

# Лекция 2

Второй и третий законы  
термодинамики. Энтропия

# План лекции

- Понятие об обратимости процесса с точки зрения термодинамики
- Второй закон термодинамики
- Расчёт изменения энтропии при некоторых физических процессах
- Расчёт абсолютной энтропии
- Термодинамические потенциалы

# Обратимые и необратимые в термодинамическом смысле процессы

- Термодинамически обратимыми называют процессы, которые можно провести как в прямом, так и в обратном направлениях через одни и те же стадии ***без каких-либо изменений в окружающей среде.*** Процессы, приближающиеся к термодинамически обратимым, должны протекать *бесконечно медленно, через огромное число стадий, бесконечно близких к равновесным.* Так, если система в прямом процессе совершает работу над окружающей средой, то в обратном процессе окружающая среда производит работу над системой, равную по абсолютной величине работе, произведенной в прямом процессе.
- Термодинамически обратимые процессы – идеальные процессы.

# Термодинамически необратимые процессы

- Термодинамически необратимыми называют процессы, при проведении которых в прямом и обратном направлениях система не возвращается в исходное состояние без каких-либо изменений в окружающей среде. Иными словами, при возвращении системы в исходное состояние в окружающей среде **остаются «следы»** протекания этих процессов.
- Термодинамически необратимые процессы – реальные процессы.
- Все процессы, протекающие в природе, являются термодинамически необратимыми.

# Максимальная работа процесса.

## Полезная работа

- Степень необратимости реального процесса можно настолько уменьшить, что он будет осуществляться как практически обратимый. Это возможно при бесконечно медленном проведении процесса, когда система проходит через непрерывную последовательность равновесных состояний, которые могут быть воспроизведены при обратном проведении процесса.

- При обратимом процессе работа, совершаемая системой при переходе от начального состояния в конечное, максимальна. Эту максимальную работу обозначают  $A_{\max}$ .
- Для термодинамически обратимых процессов можно вывести строгие термодинамические уравнения, описывающие переход системы из начального состояния в конечное.
- Для необратимых процессов вместо термодинамических уравнений можно составить только неравенства.

- Работу, которую может совершить изолированная система при переходе из неравновесного состояния в равновесное, разделяют на полезную работу и работу расширения.
- Часть максимальной работы, которая представляет собой немеханическую работу, совершаемую, например, против электрических, магнитных и т.п. сил называют максимальной **полезной** работой. Её обозначают  $A'_{\max}$ . Следовательно:
- $A'_{\max} = A_{\max} - p\Delta V$ , или  $\delta A'_{\max} = \delta A_{\max} - p dV$

# Второй закон термодинамики

- Второй закон термодинамики устанавливает критерии самопроизвольного протекания процессов и равновесного состояния термодинамических систем. Согласно второму закону термодинамики критерием самопроизвольности процессов и равновесного состояния изолированных термодинамических систем является изменение энтропии.

# ФОРМУЛИРОВКА ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

- Любой самопроизвольный процесс в изолированной системе приводит к возрастанию энтропии этой системы ( $dS > 0$ ). Самопроизвольный процесс приводит изолированную систему к состоянию равновесия, при котором энтропия достигает своего максимального значения ( $dS = 0$ ).
- Другими словами, энтропия изолированной системы не может убывать.

# ТЕОРИЯ ТЕПЛОВОЙ СМЕРТИ ВСЕЛЕННОЙ



*Энтропия как сущность времени*

- Следует также понимать, что энтропия неизолированных систем может изменяться за счёт теплообмена с внешней средой:
- $dS = \delta Q_{\text{обр}}/T$  (дифференциальная форма уравнения)
- или
- $\Delta S = Q_{\text{обр}}/T$  (интегральная форма уравнения),
- где  $\delta Q$  – бесконечно малое количество теплоты, отданное окружающей среде или полученное от неё при обратимом проведении процесса;
- $T$  – абсолютная температура, при которой происходит процесс;
- Таким образом, энтропия неизолированной системы может повышаться или понижаться за счёт теплообмена с окружающей средой в соответствии с тем, положительна или отрицательна величина  $\delta Q$ .

# Изменение энтропии в изолированных системах

- Одним из примеров самопроизвольного процесса в изолированной системе является изотермическое расширение идеального газа:

$$C_V = \delta Q_V / dT$$

- $\delta Q = dU + pdV$
- $dU = C_V dT$
- $\delta Q = C_V dT + pdV$ , но  $dT = 0$
- $\delta Q = pdV$ , поскольку  $pV = RT$ , то  $p = RT/V$
- $\delta Q = RT \cdot dV/V$
- Проинтегрируем это выражение:

- $$Q = \int_{V_1}^{V_2} RT \cdot dV/V = RT \ln(V_2/V_1)$$

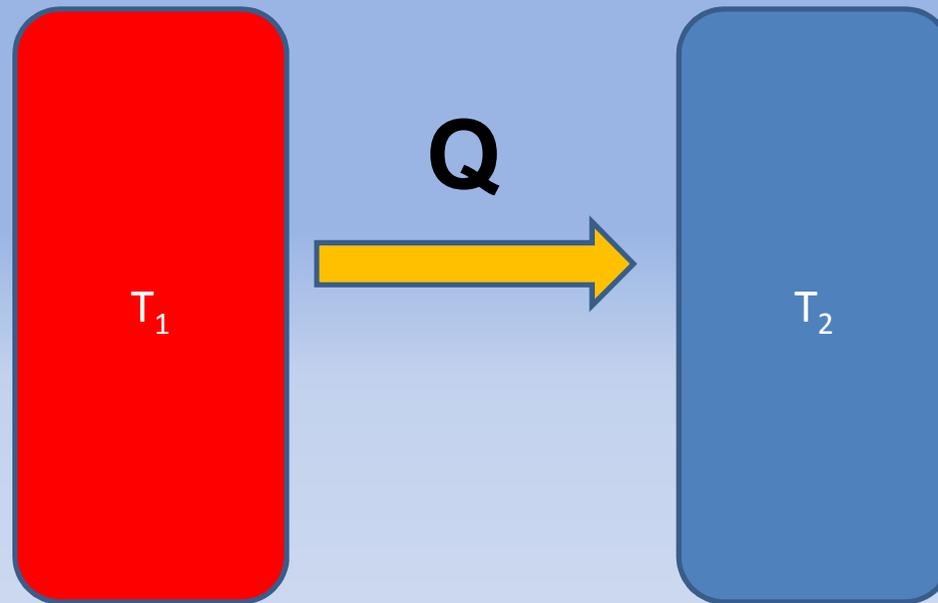
- Поскольку температура остается постоянной, выражение для изменения энтропии имеет вид:
- $Q/T = S_2 - S_1 = \Delta S = R \cdot \ln(V_2/V_1)$
- Таким образом, увеличение объёма, то есть, расширение, при постоянной температуре сопровождается ростом энтропии.
- $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$
- Поскольку  $V_2 > V_1$ , отношение  $V_2$  к  $V_1$  всегда больше единицы, и поэтому изменение энтропии положительно.

- Другим примером самопроизвольного процесса в изолированной системе является процесс выравнивания температур двух тел. Пусть имеется два слитка меди (А и Б), каждый из которых обладает теплоемкостью  $C$ . Поместим оба слитка в изолированную систему в момент, когда  $T_A = 400 \text{ K}$ , а  $T_B = 200 \text{ K}$ . Через некоторое время окажется, что оба слитка имеют одинаковую температуру. Поскольку теплоемкости их равны, конечная температура определяется средним арифметическим начальных температур, то есть, составляет  $300 \text{ K}$ ; ввиду малости изменений объёма меди при изменении температуры, можно считать, что процесс теплообмена происходит при постоянном объёме.

$$\delta Q = C_V dT \text{ и } dS = \delta Q/T = C_V dT/T$$

- $\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1)$
- $\Delta S_A = C_V \ln(T_{2A}/T_{1A}) = C_V \ln(300/400)$
- $\Delta S_B = C_V \ln(T_{2B}/T_{1B}) = C_V \ln(300/200)$
- $\Delta S_{\text{полное}} = \Delta S_A + \Delta S_B = C_V \ln 3/4 + C_V \ln 3/2 = C_V (\ln 3/4 + \ln 3/2)$
- $\Delta S_{\text{полное}} = C_V \ln 9/8$
- Поскольку  $9/8$  больше единицы, а  $C_V$  – положительная величина, полная энтропия системы возросла в результате выравнивания температур. Такого рода тепловое взаимодействие между двумя объектами, находящимися при различных температурах, всегда приводит к возрастанию энтропии системы как целого.

В упрощённом виде:



$$\Delta S_1 = Q/T_1$$

$$\Delta S_2 = Q/T_2$$

Поскольку  
 $T_1 > T_2$ ,  
По модулю  
 $\Delta S_1 < \Delta S_2$   
В системе из двух тел  
 $\Delta S > 0$

- В изолированной системе выравнивание разностей температуры, давления или концентрации всегда приводит к возрастанию энтропии системы. **Никогда** не наблюдалось, чтобы в изолированных системах эти процессы приводили к обратному результату или шли в обратном направлении.

# Вычисление изменения энтропии при изотермических процессах и изменении температуры

- **1. Изменение энтропии при изотермических процессах**
- Дифференциальное изменение энтропии  $dS$  при малых величинах теплового взаимодействия  $\delta Q$  составляет  $\delta Q/T$ .
- $dS = \delta Q/T$
- Используем это уравнение для вычисления изменения энтропии в некоторых процессах.
- **а). Изменение энтропии в процессе обратимого превращения 1 моль льда в воду при температуре плавления (изотермический процесс).**
- Термодинамическая система: термос, наполненный смесью льда и воды. Так как изоляция термоса не идеальна, лёд будет **постепенно** таять. Таяние будет происходить медленно, температура в термосе будет оставаться практически неизменной и равной  $0^\circ\text{C}$ . Рассчитаем изменение энтропии, соответствующее таянию 1 моль (18 г) льда. Табличное значение  $\Delta H$  плавления льда = 5997 Дж/моль (молярная энтальпия плавления льда).
- $S(\text{ж}) - S(\text{т}) = \Delta S$  плавления =  $\int dS = \int \delta Q/T = 1/T \int \delta Q = Q$  плавления /  $T =$   
=  $\Delta H$  плавления /  $T$  плавления =  $5997 / 273 = 21,97$  Дж/моль·К

$$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / T_{\text{пл}}$$

- Интеграл дифференциала энтропии ( $\int dS$ ) означает суммирование (интегрирование) бесконечно малых величин  $dS$ , а  $\int \delta Q/T$  – суммирование (интегрирование) всех величин  $\delta Q/T$ , соответствующих каждому бесконечно малому количеству теплоты  $\delta Q$ . Интегрирование в этом случае выполняется особенно просто, потому что температура  $T$  не меняется в ходе процесса плавления. Именно поэтому множитель « $1/T$ » можно вынести из-под знака интеграла, так что он становится просто множителем при  $\int \delta Q$ ; последнее выражение ( $\int \delta Q$ ) представляет собой теплоту фазового перехода (плавления) льда. Таким образом, энтропия 1 моль жидкой воды при 273 К на 21,97 Дж/К превышает энтропию 1 моль льда при той же температуре.

*«Верь, когда растает лёд,  
Энтропия возрастёт!»*

- Наоборот, если у жидкой воды при температуре 273 К отобрать достаточно теплоты, чтобы образовался 1 моль льда при 273 К энтропия системы понизится на 21,97 Дж/моль·К.

- **б). Изменение энтропии в процессе обратимого превращения 1 моль воды в пар при температуре кипения**
- Кипение – это переход жидкой воды в пар при давлении 1 атм.
- Температура, при которой вода кипит при нормальных условиях, равна 100°C (373 K).
- $\Delta H$  испарения = 40574 Дж/моль (молярная энтальпия испарения воды)
- Изменение энтропии, соответствующее испарению 1 моль воды при нормальных условиях, равно:
- $S (п) - S (ж) = \Delta S_{\text{испарения}} = \int dS = \int \delta Q / T = 1/T \int \delta Q =$   
 $= Q_{\text{испарения}} / T = \Delta H_{\text{испарения}} / T_{\text{испарения}} =$   
 $= 40574 / 373 = 108,8 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$
- Температура в процессе кипения воды не меняется.
- Заметим, что  $\Delta S$  испарения почти в 5 раз больше  $\Delta S$  плавления (21,97 Дж/моль·K)

$$\Delta S_{\text{кип}} = \Delta H_{\text{кип}} / T_{\text{кип}}$$

## 2. Изменение энтропии, обусловленное изменениями температуры

### а) Нагревание (охлаждение) при постоянном объёме

- Поскольку нагревание (охлаждение) вещества – это не изотермический процесс, чтобы получить соответствующее математическое выражение для расчёта изменения энтропии, мы должны рассматривать этот процесс как ряд мгновенных состояний равновесия и проинтегрировать (суммировать) все величины  $\delta Q/T$ . Для того, чтобы провести интегрирование, необходимо найти способ выражения  $Q$  через  $T$ . Если в каком-либо процессе вещество нагревается (охлаждается) в каком-то температурном интервале, то происходящий при этом теплообмен равен теплоемкости системы умноженной на изменение температуры.

- Согласно определению мольной теплоемкости при постоянном объёме ( $C_V$ ), имеем:

- $\delta Q = C_V dT$ , тогда

- $dS = \delta Q/T = C_V dT/T$

- Интегрируя это выражение по конечному интервалу температур получаем величину  $\Delta S$  для одного моля вещества:

- $S_2 - S_1 = \Delta S = C_V \int_1^2 dT/T = C_V \ln(T_2/T_1)$ , для  $n$  моль вещества:  $\Delta S = nC_V \ln(T_2/T_1)$

- Здесь предполагалось, что  $C_V$  не зависит от  $T$  и её можно вынести за знак интеграла:

- $\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1)$

- Необходимо знать температуру системы только в начале и в конце процесса нагревания.

- **б). Нагревание (охлаждение) при постоянном давлении**
- $\delta Q = C_p dT$ , тогда
- $dS = \delta Q/T = C_p dT/T$
- Повторяя все приведенные выше рассуждения, получаем:
- $S_2 - S_1 = \Delta S = C_p \int_1^2 dT/T = C_p \ln(T_2/T_1)$
- $\Delta S = C_p \ln(T_2/T_1)$
- При нагревании 1 моль воды от температуры замерзания (273 К) до температуры кипения (373 К) изменение энтропии составляет:
- $S_{373} - S_{273} = \Delta S = C_p \ln(T_2/T_1) = 75,3 \cdot \ln(373/273) =$
- $= 23,5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$

# Результирующее изменение энтропии при превращении 1 моль льда в пар

- 1. Фазовый переход лёд-вода ( $p = 1 \text{ атм}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ),  $\Delta S = 22,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$
- 2. Нагревание воды ( $p = 1 \text{ атм}$ ,  $T$  от  $273 \text{ К}$  до  $373 \text{ К}$ ),  $\Delta S = 23,5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$
- 3. Фазовый переход вода-пар ( $p = 1 \text{ атм}$ ,  $T = 373 \text{ К}$ ),  $\Delta S = 108,8 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$
- $\Delta S$  (лёд-пар) =  $22,0 + 23,5 + 108,8 = 154,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$

# Статистический характер второго закона термодинамики

- Второй закон термодинамики является не абсолютным законом природы, подобно первому закону, а статистическим законом, который соблюдается с высокой степенью точности для значительных количеств частиц системы.
- Следует различать макро- и микросостояния системы: а) макросостояние – характеризуется макропараметрами (температура, давление, объем, внутренняя энергия и т.д.); б) микросостояние – это конкретное расположение отдельных частиц (молекул, атомов и т.д.) в данный момент времени, их скорости и взаимодействия.
- Очевидно, что одно и то же макросостояние может реализоваться множеством различных микросостояний. Поэтому для каждого микросостояния существует определенная вероятность ( $p_i$ ) того, что система находится именно в данном микросостоянии.
- Если вероятности всех микросостояний одинаковы, то энтропия системы максимальна.
- Равновероятность всех микросостояний обычно реализуется для системы из очень большого числа частиц.
- Максимальное число микросостояний, через которое реализуется данное макросостояние, называется термодинамической вероятностью ( $W$ ).

# Энтропия и её связь с термодинамической вероятностью системы. Формула Больцмана.

- Формула Больцмана для системы с равновероятными микросостояниями:
- $S = k \cdot \ln W$ ,
- где  $k = R/N_A = 1,381 \cdot 10^{-23}$  Дж/К, имеющая размерность энергии, отнесенной к температуре и одной частице.
- В расчёте на 1 моль частиц формула Больцмана приобретает вид:
- $S = R \cdot \ln W$
- Изменение же энтропии в процессе определяется изменением этого числа:
- $\Delta S = S_2 - S_1 = R \cdot \ln(W_2/W_1)$
- Таким образом, абсолютная энтропия системы связана с возможным числом микросостояний.

- Для оценки множества микросостояний реальной системы применим формулу Больцмана к воде.
- Абсолютная энтропия ( $S^0$ ) воды, относящаяся к стандартным условиям ( $T = 298\text{K}$ ,  $p = 1\text{ атм}$ ,  $n = 1\text{ моль}$ ) составляет:
- $S^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} = 70\text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$
- $S^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{г}} = 180\text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$
- Отсюда число микросостояний в расчёте на 1 моль частиц:
- $W_{\text{ж}} = e^{S^0/R} = 4,6 \cdot 10^3$
- $W_{\text{г}} = e^{S^0/R} = 2,6 \cdot 10^9$
- Получается, что на  $6 \cdot 10^{23}$  молекул жидкой воды при  $25^\circ\text{C}$  имеется около 5000 равновероятных микросостояний, а в газообразном состоянии число микросостояний почти на 6 порядков выше.
- Эта взаимосвязь между энтропией и термодинамической вероятностью состояния системы и отражает статистическую природу второго закона термодинамики.

# Третий закон термодинамики

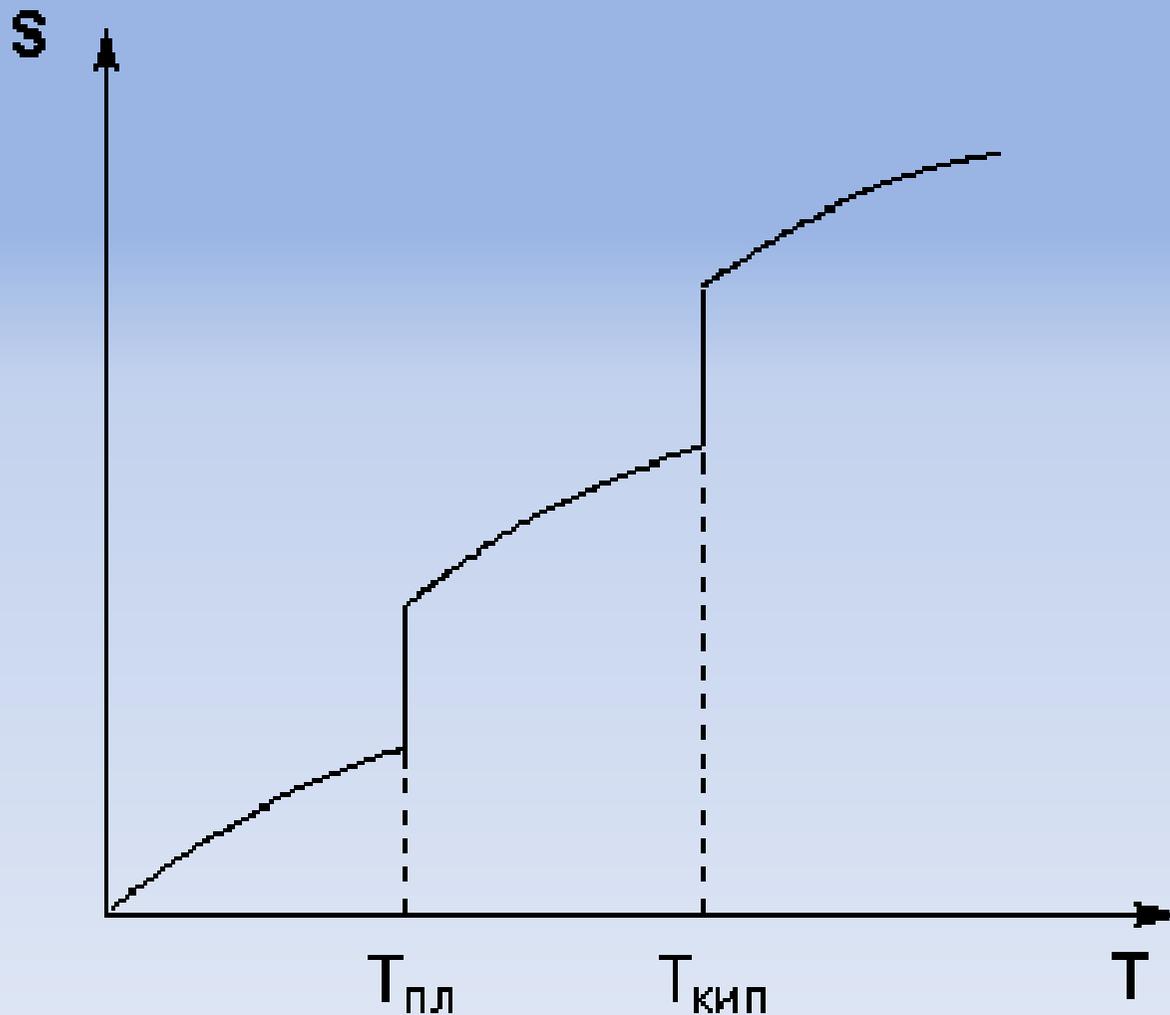
- **Формулировка:**
- При температуре абсолютного нуля ( $T = 0 \text{ K}$ ) все идеальные кристаллические вещества имеют одинаковую энтропию, равную нулю.
- Третий закон термодинамики находится в согласии с формулой Больцмана ( $S = k \cdot \ln W$ ), так как для идеального кристалла при абсолютном нуле  $W = 1$ , следовательно  $S = k \cdot \ln W = k \cdot \ln 1 = 0$ ;  $S = 0$ .
- Третий закон термодинамики используется для вычисления абсолютных энтропий веществ при любой температуре  $T$ .

# Абсолютная энтропия. Стандартная энтропия

- Энтропия любого химического соединения при абсолютном нуле температуры является нулевой и может быть принята за начало отсчёта при определении абсолютного значения энтропии вещества при любой температуре.
- Абсолютное значение энтропии вещества в стандартном состоянии ( $T = 298\text{K}$ ,  $p = 1\text{ атм}$ ,  $n = 1\text{ моль}$ ) – стандартная энтропия вещества.
- Рассчитаем изменение энтропии некоторого вещества при нагревании от абсолютного нуля до температуры  $T$  при постоянном давлении.
- Из первого и второго законов термодинамики имеем:
- $\delta Q = C_p dT$  (1)
- $dS = \delta Q_p/T$  (2)
- Отсюда:
- $dS = C_p \cdot dT/T = C_p \cdot d\ln T$  (3)
- Учитывая, что  $S_{T=0} = 0$ , получим
- $S^0_{298} = \int_0^{298} C_p \cdot d\ln T$  (4)

- При  $T=0$  любое вещество находится в твердом состоянии. При нагревании твердого вещества возможен его переход в жидкое и затем в газообразное состояние; для фазовых переходов («т»  $\rightarrow$  «ж», «ж»  $\rightarrow$  «г» и т.д.), происходящих в изобарно-изотермических условиях, изменение энтропии равно приведенной теплоте фазового перехода:
- $\Delta S_{\text{ф.п.}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} / T_{\text{ф.п.}}$  (5)
- Таким образом, нагревание вещества без фазовых переходов сопровождается непрерывным ростом энтропии; при фазовом переходе происходит скачкообразное изменение энтропии.

# Зависимость энтропии вещества от температуры



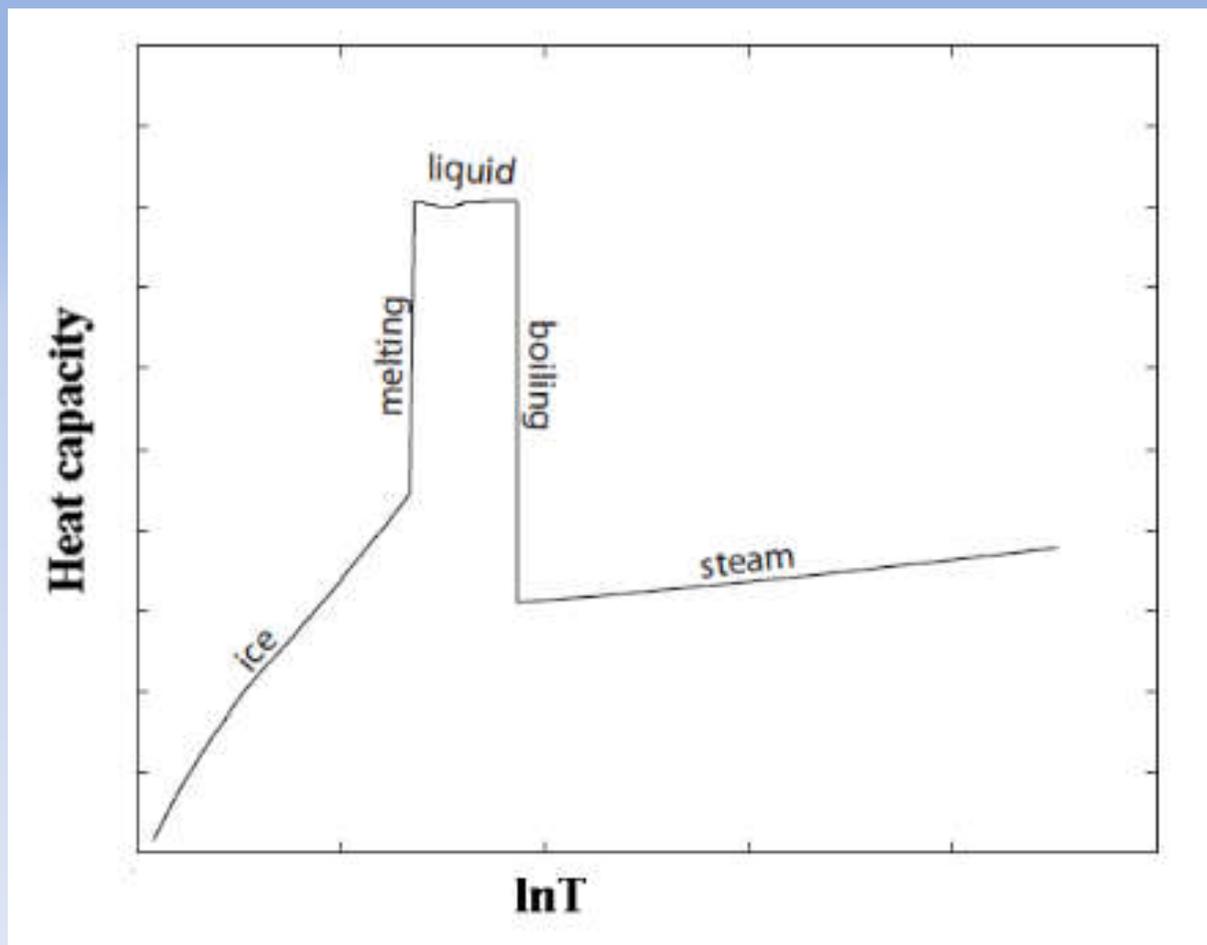
- Учитывая это, рассчитать абсолютную энтропию любого вещества при любой температуре можно следующим образом:

$$S_T = \int_0^{T_{пл}} C_{P,ТВ} d \ln T + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} C_{P,ж} d \ln T + \frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T C_{P,газ} d \ln T \quad (6)$$

- Для расчета абсолютной энтропии требуется знать значения теплоемкости вещества от абсолютного нуля до интересующей нас температуры  $T$ , а также тепловые эффекты и температуры всех фазовых превращений, происходящих в данном температурном интервале.
- В случае, если вещество претерпевает полиморфное превращение, то также необходимо учесть соответствующее увеличение энтропии:
- $\Delta S_{превращения} = \Delta H_{превращения} / T_{превращения} \quad (7)$

- Наибольшую трудность представляет получение точных данных о теплоемкости вещества при низких температурах. Методы таких измерений основаны на применении калориметров. В калориметр вводится точно измеряемое весьма малое количество тепла путем пропускания электрического тока. При помощи чувствительного термометра измеряется соответствующее повышение температуры. Теплоемкость измеряется до температур, близких к абсолютному нулю (5 – 15 К).

- Интегрирование уравнения (6) обычно проводится графическим методом путём построения кривой в координатах  $C_p - \ln T$ .



- Первый отрезок представляет экспериментальные величины теплоемкости вещества в твердом состоянии. Точка В соответствует наиболее низкой температуре, при которой для данного вещества возможны надёжные измерения теплоемкостей (5 – 15 К). Теплоемкость при более низких температурах (на графике там линии нет) может вычислена по уравнению Дебая:

- $C = k \cdot T^3$

- Это уравнение позволяет простым интегрированием вычислить энтропию при температурах, близких к 0 К.

$$C = a + bT + cT^2 = k \cdot T^3$$

- $S = \int_0^T (C/T) dT = \frac{1}{3} k T^3$

- Площадь, ограниченная кривой, осью  $\ln T$  и ординатой соответствующей температуре плавления, даёт величину энтропии твёрдого тела при этой температуре.
- При температуре плавления твёрдого тела происходит резкое увеличение теплоемкости. Следующий почти горизонтальный отрезок представляет теплоемкость жидкости. При плавлении происходит поглощение тепла, приводящее к увеличению энтропии на величину  $\Delta S = \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}$ .
- Площадь, ограниченная кривой и ординатами температур плавления и кипения, даёт увеличение энтропии при нагревании жидкости между этими температурами.
- При температуре кипения происходит резкое уменьшение теплоемкости до величины, соответствующей теплоемкости газа (третий отрезок). При испарении энтропия возрастает на величину  $\Delta S = \Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{исп}}$ .
- Дальнейшее увеличение энтропии газа определяется величиной площади, лежащей под третьим отрезком.

# Конденсат Бозе-Эйнштейна

- Состояние вещества при температуре, близкой к абсолютному нулю.
- Все частицы (бозоны) стремятся к одинаковому квантовому состоянию с наименьшей энергией.
- Существование такого состояния вещества предсказано в 1925 году, доказано в 1995 году.

# Расчёт абсолютной энтропии азота при 77,32 К, $p = 1$ атм

- От 0 до 10 К значение энтропии, полученное по уравнению Дебая, составляет 1,916 Дж/моль·К.
- От 10 до 35,61 К для твердого азота графическое интегрирование даёт 25,246 Дж/моль·К.
- При температуре 35,61 К твердый азот претерпевает полиморфное превращение  $\Delta H = 228,907$  Дж/моль·К, и  $\Delta S = 228,907/35,61 = 6,42$  Дж/моль·К

- От 35,61 К до температуры плавления 63,14 К (из графического интегрирования)  $\Delta S = 23,384$  Дж/моль·К.
- Теплота плавления азота составляет 720,903 Дж/моль, откуда  $\Delta S = 720,903/63,14 = 11,418$  Дж/моль·К.
- От температуры плавления до температуры кипения (77,32 К) графическое интегрирование даёт 11,414 Дж/моль·К.
- Теплота испарения жидкого азота равна 5576,854 Дж/моль, откуда  $\Delta S = 5576,854/77,32 = 72,128$  Дж/моль·К
- Суммирование всех приведенных выше величин даёт энтропию одного моля газообразного азота при 77,32 К и давлении, равном 1 атм,  $S^0_{77,32} = 151,933$  Дж/моль·К.

# Термодинамические потенциалы

- Функция состояния, по изменению которой можно судить о возможности или невозможности самопроизвольного протекания процесса, называется термодинамическим потенциалом.
- В зависимости от типа системы и процесса роль термодинамического потенциала выполняют разные функции состояния системы:
  - 1). в изолированных системах – энтропия;
  - 2). в изобарно-изотермических процессах – энергия Гиббса;
  - 3). в изохорно-изотермических процессах – энергия Гельмгольца;
  - 4). в процессах при постоянных энтропии и объёме – внутренняя энергия;
  - 5). в процессах при постоянных энтропии и давлении – энтальпия.

- В ходе самопроизвольного процесса соответствующий термодинамический потенциал возрастает (если это энтропия) или убывает (любая из остальных вышеперечисленных функций, если она является критерием самопроизвольности). При этом потенциал стремится к некоему **экстремальному значению** (максимуму в случае энтропии и минимуму в прочих случаях), которому соответствует **равновесное состояние** системы.
- Наиболее важное значение в качестве термодинамического потенциала имеют энергия Гельмгольца и энергия Гиббса.

# Энергия Гельмгольца. Энергия Гиббса. Связь между ними

- Запишем объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики:
- $\delta Q = dU + \delta A'_{\max} + pdV$  и  $\delta Q = TdS$
- $TdS = dU + \delta A'_{\max} + pdV$  (1)
- Выразим отсюда элементарную полезную работу
- $\delta A'_{\max} = -dU + TdS - pdV$  (2)
- Рассмотрим 2 случая:
- 1) Пусть система переходит обратимо из состояния 1 в состояние 2 при  $V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ , то есть, рассмотрим обратимый изохорно-изотермический процесс.
- Так как  $dV = 0$ , уравнение (2) приобретает вид:
- $\delta A'_{\max} = -dU + TdS = -dU + d(TS) = -d(U-TS)$  (3)
- Под знаком дифференциала стоит некоторая функция состояния. Обозначим её через  $F$ :
- $U - TS = F$  (4)
- и назовём энергией Гельмгольца.

- Тогда получим:
- $\delta A'_{\max} = -dF \quad (5)$
- Если проинтегрировать уравнение (5), то получим:
- $A'_{\max} = -\Delta F,$
- Где  $\Delta F = F_2 - F_1$  – изменение энергии Гельмгольца, -  
 $\Delta F = F_1 - F_2$  – убыль энергии Гельмгольца.
- Если  $A'_{\max} > 0$ , то есть, если система совершает полезную работу, то  $-\Delta F > 0$ ;  $F_1 - F_2 > 0$ ;  $F_1 > F_2$ , или  $F_2 < F_1$ . Иными словами, если в системе протекает обратимый переход из состояния 1 в состояние 2 при постоянных объёме и температуре и при этом система совершает некоторую полезную работу  $A'_{\max}$ , то энергия Гельмгольца в этом процессе уменьшается ( $F_2 < F_1$ ), и полезная работа  $A'_{\max}$  равна убыли энергии Гельмгольца.

# Частные производные энергии Гельмгольца

- Для нахождения полного дифференциала функции  $F$  продифференцируем уравнение  $F = U - TS$ :
- $dF = dU - TdS - SdT$  (1)
- Из объединённого уравнения 1-го и 2-го законов термодинамики для закрытой системы постоянного состава, в которой может совершаться только работа расширения, следует:
- $\delta Q = dU + pdV, \quad \delta Q = TdS$
- $TdS = dU + pdV, \quad dU = TdS - pdV$  (2)
- После подстановки уравнения (2) в уравнение (1) получим:
- $dF = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV, \quad dF = -SdT - pdV$  (3)
- Из уравнения (3) находим частные производные
- $(\partial F/\partial T)_V = -S; \quad (\partial F/\partial V)_T = -p,$

- 2) Рассмотрим обратимый изобарно-изотермический процесс ( $p=\text{const}$ ;  $T=\text{const}$ ) и проанализируем соотношение (2)
- $\delta A'_{\text{max}} = -dU + TdS - pdV = -dU + d(TS) - d(pV) = -d(U - TS + pV) = -d(H - TS)$
- Под знаком дифференциала стоит другая функция состояния. Обозначим её через  $G$ :
- $H - TS = G \quad (7)$
- и назовём энергией Гиббса.
- Тогда получим:
- $\delta A'_{\text{max}} = -dG \quad (8)$
- Проинтегрировав уравнение (8), получим:
- $A'_{\text{max}} = -\Delta G \quad (9)$
- Если  $A'_{\text{max}} > 0$ , то есть, если система совершает полезную работу, то  $-\Delta G > 0$ ;  $G_1 > G_2 > 0$ ;  $G_2 < G_1$ .
- Здесь  $\Delta G = G_2 - G_1$  – изменение энергии Гиббса,  $-\Delta G$  – убыль энергии Гиббса.
- Поэтому при обратимом переходе системы из состояния 1 в состояние 2 при постоянных давлении и температуре совершаемая системой полезная работа равна убыли энергии Гиббса ( $-\Delta G$ ).

# Частные производные энергии Гиббса

- Для нахождения полного дифференциала функции  $G$  продифференцируем уравнение  $G = H - TS$ :
- $dG = dH - TdS - SdT$  (1)
- $H = U + pV$ ;  $dH = dU + pdV + Vdp$  (2)
- После подстановки уравнения (2) в уравнение (1) получим:
- $dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$  (3)
- Из объединенного уравнения 1-го и 2-го законов термодинамики имеем:  $dU = TdS - pdV$  (4)
- После подстановки уравнения (4) в уравнение (3) получим:
- $dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$ ,  $dG = Vdp - SdT$  (5)
- Из уравнения (5) находим частные производные
- $(\partial G/\partial p)_T = V$ ;  $(\partial G/\partial T)_p = -S$

- В общем случае, соотношения (5, 6, 8, 9) можно записать в следующем виде:
- $\delta A'_{\max} = -d\Pi_{x,y}$  (10)
- $A'_{\max} = -\Delta\Pi_{x,y}$  (11)
- где  $\Pi$  термодинамический потенциал, то есть, такая функция состояния системы, убыль которой при обратимом переходе из состояния 1 в состояние 2 при двух постоянных параметрах ( $x, y$ ) равна максимальной полезной работе обратимого процесса.
- Для необратимых процессов можно записать соответствующие неравенства:
- $\delta A'_{\max} < -d\Pi_{x,y}$
- $A'_{\max} < -\Delta\Pi_{x,y}$  (12)

# Изменение энергии Гельмгольца и энергии Гиббса в самопроизвольных процессах

- Термодинамические потенциалы можно рассматривать как критерии направленности процесса и равновесия в термодинамических системах: в ходе самопроизвольного процесса в соответствующих условиях (при  $x, y = \text{const}$ ) термодинамические потенциалы уменьшаются ( $\Delta P_{x,y} < 0$ ;  $P_2 < P_1$ ) и достигают минимума при равновесии ( $\Delta P_{x,y} = 0$ ;  $P_2 = P_1$ ).

- Так, в случае самопроизвольного протекания процесса при  $V, T = \text{const}$ ,  $\Delta F_{V,T} < 0$ , а при  $p, T = \text{const}$ ,  $\Delta G_{p,T} < 0$ .
- При равновесии  $\Delta F_{V,T} = 0$ ,  $\Delta G_{p,T} = 0$ .
- Поскольку большинство реакций протекает при условии постоянства давления и температуры, то в качестве критериев направленности процесса и равновесия в системе выступает изменение энергии Гиббса  $\Delta G$ .

- Рассмотрим способы расчёта  $\Delta G$
- Для количественных расчётов изменения энергии Гиббса пользуются справочными данными величин стандартных энергий Гиббса образования вещества ( $\Delta G_{f, 298}^0$ ).
- 1)  $\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_{f \text{ продуктов}}^0 - \sum \Delta G_{f \text{ исходных веществ}}^0$
- с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.
- 2)  $\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r$ ,
- где  $\Delta H_r^0 = \sum \Delta H_{f \text{ продуктов}}^0 - \sum \Delta H_{f \text{ исходных веществ}}^0$ ,
- $\Delta S_r^0 = \sum S_{\text{продуктов}}^0 - \sum S_{\text{исходных веществ}}^0$ ,
- $T = 298 \text{ K}$

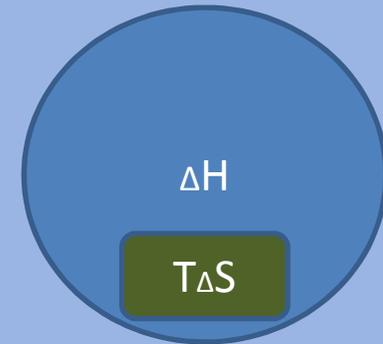
- Для расчётов изменения свободной энергии Гиббса при температурах, отличных от стандартной:
- $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ ,
- где  $\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p, 298}^0 \cdot (T - 298)$
- $\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_{p, 298}^0 \cdot \ln(T/298)$

# Связь между F и G ( $\Delta F$ и $\Delta G$ )

- Известно, что
- $G = H - TS$ ;       $F = U - TS$ ;       $H = U + pV$
- Поэтому получаем:
- $G = U + pV - TS$ , или  $G = F + pV$
- Если  $p = \text{const}$ , а  $V$  – нет, то, продифференцировав и затем проинтегрировав последнее соотношение, получим:
- $dG = dF + pdV$ ;       $\Delta G = \Delta F + p\Delta V$ ,
- где  $p\Delta V$  – работа расширения.

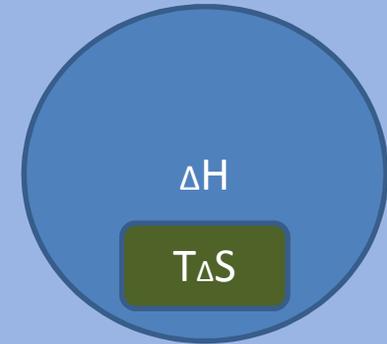
- Если в реакции участвуют идеальные газы, то из уравнения Менделеева-Клапейрона получаем:
- $P\Delta V = \Delta nRT$ , откуда:  $\Delta G = \Delta F + \Delta nRT$ .
- Здесь  $\Delta n$  – изменение числа молей газообразных веществ в результате реакции. Если в реакции не участвуют газообразные вещества, то в этом случае  $\Delta V=0$ . Для таких реакций, а также если  $\Delta n = 0$ , можно записать (для  $p = 1$  атм):
- $\Delta G = \Delta F$
- Здесь изменение стандартной энергии Гиббса равно изменению стандартной энергии Гельмгольца для реакции, протекающей в твердой фазе или растворе, или без изменения числа молей газообразных веществ.

# Как это работает?



- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- $\Delta H$  – это изобарный тепловой эффект, который можно непосредственно измерить – отражает изменение количества теплоты **в окружающей среде**
- $T\Delta S$  – это изобарный тепловой эффект, который рассчитан по 2-му закону термодинамики, отражает изменение количества теплоты **в закрытой системе**
- $\Delta S$  – величина, которую рассчитывают на основании данных о зависимости теплоёмкости веществ от температуры, полученных в эксперименте
- Часть энергии может трансформироваться из тепловой в какую-либо другую форму («полезную работу»)
- Если это происходит – процесс протекает самопроизвольно

# Как это работает?



- Поделим обе части уравнения на температуру:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

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

$$\Delta G/T = - \Delta S_{\text{окр. ср.}} - \Delta S_{\text{закр. сист.}}$$

- Если во всей изолированной системе энтропия увеличивается, то процесс будет протекать самопроизвольно

# Закон сохранения энергии



*Вселенная будет жить вечно!*

Спасибо за внимание!