессов и указание способов осуществления целенаправленных химических превращений.

### Основные понятия термодинамики.

#### I. Энергия

Понятие энергии – одно из основных физических понятий и потому не имеет исчерпывающего определения. Для наших целей примем, что энергия – это такая характеристика движения и взаимодействия тел, которая связана с

их способностью совершать изменения в состоянии системы и внешней среды.

Видов энергии очень много – механическая, тепловая, электромагнитная, ядерная и т.д. Каждая из них может только видоизменяться, т.е. превращаться в другие виды энергии.

## II. Термодинамическая система и ее состояния

Термодинамическая система – это ограниченная область пространства, занятая ее элементами. Элементы системы (подсистемы) считаются однородными. Граница системы может быть и физической (стенки сосуда) и мысленной. Все, что вне системы – окружающая среда

Термодинамические системы бывают трех видов:

1. Изолированные (нет обмена ни веществом, ни энергией с окружающей средой). Пример – герметичный сосуд с газом с теплоизоляционной оболочкой, Вселенная в целом.
2. Замкнутые (нет обмена веществом с окружающей средой). Пример – герметичный сосуд.
3. Открытые (есть и энерго- и массообмен с окружающей средой). Пример – костер, человек.

В химической термодинамике изучаются только изолированные и замкнутые системы.

## III. Параметры термодинамической системы

Состояния систем характеризуются параметрами состояния и функциями состояния.

Параметры состояния системы – это свойства, однозначно характеризующие однородные части системы. Например, для идеального газа параметрами являются четыре свойства – давление  $P$ , объем  $V$ , температура  $T$  и количества молей  $\mu$ . Любые три из них – независимы. Это означает, что, задав произвольно любые три из четырех параметров, мы по уравнению состояния (в данном случае это будет уравнение Клапейрона-Менделеева) найдем четвертый:

$$PV = \mu RT$$

Для более сложных систем могут появиться дополнительные параметры состояния – например, химический состав.

Параметры делятся на интенсивные и экстенсивные. Интенсивные параметры не зависят от количества вещества в системе (давление,

температура, напряженность электрического поля и др.), а экстенсивные – зависят (объем, масса, заряд и др.)

#### IV. Функции состояния термодинамической системы

Параметры состояния связаны друг с другом функциональными зависимостями. Те из функций, которые не зависят от истории системы, т.е. от того, как она попала в данное состояние, называются функциями состояния. Они однозначно характеризуют это состояние.

В качестве примера приведём такую функцию состояния системы как внутренняя энергия  $U$ . К термодинамическому пониманию этой величины мы вернёмся позже, пока же достаточно того, что мы знаем об энергии – в изолированных системах она сохраняется во времени.

#### Термодинамические процессы

Особую форму в термодинамике имеет время. Оно лишено такого своего качества, как длительность и проявляется только как фиксация качественных изменений. В термодинамике не рассматривается ход процесса, а только его результат. Результатом же в классической термодинамике всегда является равновесное состояние системы и среды. Равновесное состояние характеризуется неизменностью параметров во времени. Событие в термодинамике – это изменение равновесных параметров в ходе термодинамического процесса.

По разным признакам в термодинамике процессы классифицируются так:

1. По конечному результату – разомкнутые и циклические, в результате которых параметры приобретают исходные значения.
2. По характеру взаимодействия с окружающей средой: обратимые и необратимые. Обратимые процессы не оставляют изменений в окружающей среде.
3. По местонахождению причины: самопроизвольные (причина – в самой системе) и вынужденные (причина – в окружающей среде)
4. По пути проведения процесса: изотермический (при постоянной температуре), изобарический или изобарный (при постоянном давлении), изохорический (при постоянном объеме), адиабатический (без обмена энергией с окружающей средой).

Термодинамика строится на 4 законах (постулатах, началах) – нулевом, первом, втором и третьем.

#### Первый закон (Начало) термодинамики.

Сформулируем два понятия, характеризующие механизм передачи энергии от системы к окружающей среде и в обратном направлении.

Теплота (тепло)  $Q$  – энергия, передающаяся за счет хаотического движения элементов системы и окружающей среды.

Работа  $W$  – энергия, передающаяся за счет упорядоченного движения большого числа элементов системы или окружающей среды.

Ни теплота, ни работа с точки зрения Первого Начала термодинамики, не являются функциями состояния системы. Они зависят не только от параметров системы, но и от пути проведения процесса. Но их сочетание может дать такую функцию – внутреннюю энергию  $U$ .

Дадим термодинамическое определение внутренней энергии системы  $U$ .

Внутренняя энергия системы  $U$  – это суммарная энергия всех составных частей системы и их взаимодействий.

Она НЕ ВКЛЮЧАЕТ кинетической и потенциальной энергии системы как целого. Что же она ВКЛЮЧАЕТ? Это кинетическая энергия хаотического теплового движения частиц системы, потенциальная энергия их взаимодействия, обусловленная структурой системы, энергия электронов на атомных и молекулярных орбиталях, энергия связи в атомных ядрах, энергия элементарных частиц.

В процессах, изучаемых химической термодинамикой, изменяются только кинетическая энергия хаотического теплового движения частиц системы, потенциальная энергия их взаимодействия, обусловленная структурой системы и энергия электронов на атомных и молекулярных орбиталях.

Внутренняя энергия включает потенциальную энергию частей системы, а потенциальная энергия зависит от взаиморасположения наблюдаемой части системы и наблюдателя. Поэтому  $U$  не может иметь определенного значения для разных наблюдателей – она будет зависеть от системы отсчета. А вот ее изменение  $\Delta U$  при изменении состояния системы абсолютно.

Первое начало термодинамики формулируется так:

Тепло, которым обмениваются система и окружающая среда, равно сумме изменения внутренней энергии системы и совершенной работы.

$$Q = \Delta U + W$$

Это – одна из формулировок закона сохранения энергии. Она запрещает, в частности, процессы, в которых  $W \neq 0$  при  $Q = \Delta U = 0$ , т.е. получение работы без затраты тепла и изменения внутренней энергии. (Запрет на вечные двигатели первого рода).

В дальнейшем *всегда* будет пониматься, что  $\Delta$  (разность) чего бы то ни было, это разность между *конечным и начальным* состояниями.

Важно также договориться о знаках тепла и работы. В термодинамике знаки рассматриваются с точки зрения *системы*. То, что «входит» в систему, имеет знак «+», что «покидает» её – знак «-».

Т.е. работа, совершаемая НАД системой положительна (+W), а совершаемая системой НАД окружающей средой – отрицательна (-W).

Аналогично, тепло, поступающее в систему (отнимаемое от окружающей среды в *эндотермическом процессе*) – положительно (+Q), а тепло, отдаваемое системой (выделяющееся в окружающей среде в *экзотермическом процессе*) – отрицательно (-Q).

### Термодинамическая функция энтальпия.

Рассмотрим изобарический процесс ( $P=\text{const}$ ). Система переходит из состояния 1 в состояние 2 с тепловым эффектом  $Q_p$  Для него:

$$Q = Q_p; \Delta U = U_2 - U_1; W = P(V_2 - V_1)$$

Отсюда:

$$Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Выражения в скобках являются выражениями новой функции состояния. Такая функция состояния называется *энтальпией* и обозначается H:

$$H = U + PV$$

Из проведенного анализа ясно, что:

$$Q_p = \Delta H$$

Т.е. энтальпия – это функция состояния термодинамической системы, определяющая тепловой эффект изобарического процесса.

Энтальпия – экстенсивная и аддитивная функция состояния.

### Тепловой эффект реакции.

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, выделяющейся в экзотермических процессах или поглощающейся в эндотермических процессах при осуществлении реакции при постоянном давлении или постоянном объеме и равенстве температур начального и конечного состояний системы.

Изучением тепловых эффектов реакций занимается термохимия. Наиболее распространенным является метод работы и расчетов при постоянном давлении.

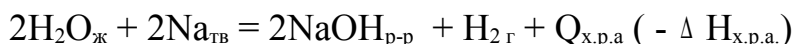
В термохимии, в отличие от химической термодинамики, процессы рассматриваются с точки зрения окружающей среды, а потому знаки

тепловых эффектов обратные – «+» для экзотермических и «-» для эндотермических процессов. Иными словами:

$$Q_{x.p.} = - \Delta H_{x.p.} \text{ (или } Q_r = -\Delta H_r)$$

Индекс r- от reaction, реакция

При записи стехиометрических уравнений в термохимии обязательно указывается агрегатное состояние реагентов и продуктов реакции, а также тепловой эффект:



В термохимии введено важное понятие о *теплоте образования* химического соединения.

Теплота образования химического соединения – это удельный тепловой эффект реакции образования химического соединения из чистых простых веществ, находящихся в равновесном состоянии при стандартных условиях.

Удельный – значит приходящийся на 1 моль вещества.

Стандартные условия – это давление  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  (1 атм) и фиксированная температура (обычно - 298К).

Из определения следует, что теплота образования чистых простых веществ равна нулю.

Например, для реакции  $\text{C}_{\text{графит}} + \text{O}_{2\text{г}} = \text{CO}_2 + Q_{x.p.}$ , проведенной в стандартных условиях,  $Q_{x.p.} = Q_{\text{обр. CO}_2}$ .

В результате большого объема экспериментальных исследований составлены таблицы теплот образования для огромного количества веществ. Они представлены в виде стандартных энтальпий образования, имеющих вид:

$$\Delta_f H_{298\text{A}}^0$$

где индекс f означает formation – образование, индекс <sup>0</sup> – стандартное состояние, 298 – температуру, А – указывает на вещество (скажем, А). Последний индекс часто опускают, вынося указание на формулу вещества в шапку таблицы.

Величина  $\Delta_f H_{298}^0$  имеет размерность **кДж/моль** и относится к образованию *одного моля* данного вещества А.

### Закон Гесса. Термохимические расчеты.

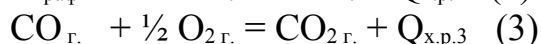
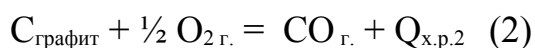
Тепловые эффекты химических реакций подчиняются **закону Гесса**.<sup>3</sup> Он гласит: тепловой эффект химической реакции определяется только начальным и конечным состоянием реакционной системы и не зависит от пути протекания процесса.

Под путем процесса понимается количество промежуточных реакций. Так, например, сгорание графита можно провести двумя путями.

1. Прямое взаимодействие:



2. Через промежуточное окисление графита до монооксида углерода (угарного газа):



В соответствии с законом Гесса, если просуммировать уравнения (2) и (3), и сравнить результат с уравнением (1), мы получим:

$$Q_{\text{х.р.2}} + Q_{\text{х.р.3}} = Q_{\text{х.р.1}}$$

С математической точки зрения закон Гесса равносильно утверждению о том, что **термохимические уравнения подчиняются обычным алгебраическим правилам.**

Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты химических реакций, которые сложно осуществить экспериментально, исходя из данных по реакциям, более экспериментально доступным.

Важным следствием из закона Гесса является утверждение о том, что **тепловой эффект химической реакции может быть вычислен как разность сумм теплот образования продуктов реакции и теплот образования реагентов.**

Так, для реакции:



$$\Delta H_{\text{х.р.}} = (c \Delta_f H^0_{298\text{C}} + d \Delta_f H^0_{298\text{D}}) - (a \Delta_f H^0_{298\text{A}} + b \Delta_f H^0_{298\text{B}})$$

$$\text{Или: } \Delta H_{\text{х.р.}} = \sum v_j \Delta_f H^0_{Tj} - \sum v_i \Delta_f H^0_{Ti}$$

где  $v$  - стехиометрические коэффициенты, а индекс  $i$  относится к реагентам, а индекс  $j$  - к продуктам реакции.

Кроме таблиц (баз данных) по энтальпиям (теплотам) образования химических соединений составлены также (особенно для органических веществ) аналогичные таблицы по теплотам (энтальпиям) сгорания. ( $\Delta_f H^0_{298\text{A}}$  Индекс с - от combustion, сгорание)

Таким образом, мы рассмотрели первую задачу, которую поставили при начале обсуждения темы - задачу об энергетике химических реакций.

## Второй закон (Начало) термодинамики. Понятие об энтропии.

### О недостаточности Первого Начала термодинамики для описания термодинамических процессов

В XIX веке авторитетные химики Томсен и Бертло полагали, что самопроизвольно протекают только экзотермические процессы.

Это правило не противоречит Первому Началу термодинамики и действительно часто оправдывается на практике.

Однако известны и самопроизвольные процессы, идущие с поглощением тепла – самопроизвольные эндотермические процессы.

Если взять стаканчик с сухой солью (роданид аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$  или нитрат калия), поставить его на мокрую фанерку, налить немного воды и перемешать, то соль растворится с таким поглощением тепла, что стаканчик покроется инеем и примерзнет к фанерке.

Чем же объясняется такая возможность?

### Понятие энтропии.

Чтобы это понять, рассмотрим ещё одну функцию состояния, которую ввел в термодинамику Р.Клаузиус при анализе к.п.д. тепловой машины. Оказалось, что для обратимых тепловых процессов, протекающих при постоянной температуре, изменение некоторой величины  $S$  связано с количеством энергии, передаваемой в форме тепла  $\Delta Q_T$  следующим соотношением:

$$\Delta S = \Delta Q_T/T$$

Величина  $S$  является функцией состояния, поскольку, как оказалось, зависит только от природы и параметров системы  $T$ ,  $P$  и  $V$  и не зависит от того, каким путем система приходит из начального в конечное состояние.

Эта функция имеет размерность  $\text{Дж}/\text{К}$  и называется *энтропией*.

Энтропия – экстенсивная функция состояния, поэтому для удобства сравнения различных систем (а в химии системы различаются по составу) чаще используется удельная характеристика – энтропия одного моля вещества в системе, имеющая размерность  $\text{Дж}/(\text{моль К})$ .

Обратим внимание вот на что. В правой части – строго фиксированная температура. А потому передаваемое здесь тепло *не изменяет среднюю кинетическую энергию частиц в системе*. Но что же тогда меняется?

Поскольку тепло – это та часть кинетической энергии частиц системы, которая связана исключительно с *хаотическим движением*, можно сказать, что понятие тепла *выявляет особую качественную характеристику системы – её хаотичность*. А *энтропия – количественная мера хаотичности системы*.



Осознание понятия термодинамической энтропии, количественно характеризующей хаос, утвердила и сам хаос как одно из объективных качеств окружающего нас физического мира, равнозначное таким его характеристикам, как энергия, масса, объем, давление.

К таким же выводам приводит и другой подход к определению энтропии, который развил Л.Больцман, исходя из вероятностного подхода к описанию термодинамических систем.

Больцман связал хаотичность с непредсказуемостью – чем более хаотична система, тем более трудно предсказать ее конкретную структуру при заданном термодинамическом состоянии, т.е. при заданных параметрах. Например, для газов, указать конкретные координаты и импульсы всех молекул в заданном объеме при определенных P,V,T. Он ввел и меру сложности предсказания – термодинамическую вероятность W.

Термодинамическая вероятность W – это число возможных микросостояний системы, которые обеспечивают параметры данного макросостояния.

Больцман показал, что такая, вероятностная, трактовка хаотичности связана с энтропией по Клаузиусу соотношением:

$$S = k * \ln W$$

где k – постоянная Больцмана ( $1,38 * 10^{-23}$  Дж/К), а W – термодинамическая вероятность данного состояния.

Вот пример связи S и W. Рассмотрим такой вопрос: сколькими способами (взаимным расположением в пространстве и заданием энергетического состояния) можно реализовать систему, содержащую 1 моль газообразного водорода при давлении  $1,013 * 10^5$  Па и температуре 298 К?

Энтропия моля водорода при этих (стандартных) условиях равна  $S^0_{298 H_2} = 130,59$  Дж/(моль К).

Расчет по формуле Больцмана дает:

$$W \approx \exp(1000000000000000000000000)$$

Вот таково число вариантов размещения в 22,4 литра пространства  $6,02 * 10^{23}$  штук молекул водорода при стандартных условиях.

Согласитесь, что это «стандартное состояние» весьма хаотично!

Расчет изменения энтропии в конкретных процессах является хорошо разработанным разделом термодинамики.

После введения понятия энтропии оказалось, что в термодинамических системах помимо Первого, существует и действует

### Второй закон (Второе Начало) термодинамики.

Он имеет много формулировок, первую из которых дал Клаузиус в 1850 году, однако для нас будет важна такая:

В изолированных системах самопроизвольно протекают только процессы, не сопровождающиеся уменьшением энтропии.<sup>14</sup>

Математически это записывается так:

$$dS_{ad} \geq 0 \text{ (Здесь индекс ad означает адиабатический процесс).}$$

Равенство нулю возможно при обратимом проведении циклических процессов.

Следует подчеркнуть, что действие Второго Начала термодинамики строго ограничено ТОЛЬКО изолированными системами. А вот понятие энтропии, которое породило этот закон, применимо ко всем видам термодинамических систем и играет важную роль в понимании хода всех термодинамических процессов.

И вне рамок адиабатических процессов энтропия, по физическому смыслу представляющая хаос, если в системе ей не противостоит какая-то противодействующая причина, стремится к возрастанию.

### Третий закон термодинамики. Расчет абсолютных значений стандартных энтропий веществ.

Для вычисления стандартных энтропий веществ важное значение имеет Третий закон (Начало) термодинамики, сформулированный В.Нернстом<sup>15</sup> (Теорема Нернста 1905) и М.Планком<sup>16</sup> (Постулат Планка 1911).

Третье начало гласит, что при стремлении температуры к нулю, энтропия для равновесных состояний также стремится к нулю.<sup>17</sup>

Хотя достижение такого состояния невозможно из-за квантовой природы движения и запрещено соотношением неопределенностей Гейзенберга, но численные значения «нулевой энтропии» столь малы, что не мешают составить таблицы абсолютных значений стандартных энтропий веществ  $S^0_{298}$  (Дж/мольК).

### Дополнительный материал:

Кроме того, различают равновесные и стационарные состояния систем. Равновесные системы самопроизвольно не изменяют своих состояний. Стационарные системы могут самопроизвольно изменить свою структуру или состояние. Например, металлическое олово может самопроизвольно при низкой температуре превратиться в серый порошок.

Нулевой закон (Нулевое начало) термодинамики – понятие о температуре.

Остановимся на параметре Т. Это – абсолютная температура в Кельвинах. Она характеризует среднюю кинетическую энергию хаотического движения, приходящуюся на 1 степень свободы частицы системы:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} i k T$$

где  $i$  – число степеней свободы,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\langle E \rangle$  – средняя кинетическая энергия хаотического движения.

$i=3$  для одноатомных молекул (три направления свободного движения),  $i=5$  для двухатомных (свободное движение плюс два вращения),  $i=6$  для трехатомных и более (свободное движение плюс три вращения).

С точки зрения термодинамики температура – особый параметр. Она является индикатором направления передачи тепла – самопроизвольно тепло передается от более горячего тела к более холодному.

Нулевой закон термодинамики гласит:

Две системы, находящиеся в тепловом равновесии с третьей, находятся в равновесии и друг с другом. При этом все три системы характеризуются одинаковым значением определяющего это равенство параметра – температуры.

Этот закон был сформулирован Ральфом Говардом Фаулером в 1931 г.



Фаулер (1899-1944) – англ. физик, член Лондонского королевского общества, создатель теории нейтронных звезд).

Когда изменение внутренней энергии бесконечно мало, оно является полным дифференциалом внутренней энергии  $dU$ , и Первое начало термодинамики записывается в виде:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

Здесь введено специальное обозначение  $\delta$  для обозначения бесконечно малых изменений тепла и работы, чтобы подчеркнуть, что  $Q$  и  $W$  являются параметрами пути процесса, а  $U$  – параметром состояния системы. Ни тепло, ни работа *по отдельности* таковыми не являются. Математически это объясняется тем, что полный дифференциал выражается через производные и приращения *независимых переменных*, в данном случае – параметров системы.

Гесс Герман Иванович



См. о нем [http://www.biografija.ru/show\\_bio.aspx?id=24533](http://www.biografija.ru/show_bio.aspx?id=24533)

Ханс Томсен



См. о нем здесь <http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/History/Persones/Thomsen.html>

### ■ Пьер-Эжен-Марселен Бертло

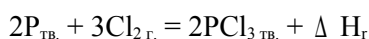


См. о нем здесь

<http://www.alhimik.ru/teleclass/pril/berthelot.shtml>

■ Например, создадим систему из первоначально пространственно разделенных веществ – красного фосфора Р и хлора Cl<sub>2</sub>. Для этого соединим эти вещества в одном объеме.

Фосфор взаимодействует с хлором по реакции:



Тепла, выделяющегося в этой реакции достаточно для самовоспламенения реакционной смеси.

■ Этот процесс показан в фильме об энергетике химических процессов.

<http://rutube.ru/tracks/2865622.html>

### ■ Рудольф Юлиус Клаузиус



См. о нем здесь

<http://www.krugosvet.ru/articles/04/1000431/1000431a1.htm>

■ В пределе соотношение, введенное Клаузиусом (и называемое формулой Клаузиуса) выглядит так:

$$dS = \delta \frac{Q_{\text{T}}}{T}$$

Формула Клаузиуса является определением термодинамической энтропии как функции состояния.

■ Более того, именно обсуждение понятия энтропии в термодинамике показало, что хаос – всеобщая характеристика систем, содержащих большое число элементов даже и не физической природы. Например, хаос оказался одной из характеристик семиотических (знаковых) систем и это понятие играет важную роль при описании процессов передачи информации.

**Людвиг Больцман**



См. о нем здесь [http://www.kirsoft.com.ru/freedom/KSNews\\_340.htm](http://www.kirsoft.com.ru/freedom/KSNews_340.htm)

**Изменение энтропии в некоторых процессах.**

Во всех процессах, сопровождающихся хаотизацией структуры системы – плавление кристаллов, испарение жидкостей, расширение газов, смешение и растворение, химические реакции разложения, происходит увеличение энтропии.

В обратных им процессах – кристаллизации, конденсации паров, сжатии газов, процессах мембранного разделения, химических реакциях синтеза, где порядок расположения элементов системы возрастает, происходит уменьшение энтропии.

Рассмотрим несколько примеров расчета энтропии для типичных термодинамических систем и процессов.

Изменение энтропии при фазовых переходах первого рода

Фазовые переходы первого рода – это процессы перехода вещества из одной фазы в другую, сопровождающиеся поглощением или выделением тепла. Это – плавление, кипение, сублимация и др.

Для указанных процессов:

$$dS_{\text{trs}} = \delta Q_{\text{trs}}/T_{\text{trs}}$$

Интегрирование этого уравнения дает выражение:

$$\Delta S_{\text{trs}} = Q_{\text{trs}}/T_{\text{trs}}$$

где  $\Delta S_{\text{trs}}$  – энтропия фазового перехода (transition – переход);

$Q_{\text{trs}}$  – скрытая теплота фазового перехода

$T_{\text{trs}}$  – температура фазового перехода

Величина  $Q_{\text{trs}}$  называется скрытой теплотой потому, что эта теплота не изменяет температуру системы, а целиком используется для совершения работы по разрыву связей частиц конденсированной фазы.

Изменение энтропии при изобарическом нагреве идеального газа

Запишем формулу Клаузиуса для изобарического нагрева одного моля идеального газа, памятуя о том, что для изобарического процесса  $Q_p = \Delta H$ , а  $dH = c_p dT$  ( $H$  – энтальпия, а  $c_p$  – теплоемкость при постоянном давлении) :

$$dS_p = \delta Q_p/T = dH/T = c_p dT/T$$

Интегрирование этого выражения даст:

$$\Delta S_p = c_p \cdot \ln(T_2/T_1)$$

Можно показать, что это выражение применимо и к конденсированным фазам.

Изменение энтропии при изотермическом расширении идеального газа

При изотермическом расширении идеального газа его внутренняя энергия не меняется ( $U = \text{const}$ ). Давление при этом падает, а объем растет. Газ совершает работу в окружающей среде. В соответствии с Первым началом термодинамики  $\delta Q_T = dW$ . Бесконечно-малая работа при изменении объема равна произведению давления  $P$  на изменение объема  $dW = PdV$ .

В ходе процесса расширения газа при бесконечно малом изменении объема  $dV$  давление уменьшается на величину  $dP$ . Среднее давление равно  $[P + (P - dP)]/2 = P - dP/2$ . Тогда элементарная работа  $dW = (P - dP/2)dV = PdV - dPdV/2$ . Пренебрегая бесконечно-малой второго порядка  $dPdV/2$  окончательно получаем  $dW = PdV$

Теперь по формуле Клаузиуса для одного моля этого газа:

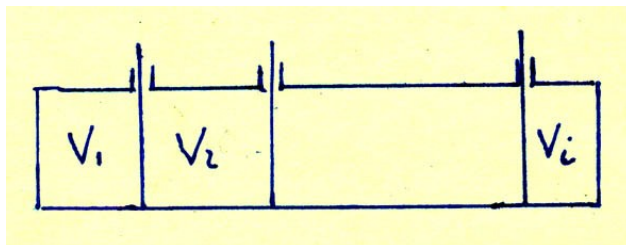
$$dS_T = \delta Q_T/T = PdV/T = (RT/V)dV = (R/V)dV$$

Интегрирование этого выражения и учет того, что  $PV = \text{const}$ , даст:

$$\Delta S_T = R \cdot \ln(V_2/V_1) = R \cdot \ln(P_1/P_2)$$

Изменение энтропии при смешении химически не взаимодействующих веществ

Рассмотрим сосуд, разделенный перегородками на  $i$  частей, заполненных разными идеальными газами. Все они находятся при одинаковом давлении  $P$  и температуре  $T$ .



Удалим перегородки. Тогда каждый газ будет расширяться, занимая весь объем

сосуда 
$$V = \sum_{k=1}^{k=i} V_k$$

Количества каждого из компонентов в смеси –  $n_k$ . Изменение энтропии при смешении ( $\Delta_{\text{mix}} S_k$ ) каждого  $k$ -го компонента равно:

$$\Delta_{\text{mix}} S_k = R \cdot n_k \cdot \ln(V/V_k)$$

Поскольку энтропия – функция экстенсивная, общее изменение энтропии при смешении  $i$  компонентов будет равно сумме изменений энтропии каждого компонента:

$$\Delta_{\text{mix}} S = \sum_{k=1}^{k=i} \Delta_{\text{mix}} S_k = R \sum_{k=1}^{k=i} n_k \ln(V / V_k)$$

Учитывая, что для идеального газа объёмные доли и мольные доли совпадают, можно записать:

$$X_k = V_k / V = n_k / n$$

Подставляя это выражение в выражение для  $\Delta_{\text{mix}} S_k$ , и деля его на  $n$  (общее число молей в системе), получаем окончательную формулу для изменения энтропии системы при смешении в ней одного моля чистых компонентов:

$$\Delta_{\text{mix}} S_{\text{1моль смеси}} = - R \sum_{k=1}^{k=i} X_k \ln X_k$$

Для одного моля компонента, находящегося в смеси, будем иметь приращение его энтропии:

$$\Delta_{\text{mix}} S_{\text{1моль компонента в смеси}} = - R X_k \ln X_k$$

Исходя из этого можно записать:

$$S_{\text{1моль компонента в смеси}} = S_{\text{1моль чистого компонента}} + \Delta_{\text{mix}} S_{\text{1моль компонента в смеси}}$$

Или для конкретного состояния:

$$S_{\text{1моль компонента в смеси}} = S_{\text{1моль чистого компонента}} - R X_k \ln X_k$$

Эти соотношения применимы и для конденсированных систем.

Из полученных формул видно, что чем более разбавлена смесь, тем больше в ней хаос и тем большую энергию нужно приложить, чтобы его преодолеть и выделить чистый компонент. Вот почему пока нерентабельна, скажем, добыча золота из морской воды.

**■** Анализ формулы Клаузиуса позволяет более глубоко понять и сущность параметра температуры и ее связь со Вторым началом термодинамики. Действительно, из формулы Клаузиуса имеем:

$$T = \delta Q_T / dS$$

Отсюда видно, что температура характеризует «насыщенность» тепловой энергией каждой энтропийной единицы, т.е. хаос при высокой температуре требует для своего поддержания больше тепловой энергии, чем при низких. Одно и то же изменение энтропии при высокой температуре дает (или требует) больше тепловой энергии, чем при низкой.

Последнее утверждение можно сформулировать и по-другому: одно и то же количество тепла при низкой температуре изменяет энтропию больше, чем при высокой. Это означает, что когда тела с разной температурой приведены в контакт, тепло будет, в соответствии со вторым началом термодинамики, самопроизвольно передаваться от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой. Ведь при этом общая энтропия системы будет возрастать!

**■ Вальтер Нернст**

См. о нем здесь

<http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/History/Persones/Nernst.html>)

**■ Макс Планк**

См. о нем здесь [http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BB%D0%B0%D0%BD%D0%BA%2C\\_%D0%9C%D0%B0%D0%BA%D1%81\\_%D0%9A](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BB%D0%B0%D0%BD%D0%BA%2C_%D0%9C%D0%B0%D0%BA%D1%81_%D0%9A)

[\\_%D0%B0%D1%80%D0%BB\\_%D0%AD%D1%80%D0%BD%D1%81%D1%82\\_%D0%9B%D1%8E%D0%B4%D0%B2%D0%B8%D0%B3](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%B0%D1%80%D0%BB_%D0%AD%D1%80%D0%BD%D1%81%D1%82_%D0%9B%D1%8E%D0%B4%D0%B2%D0%B8%D0%B3))

**■** Справедливость этого утверждения подтверждается и формулировкой Больцмана – при стремлении к абсолютному нулю температуры энергия движения уменьшается и термодинамическая вероятность  $W$  также уменьшается. При полной остановке движения система оказывается в единственном состоянии,  $W=1$  и  $S=0$ .

**■** Дополнительно можно проработать вопросы химической термодинамики по источникам:

Учебник [1] стр. 176 – 190

Учебник [2] стр. 148 – 174,

А также по интернет-источникам:

<http://www.tstu.ru/education/elib/pdf/2005/kilimnik.pdf> ,

[http://www.ssga.ru/AllMetodMaterial/metod\\_mat\\_for\\_ioot/metodichki/Dikusar%20vvod/4-1.html#41](http://www.ssga.ru/AllMetodMaterial/metod_mat_for_ioot/metodichki/Dikusar%20vvod/4-1.html#41),

<http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D1%80%D0%BC%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%BD%D0%B0%D0%BC%D0%B8%D0%BA%D0%B0>