

# Физическая

# ХИМИЯ

Тема 3

## Термодинамика.

## 2 закон термодинамики. Энтропия

# 2. Химическая термодинамика

## 2.6. Второй закон термодинамики

---

### 2.6.1. Обратимые и необратимые процессы

- ▣ **Обратимый процесс (то есть равновесный)** — термодинамический процесс, который может проходить как в прямом, так и в обратном направлении, проходя через одинаковые промежуточные состояния, причем система возвращается в исходное состояние без затрат энергии, и в окружающей среде не остается макроскопических изменений.
- ▣ Обратимый процесс можно в любой момент заставить протекать в обратном направлении, изменив какую-либо независимую переменную на бесконечно малую величину.
- ▣ Для обратимости необходимо, чтобы изменение внешних параметров осуществлялось достаточно медленно, так, чтобы система успевала вернуться к состоянию равновесия, или, иначе говоря, чтобы все промежуточные состояния были равновесными.
- ▣ **Необратимым (неравновесным)** называется процесс, который нельзя провести в противоположном направлении через все те же самые промежуточные состояния.
- ▣ Все реальные процессы необратимы.
- ▣ Необратимый процесс заканчивается достижением состояния равновесия

## 2. Химическая термодинамика

### 2.6. Второй закон термодинамики

#### Обратимые процессы

□ Качание маятника без трения

□ Сжатие  $\Leftrightarrow$  расширение

□ S  $\overset{\text{плавление}}{\Leftrightarrow} \text{L}$   
кристаллизация

□ L  $\overset{\text{испарение}}{\Leftrightarrow} \text{G}$   
конденсация

□ S  $\overset{\text{растворение}}{\Leftrightarrow} \text{Ls}$   
осаждение

□ S<sub>1</sub>  $\overset{\text{фазовый переход}}{\Leftrightarrow} \text{S}_2$

#### Необратимые процессы

□ Расширение газа в вакуум

□ Передача тепла от горячего тела к холодному

□ Выпечка хлеба

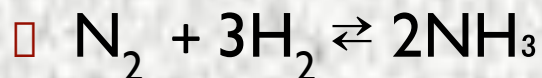
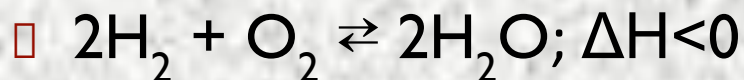
□ Полная денатурация белка (попробуйте из яичницы слепить обратно яйцо )

## 2. Химическая термодинамика

### 2.6. Второй закон термодинамики

**Необратимые**

#### **Обратимые химические превращения**



□ Гидролиз солей

□ Термокраски

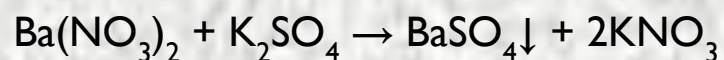
(термоиндикаторы):

$\text{Ag}_2\text{HgI}_4$  (жёлтый-т.коричневый,  $50^\circ\text{C}$ )

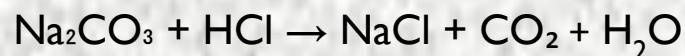
$\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  (красный-коричневый,  $65^\circ\text{C}$ )

#### **химические превращения**

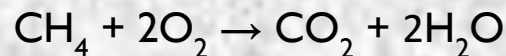
□ Реакции в растворах, идущие с образованием осадка



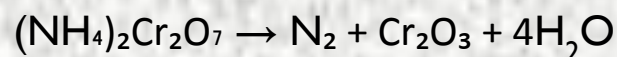
□ Реакции в растворах, идущие с образованием газа



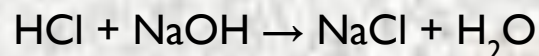
□ Реакции горения



□ Многие реакции разложения



□ Реакции нейтрализации (кислотно-основное титрование)



**Необратимость – в открытых системах**

## 2. Химическая термодинамика

### 2.6. Второй закон термодинамики

---

#### 2.6.2. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы

- Существуют явления, которые происходят сами по себе, и явления, которые сами по себе происходить не могут (приведите примеры).
- **Самопроизвольные процессы** – это процессы, которые совершаются без внешнего воздействия (затрат энергии извне).
- **Несамостоятельные процессы** – это процессы, которые происходят под воздействием каких-либо усилий (затрат энергии извне).

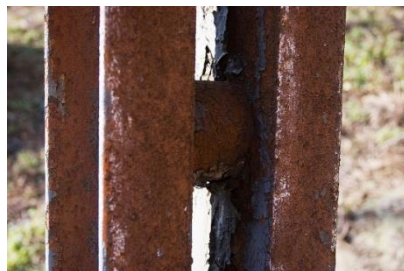
# 2. Химическая термодинамика

## 2.6. Второй закон термодинамики

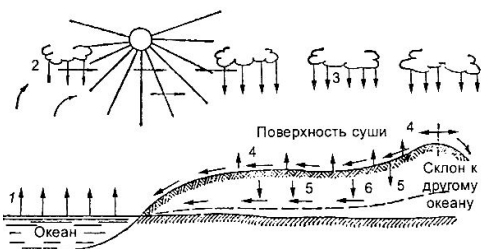
### Самопроизвольные процессы



1. Камень скатывается с горы



2. Ржавление железа



3. Круговорот воды



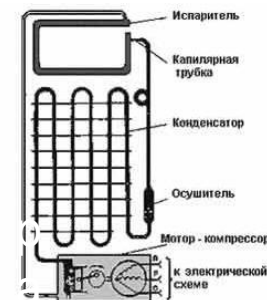
4. Диффузия в газах и жидкостях

5. Распад электролитов на ионы в водных растворах:  $KMnO_4 \rightarrow K_{aq}^+ + MnO_4^-_{aq}$

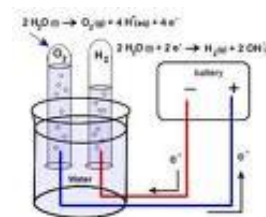
### Несамостоятельные процессы



1. Сжатие газа



Принципиальная схема холодильного агрегата бытового холодильника.



3. Электролиз воды

2. Работа холодильника



4. Накачивание велосипедной шины насосом

## 2. Химическая термодинамика

### 2.6. Второй закон термодинамики

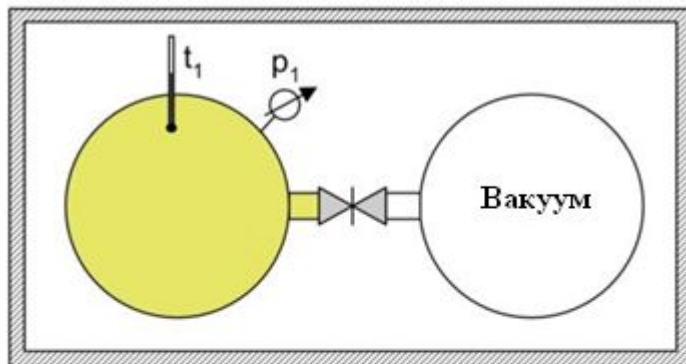
---

Все самопроизвольные процессы имеют определенное направление. Так, самопроизвольно теплота переходит от нагретого тела к холодному; жидкости в поле сил тяжести текут от верхнего уровня к нижнему; газ переходит из области большого давления в область меньшего давления; в растворах и газовых смесях самопроизвольно выравниваются концентрации за счет процессов диффузии и конвекции. Направленность процессов не может быть установлена первым началом термодинамики. В соответствии с первым началом термодинамики, не запрещен, например, самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему, если общий запас внутренней энергии системы при этом не изменится. Не противоречит 1-му началу и такой нереальный процесс, как самопроизвольное разделение газов, т.е. процесс, обратный диффузии. Недостаточность 1-го начала термодинамики для определения направления процессов привела к установлению второго начала.

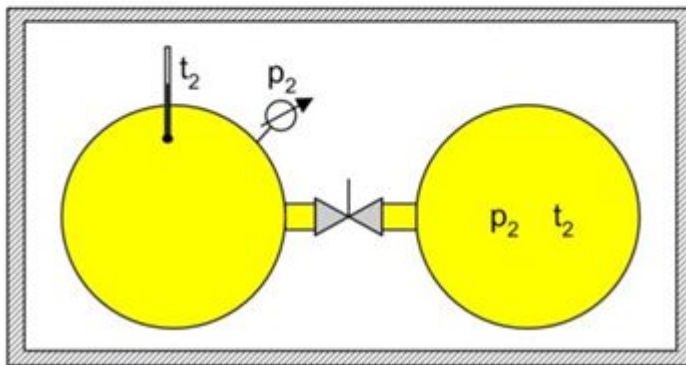
## 2. Химическая термодинамика

### 2.6. Второй закон термодинамики

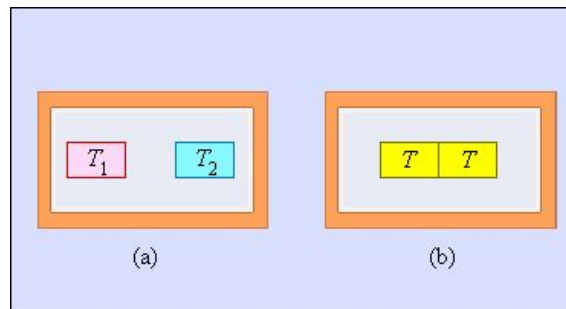
Начальное состояние



Конечное состояние



Самопроизвольный процесс – расширение газа в вакуум



Самопроизвольный процесс – переход тепла от горячего тела к холодному

Необратимые процессы самопроизвольно идут только в одном определённом направлении - в направлении **выравнивания интенсивного параметра** (температуры, давления, заряда, уровня горизонтального положения, химического потенциала и т.д.) до тех пор, пока это выравнивание не произойдет и процесс станет равновесным.

$T_1 = T_2$  термическое равновесие

$p_1 = p_2$  механическое равновесие

$\mu_1 = \mu_2$  химическое равновесие



## 2. Химическая термодинамика

### 2.6. Второй закон термодинамики

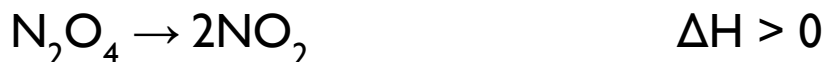
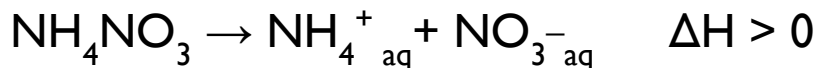
---

**Как определить, будет ли процесс протекать самопроизвольно или нет?**

- Принцип Бертелло-Томсена (середина 19 века): из числа возможных реакций происходит та, которая сопровождается наибольшим выделением тепла.
- Согласно этому принципу самопроизвольно могут протекать только экзотермические реакции:



- Установлено, что для 95% всех необратимых реакций принцип соблюдается, однако для 5% реакций существует обратная зависимость:



- Следовательно, самопроизвольно могут происходить и эндотермические процессы, если в результате их система переходит в более разупорядоченное состояние.
  - Итак, **выделение или поглощение системой теплоты (энтальпийный фактор) не позволяет судить о возможности того или иного процесса.**
-

## 2. Химическая термодинамика

### 2.6. Второй закон термодинамики

---

- Первый закон термодинамики не может отличить обратимые процессы от необратимых. Он просто требует от термодинамического процесса (в том числе и химических реакций) определенного энергетического баланса и ничего не говорит о том, возможен такой процесс или нет.
- Направление самопроизвольно протекающих процессов устанавливает **второй закон термодинамики**.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.6. Второй закон термодинамики

---

#### 2.6.3. Формулировки второго закона термодинамики

- «Чудес не бывает»
- Второй закон термодинамики устанавливает, возможен или невозможен при данных условиях тот или иной процесс и каким будет его результат при заданных условиях
  
- Второй закон термодинамики дает ответы на вопросы:
  1. В каком направлении будет в действительности протекать процесс
  2. При каком соотношении концентраций установится состояние равновесия химической реакции
  3. Как температура и давление влияют на состояние равновесия реакции

## 2. Химическая термодинамика

### 2.6. Второй закон термодинамики

---

Формулировки второго закона термодинамики:

Формулировка Клаузиуса: (1850): теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более тепловому, тогда как передача теплоты от теплого тела к холодному может быть единственным результатом процессов

Формулировка Томсона: (1851): никакая совокупность процессов не может сводиться только к превращению теплоты в работу, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процесса.

Формулировка Оствальда: невозможно создание вечного двигателя второго рода, т.е. такой машины, которая производила бы работу только за счет поглощения теплоты из окружающей среды без передачи части теплоты холодильнику (невозможно всю внутреннюю энергию системы превратить в работу).

Формулировка Больцмана: изолированная система эволюционирует преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.6. Второй закон термодинамики

---

#### Термодинамическая формулировка второго закона:

- Существует экстенсивная функция состояния термодинамической системы, называемая **энтропией  $S$** , изменение которой в изолированной системе\* следующим образом связано с поглощаемой теплотой и температурой:

$$dS > \frac{\delta Q}{T}; \quad \Delta S > 0 \quad \text{самопроизвольный процесс}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}; \quad \Delta S = 0 \quad \text{равновесный (обратимый) процесс}$$

$$dS < \frac{\delta Q}{T}; \quad \Delta S < 0 \quad \text{несамопроизвольный процесс}$$

\*Изолированная система:  $U = \text{const}, V = \text{const}, \delta Q = 0$

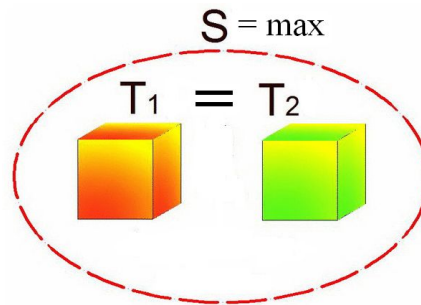
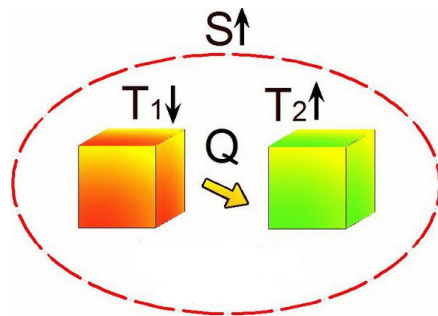
# 2. Химическая термодинамика

## 2.6. Второй закон термодинамики

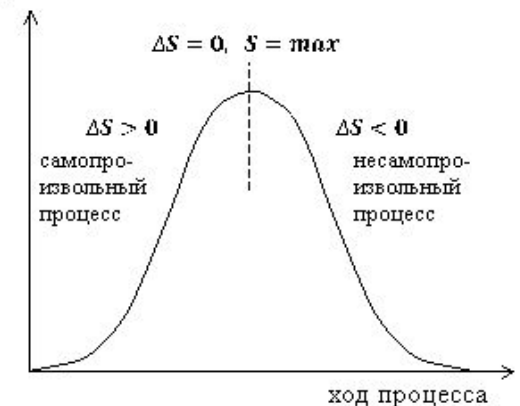
- Второй закон – закон неубывания (или закон возрастания) энтропии:  
в адиабатически изолированной термодинамической системе энтропия не может убывать: она или сохраняется, если в системе происходят только обратимые процессы, или возрастает, если в системе протекает хотя бы один необратимый процесс.

$$dS \geq 0$$

- В любом необратимом процессе при отсутствии взаимодействия с окружающей средой (изолированная система) установление равновесия сопровождается монотонным возрастанием энтропии ( $dS > 0$  и  $\Delta S > 0$ ).
- Отсюда следует, что при состоянии термодинамического равновесия энтропия изолированной системы достигает своего максимума (энтропия



Изменение энтропии в изолированной системе



## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтропия

- Понятие энтропии было впервые введено в 1865 году Рудольфом Клаузиусом.
- *Изменение энтропии* термодинамической системы при **обратимом процессе** есть отношение изменения общего количества тепла, которым система обменивается с окружающей средой,  $\Delta Q$  к величине абсолютной температур  $T$ .

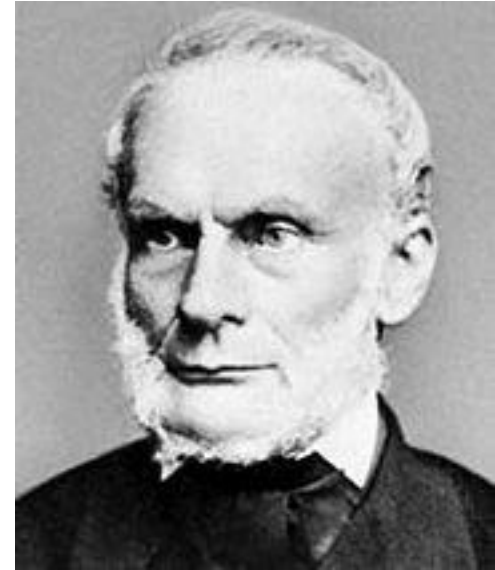
$$S_A - S_B = \Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

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

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{\delta A}{T}.$$

$$\delta Q_{\text{обп}} = TdS,$$

$$dU = T \cdot dS - \delta A.$$



Clausius, Rudolf Julius Emanuel  
1822-1888

## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтропия

---

- ▣ **Физический смысл энтропии** - количество связанной энергии, отнесенное к одному градусу:

$$s = \frac{Q}{T}$$

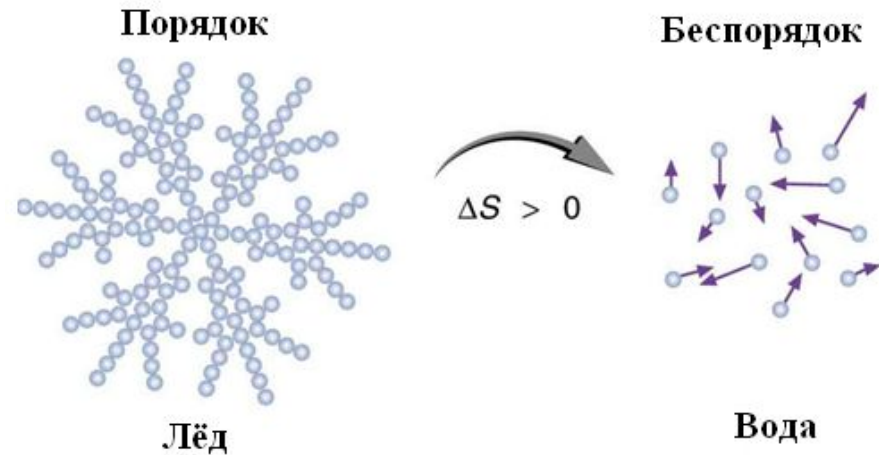
- ▣ Энтропия - это термодинамическая функция состояния, то есть любому состоянию соответствует вполне определенное значение энтропии.
- ▣ Энтропия определяет возможность, направленность и предел всех процессов.
- ▣ Энтропия выражает способность энергии к превращениям: чем больше энтропия системы, тем меньше заключенная в ней энергия способна к превращениям.
- ▣ <http://www.youtube.com/watch?v=xyDJCqd86Wc>





# 2. Химическая термодинамика

## 2.7. Энтропия- мера беспорядка



Плавление льда – типичный пример увеличения энтропии

## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтродия

---

- Энтродия характеризует направление протекания самопроизвольных процессов в термодинамической закрытой системе.

- Неравенство Клаузиуса

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

- Для обратимых процессов энтродия остается постоянной

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

- Для необратимых процессов изменение энтродии всегда положительно

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтропия

---

- Энтропия – экстенсивное свойство системы, зависит от количества вещества (массы) и его природы, а также от температуры

$$[S] = \left[ \frac{\text{энергия}}{\text{температура}} = \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right]$$

- Мольная энтропия

$$[S] = \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}; \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \right]$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтропия

---

Энтропия зависит от:

- агрегатного состояния вещества; энтропия увеличивается при переходе от твердого к жидкому и особенно к газообразному состоянию (вода, лед, пар);
- изотопного состава ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ );
- молярной массы одготипных соединений ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , н- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ );
- строения молекулы (н- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , изо- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ );
- кристаллической структуры (аллотропии) – алмаз, графит.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтропия

---

- Энтропия – функция состояния, поэтому ее изменение не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

- В химической термодинамике широко используют следующие понятия:
  - стандартная энтропия  $S^0$ , т.е. энтропия при давлении  $p=1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм) и температуре 298К (25°C);
  - стандартная энтропия химической реакции, т.е. разница стандартных энтропий продуктов и реагентов

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n_i S_i^0)_{\text{прод}} - \sum (n_i S_i^0)_{\text{исх}}$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтропия

---

Изменение энтропии в фазовых переходах  $\Delta S_{\text{ф.п}}$  можно представить как

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \frac{Q_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}},$$

где  $Q_{\text{ф.п}}$  и  $T_{\text{ф.п}}$  – соответственно, теплота и температура фазового перехода.

Изменение энтропии при бесконечно малом изменении температуры вещества можно представить как

$$dS = \frac{c_p dT}{T}.$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтропия

---

- Энтропия подчиняется закону аддитивности, т.е. энтропия равновесной системы равна сумме энтропий отдельных ее частей, а изменение энтропии всей системы равно сумме изменений энтропии ее частей.
- Изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропий в отдельных стадиях процесса.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтропия

---

- Для обратимых процессов второй закон термодинамики выступает как закон о существовании и сохранении энтропии: при обратимых процессах в изолированной системе энтропия остается постоянной.
- Если обратимый процесс протекает в неизолированной системе, то её энтропия может меняться, но тогда изменяется и энтропия окружающей среды; при этом суммарная энтропия всех тел, участвующих в обратимом процессе, остаётся постоянной.



## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтропия

---

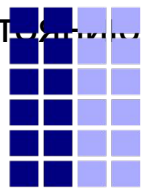
- Для необратимых процессов второй закон термодинамики – это закон существования и возрастания энтропии:  
при протекании необратимого самопроизвольного процесса в изолированной системе энтропия возрастает.
- В неизолированной системе могут протекать процессы, в которых энтропия системы уменьшается, но это сопровождается возрастанием энтропии тел, находящихся во внешней среде и взаимодействующих с системой, на величину, равную или превосходящую уменьшение энтропии системы.

# 2. Химическая термодинамика

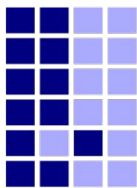
## 2.7. Энтропия

### Статистическая формулировка энтропии

- В 1878 году Л. Больцман дал **вероятностную** трактовку понятия энтропии. Он предложил рассматривать энтропию как **меру статистического беспорядка** в замкнутой термодинамической системе. Все самопроизвольно протекающие процессы в замкнутой системе, приближающие систему к состоянию равновесия и сопровождающиеся ростом энтропии, направлены в сторону увеличения вероятности состояния.
- Всякое состояние макроскопической системы, содержащей большое число частиц, может быть реализовано многими способами. **Термодинамическая вероятность  $W$**  состояния системы – это **число способов**, которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической системы, или число **микросостояний**, осуществляющих данное макросостояние. По определению термодинамическая вероятность  $W \gg 1$ .
- **Энтропия** - число различных микросостояний, которые соответствуют одному же самому макросостоянию.



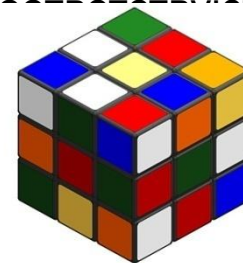
(a)



(b)



(c)

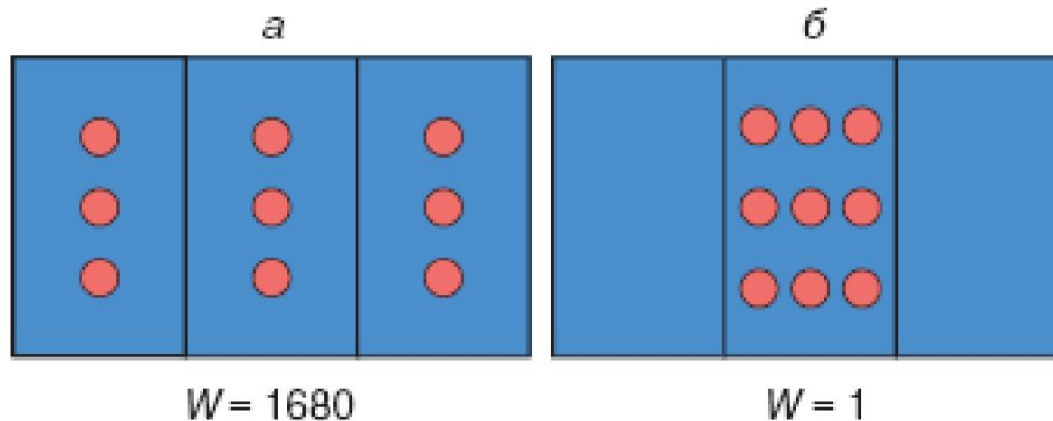


$$S = k \ln W$$
 - уравнение Планка-Больцмана

где  $S$  - энтропия,  $k$  - постоянная Больцмана, равная  $3,8 \cdot 10^{-24}$  Дж  $\cdot$  К $^{-1}$  или  $3,311 \cdot 10^{-24}$  энтропийных единиц или  $1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град или  $3,31 \cdot 10^{-24}$  кал/град

Лед:  $S = 9,8$  э.е.; вода:  $S = 16,7$  э.е.; пар:  $S = 45,1$  э.е.

(энтропийная единица равна 1 кал/град),  $W$  - термодинамическая вероятность, то есть число способов, которыми достигается данное состояние



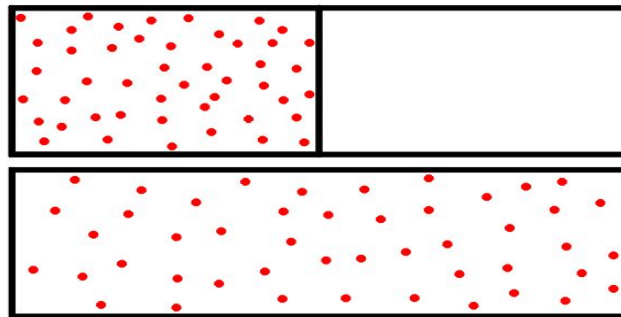
При переходе системы от полного беспорядка (а) к полному порядку (б) меняется термодинамическая вероятность  $W$ , а, следовательно, и энтропия  $S$ , которая, в соответствии с уравнением Планка-Больцмана равна  $S = k \ln W$ . Чем

► больше упорядоченность системы, тем меньше ее энтропия.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтропия

- Например, если в сосуде находится 1 моль газа, то возможно огромное число  $N$  способов размещения молекул по двум половинкам сосуда: где  $N$  – **число Авогадро**. Каждый из них является микросостоянием. Только одно из микросостояний соответствует случаю, когда все молекулы соберутся в одной половинке (например, правой) сосуда. Вероятность такого события практически равна нулю. Наибольшее число микросостояний соответствует равновесному состоянию, при котором молекулы равномерно распределены по всему объему. Поэтому **равновесное состояние является наиболее вероятным**. Равновесное состояние с другой стороны является состоянием наибольшего беспорядка в термодинамической системе и состоянием с максимальной энтропией.



## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтропия

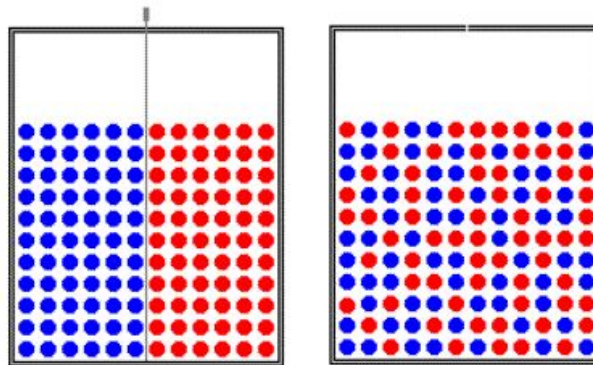
- Согласно Больцману, энтропия  $S$  системы и термодинамическая вероятность  $W$  связаны между собой следующим образом:

$$S = k \cdot \ln W$$

где  $k$  – постоянная Больцмана

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

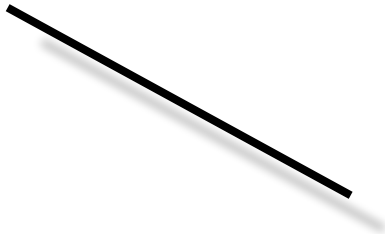
- Таким образом, **энтропия определяется логарифмом числа микросостояний**, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние. Следовательно, энтропия может рассматриваться как мера вероятности состояния термодинамической системы.



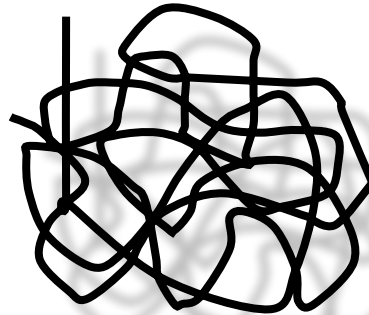
## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтропия

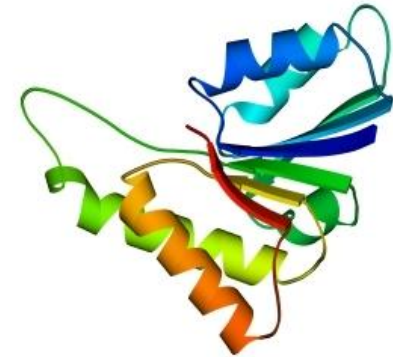
#### Конформации полимерной цепи



прямолинейная  
конформация



«клубок»



«глобула»



Клубок и глобула термодинамически выгодные, так как возрастает число возможных вариантов сворачивания (микросостояний –  $w$ ), что ведет к увеличению  $S$ .

$$S = k \cdot \ln w$$

Критерий самопроизвольного процесса -  
увеличение энтропии ( $\uparrow S$ )

## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтропия

---

- Чем более упорядочено состояние системы, тем меньше его энтропия, и наоборот, чем менее упорядочено вещество, тем больше его энтропия.
- Энтропия 1 моль воды в стандартных условиях  
(Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>)

$$\text{H}_2\text{O} (\text{тв}) = 39,3; \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = 70,0; \text{H}_2\text{O} (\text{г}) = 188,7$$

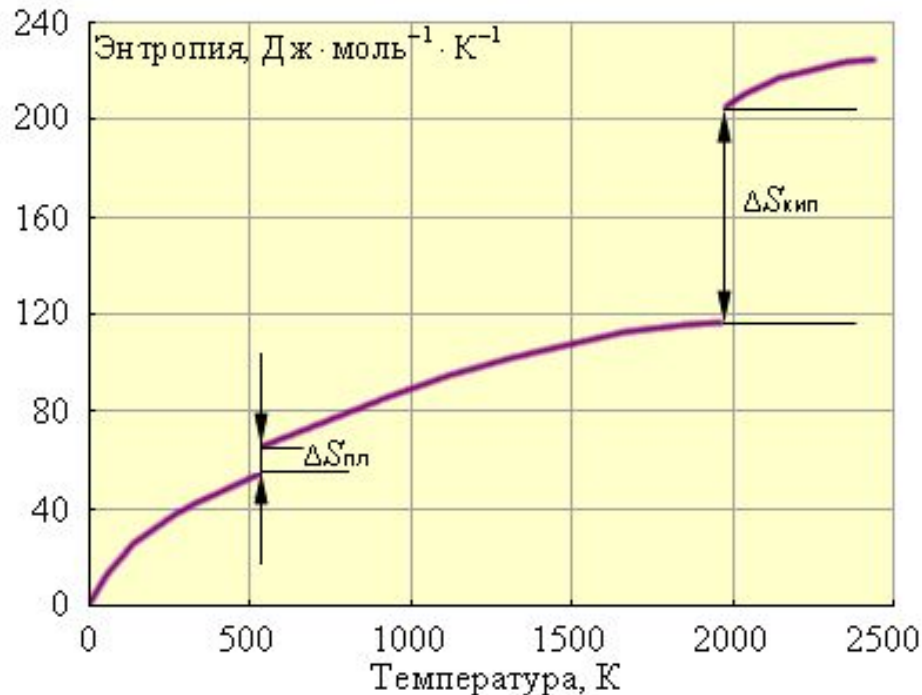
- Энтропия данного количества вещества увеличивается по мере ус~~Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>~~молекул ( )

$$\text{CO} (\text{г}) = 197,4; \text{CO}_2 (\text{г}) = 213$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтропия

- Стремление системы к беспорядку проявляется тем больше, чем выше температура.
- Произведение изменения энтропии системы на температуру  $T\Delta S$  количественно оценивает эту тенденцию и называется энтропийным фактором.





## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтропия

---

Таким образом, энтропия это

- тепловая координата, фактор ёмкости, подобно объёму ( $W=p\Delta V$ ,  $Q=T\Delta S$ );
- мера вероятности состояния системы;
- функция состояния системы, т.е. она имеет конкретное численное значение, когда система находится в определённом состоянии;
- аддитивная (экстенсивная) величина;
- функция состояния системы, позволяющая определить направление протекания процессов в системе;
- произведение  $TS$  является мерой связанной энергии системы, которая ни при каких условиях не превращается в работу.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.7. Энтропия

---

Как определить, будет ли процесс протекать самопроизвольно или нет?

$\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$	Процесс протекает самопроизвольно
$\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$	Процесс не может протекать самопроизвольно ни при каких условиях
$\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$	Процесс может протекать самопроизвольно при $\Delta H < T\Delta S$
$\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$	Процесс может протекать самопроизвольно при $\Delta H > T\Delta S$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.8. Абсолютная энтропия. Теорема Нернста

---

- Проинтегрируем уравнение

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

- Получим абсолютную энтропию

$$S_T = \int_0^T \frac{dQ}{T} + S_0$$

где  $S_0$  – постоянная интегрирования, энтропия при каких-либо известных условиях.

- Таким образом, чтобы найти абсолютное значение энтропии, надо знать  $S_0$  - исходную точку для последующих расчётов. Эту точку даёт третий закон термодинамики.
- Третий закон термодинамики устанавливает единый для всех веществ уровень отсчёта энтропии и определяет значение свойств веществ вблизи абсолютного нуля температуры.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.8. Абсолютная энтропия. Теорема Нернста

---

#### Третий закон термодинамики:

- При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одно и то же постоянное значение, не зависящее от фазового состояния вещества. Эта величина может быть принята за ноль.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0, \quad \text{т. е. } S_0 = 0, \quad \text{тогда } S_T = \int_0^T \frac{dQ}{T}$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.8. Абсолютная энтропия. Теорема Нернста

---

#### Постулат Планка:

- При абсолютном нуле все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.
- Идеальным твёрдым телом называется твёрдое вещество с идеальной кристаллической решёткой, в которой все узлы заняты атомами, молекулами или ионами ( $T=0$ ,  $S_0=0$ ).
- Для дефектных кристаллов, твёрдых растворов и стеклообразных веществ энтропия при абсолютном нуле не равна нулю ( $T=0$ ,  $S_0 \neq 0$ ).
- Постулат Планка позволяет ввести понятие абсолютной энтропии вещества, т.е. энтропии, отсчитанной от нулевого значения при  $T=0$ .
- Изменение энтропии вещества  $\Delta S$  при переходе от нуля к некоторой температуре  $T$  равно  $\Delta S = S_T - S_0$   
Так как  $S_0 = 0$ , то  $S_T = \Delta S$
- Таким образом, определение абсолютной энтропии  $S_T$  сводится к расчёту изменения энтропии в ходе процесса.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.8. Абсолютная энтропия. Теорема Нернста

---

#### Тепловая теорема Нернста:

- Вблизи абсолютного нуля все термодинамические процессы протекают без изменения энтропии.
- Вблизи абсолютного нуля устанавливается некоторое стандартное состояние, обладающее определённым значением энтропии.
- В этом стандартном макросостоянии у веществ наблюдаются нестандартные свойства: явления сверхтекучести, сверхпроводимости и др.

## 2. Химическая термодинамика

### 2.8. Абсолютная энтропия. Теорема Нернста

---

Следствия из третьего закона термодинамики:

- Абсолютного нуля температуры нельзя достигнуть ни в каком процессе, связанном с изменением энтропии, к нему можно лишь приблизиться (принцип недостижимости абсолютного нуля температуры).
- При стремлении температуры к нулю должны стремиться к нулю изобарные и изохорные теплоемкости, коэффициенты теплового расширения и другие аналогичные величины

## 2. Химическая термодинамика

### 2.9. Расчёт изменения энтропии в различных процессах

1. При изотермических процессах ( $T = \text{const}$ ) температуру можно вынести из-под знака интеграла

$$\Delta S_T = \frac{1}{T} \int_{Q_1}^{Q_2} \delta Q.$$

2. При изобарных и изохорных процессах теплота равна изменению соответственно энтальпии и внутренней энергии

$$\Delta S_p = \int_{H_1}^{H_2} \frac{dH}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}.$$

$$\Delta S_V = \int_{U_1}^{U_2} \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}$$

**Пример** нагревание вещества при  $p = \text{const}$

$$\Delta_{\text{нагр.}} S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Точно (учитывая зависимость  $C_p = a + bT + cT^2$ )

$$\Delta_{\text{нагр.}} S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + bT + cT^2) dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{a}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} b dT + \int_{T_1}^{T_2} cT dT,$$

$$\Delta_{\text{нагр.}} S = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2).$$



## 2. Химическая термодинамика

### 2.9. Расчёт изменения энтропии в различных процессах

---

3. Для изобарно-изотермических процессов

$$\Delta S_{T,P} = \frac{1}{T} \int_{H_1}^{H_2} dH = \frac{\Delta H}{T} .$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.9. Расчёт изменения энтропии в различных процессах

---

Уравнение для вычисления абсолютного значения энтропии кристаллического вещества  $S_{\text{кр}}$  при температуре  $T$  имеет вид

$$S_{\text{кр}} = \int_0^T \frac{c_{p_{\text{кр}}}}{T} dT,$$

здесь  $c_{p_{\text{кр}}}$  – мольная теплоемкость кристаллического вещества в интервале температур от 0 до  $T$ .

Уравнение для вычисления абсолютного значения энтропии жидкого вещества  $S_{\text{ж}}$  при температуре  $T$  имеет вид

$$S_{\text{ж}} = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{c_{p_{\text{кр}}}}{T} dT + \frac{\Delta Q_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{c_{p_{\text{ж}}}}{T} dT,$$

где  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления вещества;  $Q_{\text{пл}}$  – мольная теплота плавления вещества;  $c_{p_{\text{ж}}}$  – мольная теплоемкость жидкого вещества на интервале температур от  $T_{\text{пл}}$  до  $T$ .

## 2. Химическая термодинамика

### 2.9. Расчёт изменения энтропии в различных процессах

---

Уравнение для вычисления абсолютного значения энтропии газообразного вещества  $S_T$  при температуре  $T$  имеет вид

$$S_T = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{c_{p_{\text{т}}}}{T} dT + \frac{\Delta Q_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{c_{p_{\text{ж}}}}{T} dT + \frac{\Delta Q_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{c_{p_{\text{г}}}}{T} dT,$$

здесь  $T_{\text{кип}}$  – температура кипения вещества;  $Q_{\text{кип}}$  – мольная теплота кипения вещества;  $c_{p_{\text{г}}}$  – мольная теплоемкость газообразного вещества на интервале температур от  $T_{\text{кип}}$  до  $T$ .

## 2. Химическая термодинамика

### 2.9. Расчёт изменения энтропии в различных процессах

---

Изменение энтропии в химической реакции  $\Delta S_{x.p}$  можно рассчитать, зная энтропии всех участвующих в реакции веществ:

$$\Delta S_{x.p} = \sum \nu_j S_j - \sum \nu_i S_i,$$

здесь  $\nu$  – стехиометрические коэффициенты реакции. Индексы  $j$  и  $i$  относятся, соответственно, к продуктам и исходным веществам.

Следовательно, в стандартных условиях изменение энтропии рассчитывается следующим образом:

$$\Delta S_{x.p}^0 = \sum \nu_j S_j^0 - \sum \nu_i S_i^0.$$

Изменение энтропии в химической реакции при температуре, отличной от стандартной,  $(\Delta S_{x.p})_T$  рассчитывается как

$$(\Delta S_{x.p})_T = \Delta S_{x.p}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT,$$

При  $\Delta c_p = \text{const}$  эту величину можно вынести за знак интеграла. Проинтегрировав это выражение, получаем

$$(\Delta S_{x.p})_T = \Delta S_{x.p}^0 + \Delta c_p \ln \frac{T}{298}.$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.9. Расчёт изменения энтропии в различных процессах

---

#### Пример

Вычислить изменение энтропии в реакции  $2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}_{\text{га}}$  при 298 К и при 800 К.

*Решение:*

Выписываем из справочника абсолютные энтропии участников реакции:

$S_{298}^0$  равны соответственно

130,52 Дж/мольК ( $\text{H}_2$ );

197,55 Дж/мольК ( $\text{CO}$ );

239,76 Дж/мольК ( $\text{CH}_3\text{OH}_{\text{га}}$ ).

Изменение энтропии в ходе реакции равно разности абсолютных энтропий продуктов и исходных веществ.

$$\Delta_r S_{298}^0 = 239,76 - 197,55 - 2 \cdot 130,52 = -218,83 \text{ Дж/К.}$$

Изменение энтропии реакции при температуре  $T$  рассчитывается по общей формуле

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.9. Расчёт изменения энтропии в различных процессах

---

Для приближенного расчета можно пренебречь зависимостью теплоемкостей от температуры и воспользоваться значениями средних теплоемкостей участников реакции. В этом случае расчет ведется по формуле

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta \bar{C}_P \ln \frac{T}{298}.$$

Для точного расчета необходимы данные по зависимости теплоемкости от температуры. В этом случае энтропия реакции рассчитывается по формуле

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^0 &= \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c' / T^2}{T} dT = \\ &= \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta a}{T} + \Delta b + \Delta cT + \Delta c' / T^3 dT = \\ &= \Delta_r S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right). \end{aligned}$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.9. Расчёт изменения энтропии в различных процессах

---

Воспользуемся справочными данными.

Приближенно:

$$\Delta_r S_{800}^0 = -218,83 + (-42,76)\ln(800/298) = -261,06 \text{ Дж/К.}$$

Точно:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{800}^0 &= -218,83 + (-67,69)\ln(800/298) + 94,85 \cdot 10^{-3}(800 - 298) + \\ &+ 1/2(-31,04 \cdot 10^{-6})(800^2 - 298^2) - 1/2(-0,54 \cdot 10^{-5})(1/800^2 - 1/298^2) = \\ &= -246,88 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

## 2. Химическая термодинамика

### 2.9. Расчёт изменения энтропии в различных процессах

---

#### Энтропия идеального газа

А) изотермический процесс

$$\Delta S = R \ln(V_2 / V_1),$$

$$\Delta S = R \ln(P_1 / P_2),$$

Б) изохорное нагревание

$$\Delta S = C_v \ln(T_2 / T_1).$$

В) изобарный процесс

$$\Delta S = C_p \ln(T_2 / T_1).$$