

Энтропия  $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Температура  $\frac{1}{T} = \frac{dS(U)}{dU}$  (1.8)

Пусть замкнутая система состоит из двух частей, между которыми возможен обмен энергией. Тогда

$$U = U_1 + U_2 = \text{const}, \text{ так что } dU_1 = -dU_2$$

энтропия системы  $S = S_1(U_1) + S_2(U_2)$  зависит лишь от

$$U_1 \text{ при } U = \text{const. т.к. } U_2 = U - U_1$$

$$dS(U) = \sum_n dS_n(U_n) = 0, \quad \text{при } U = \sum_n U_n = \text{const.} \quad (1.7) \quad \frac{1}{T} = \frac{dS(U)}{dU} \quad (1.8)$$

В равновесных условиях, используя выражения (1.7) и (1.8), имеем:

$$\frac{dS}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} + \frac{dS_2}{dU_2} \frac{dU_2}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} - \frac{dS_2}{dU_2} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad (1.9)$$

В неравновесных условиях, когда процесс изменяется во времени, согласно закону возрастания энтропии (1.6) и определению (1.8), имеем

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dU_1} \frac{dU_1}{dt} + \frac{dS_2}{dU_2} \frac{dU_2}{dt} = \left( \frac{dS_1}{dU_1} - \frac{dS_2}{dU_2} \right) \frac{dU_1}{dt} > 0 \quad (1.10)$$

$$\text{или} \quad \frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_2} \quad \text{при} \quad \frac{dU_1}{dt} > 0$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad (1.9)$$

$$\frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_2} \quad (1.10)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{dS(U)}{dU} \quad (1.8)$$

Как видно из (1.9) и (1.10), величина  $T$ , введенная равенством (1.8), по физическому смыслу соответствует абсолютной температуре: при равновесии, согласно (1.9), температуры двух тел равны ( $T_1 = T_2$ ), а в его отсутствие энергия (в форме тепла) самопроизвольно переходит от тела с высокой температурой к телу с низкой температурой. Так, при  $T_2 > T_1$  из неравенств (1.10) получаем:

$$\frac{dU_1}{dt} > 0 \quad \text{и} \quad \frac{dU_2}{dt} < 0$$

т. е. энергия нагретого тела уменьшается,  
а охлажденного — увеличивается.

Таким образом, замкнутая система характеризуется:

внутренней энергией  $U$

энтропией

$$S(U) = k \ln W(U)$$

температурой

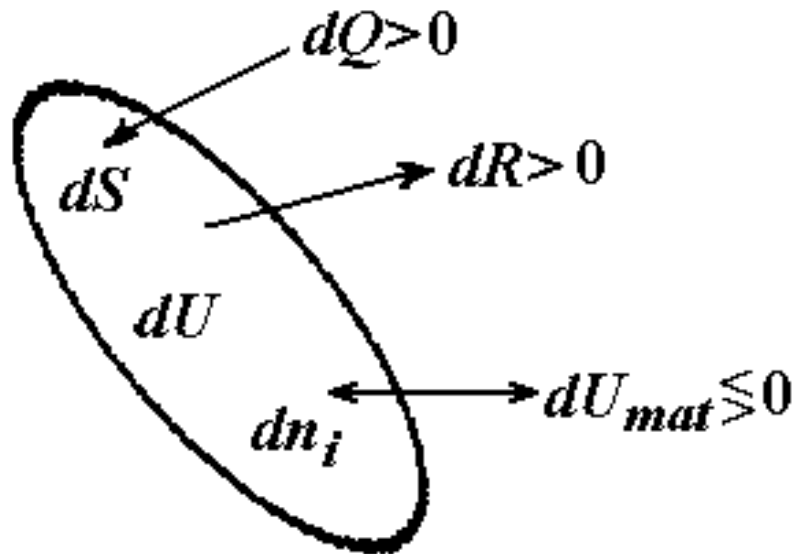
$$T = \left( \frac{dS}{dU} \right)^{-1}$$

Из-за отсутствия контактов с внешней средой внутренняя энергия в этом случае сохраняется ( $dU = 0$ ), а энтропия может либо возрастать ( $dS > 0$ ) для неравновесных процессов, либо оставаться неизменной ( $dS = 0$ ) при равновесии.

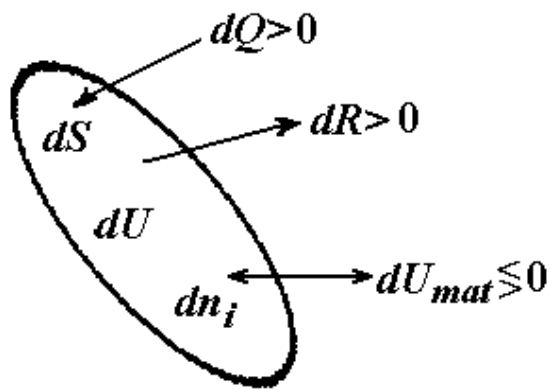
Модель замкнутой (полностью изолированной) системы является абстракцией. В реальных условиях любое тело может обмениваться энергией  $U$  с окружающей средой, являясь *открытой системой*.

## Закон сохранения энергии в открытых системах

Пусть рассматриваемая система с энергией  $U$  имеет энтропию  $S$ , объем  $V$  и, будучи многокомпонентной, содержит частицы разного сорта в количествах  $N_1, N_2, N_3, \dots, N_K$ , так что ее состав может быть охарактеризован числом молей  $n_1 = N_1/N_A, \dots, n_K = N_K/N_A$ , где  $K$  — число компонентов в системе,  $N_A$  постоянная Авогадро. Эти величины в результате взаимодействия открытой системы с внешним окружением получают приращения  $dS$ ,  $dV$  и  $dn_i$ .



Приращения  $dS$ ,  $dV$  и  $dn_i$ , вносят аддитивные вклады в изменение  $dU$  внутренней энергии системы.



Изменение внутренней энергии системы может происходить в результате протекания следующих процессов:

- Обмена тепловой энергией  $dU_{мен} = dQ$  (тепловой контакт)
- Совершения механической работы  $dU_{мех} = -dR$  (механический контакт)
- Обмен материальными частицами (материальный контакт) с изменением внутренней энергии на  $dU_{мат}$

закон сохранения энергии для открытой системы может быть записан в дифференциальной форме

$$dU = dU_{мен} + dU_{мех} + dU_{мат} \equiv dQ - dR + dU_{мат} \quad (1.11)$$

Согласно (1.11), положительной теплотой ( $dQ > 0$ ) считается тепло, получаемое телом от посторонних источников, а положительной работой ( $dR > 0$ ) — работа, производимая телом над внешней средой; при этом первое дает положительный, а второе — отрицательный вклад в изменение внутренней энергии тела

Если отсутствуют механический и материальный контакты, то

$$dQ \equiv dU_{\text{мен}} = TdS \quad (1.12)$$

механическая работа

$$-dR \equiv dU_{\text{мех}} = -PdV \quad (1.13)$$

Изменение состава системы на величину  $dn_i$  вносит соответствующий вклад в величину  $dU_{\text{mat}}$ , так что в общем случае

$$dU_{\text{mat}} = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.14)$$

коэффициент пропорциональности  $\mu$  называется *химическим потенциалом* частиц  $i$ -го сорта



Таким образом, уравнение для первого начала термодинамики может быть записано в следующем виде

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.15)$$

Следует иметь в виду, что такие термодинамические величины, как  $U$ ,  $S$  и др. ( $H$ ,  $F$ ,  $G$ ), являются *функциями состояния* в том смысле, что их значения однозначно определяются только состоянием системы независимо от того, в результате какого процесса система пришла в это состояние. В отличие от этого, теплота  $Q$  и работа  $A$  не являются функциями состояния, поскольку их величина определяется не только состоянием системы, но и зависит от характера процесса, при котором осуществляется переход системы из начального состояния в конечное.

**С точки зрения теплового контакта системы с внешней средой различают:**

- *адиабатические (изоэнтропные) процессы,*
- *изотермические процессы,*

**С точки зрения механического контакта системы с внешней средой различают:**

- *изохорные процессы,*
- *изобарные процессы.*

Для технологических целей наибольший интерес представляют процессы, проходящие при постоянных давлении и температуре. Поэтому наибольший интерес представляют следующие характеристические функции: энтропия  $S = S(U, V, x)$ , энтальпия  $H = H(S, P, x)$ , свободная энергия Гиббса  $G = G(T, P, x)$ .

# Основные термодинамические функции

Изохорный процесс

$$dA = pdV = 0$$

$$dU = TdS \equiv dQ_V \quad \text{при} \quad V = \text{const}$$

$$u \quad dU_{mat} = 0 \quad (1.16)$$

Изобарный процесс

$$dQ = dU + pdV = d(U + pV)_p \quad (1.17)$$

Термодинамическую функцию  $U + pV$

называют энтальпией  $H$ :

$$H = U + pV \quad (1.18)$$

С учетом выражения для закона сохранения энергии

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.15)$$

в общем виде для дифференциала энтальпии имеем:

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.18)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.18)$$

**Отсюда (1.18) следует, что вся теплота, подведенная к телу в изобарном процессе идет на увеличение его энтальпии**

$$dH = TdS \equiv dQ_P \quad \text{при} \quad P = \text{const}$$

$$u \quad dU_{mat} = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = 0 \quad (1.19)$$

Теплоемкость системы при постоянном объеме определяется выражением:

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.20)$$

Теплоемкость системы при  $p = \text{const}$  :

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.21)$$

**Отсюда при  $V=\text{const}$**   $C_V = \frac{dQ_V}{dT} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$  (1.20)

$$U(T) = U(T_0) + \int_{T_0}^T C_V(T) dT,$$

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_V(T)}{T} dT, \quad (1.22)$$

**при  $P=\text{const}$**   $C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  (1.21)

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T C_P(T) dT,$$

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_P(T)}{T} dT, \quad (1.23)$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.15)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.18)$$

Т.о., основное термодинамическое содержание внутренней энергии и энтальпии состоит в том, что их изменение  $\Delta U = U_f - U_i$  и  $\Delta H = H_f - H_i$ , произошедшее при переходе системы из начального в конечное состояния, равняется тепловому эффекту процесса фазового или химического превращения.

$$Q_V = \Delta U = TdS$$

$$Q_P = \Delta H = TdS \quad (1.23)$$

*для изохорных и изобарных условий соответственно*



$$Q_V = \Delta U = TdS$$

$$Q_P = \Delta H = TdS$$

Эта особенность лежит в основе теплового *закона Гесса*: ***суммарная теплота изохорного или изобарного процесса, протекающего по различным путям, одинакова при условии совпадения начальных и конечных точек для этих путей.***

Применение закона Гесса к химическим реакциям позволяет выразить теплоту любой реакции в виде алгебраической суммы теплот образования реагентов из простых веществ, теплота образования которых принимается равной нулю.



Гесс, Герман Иванович  
07.08.1802-12.12.2850

**Основатель термохимии .  
Сформулировал основной закон термохимии – «закон постоянства сумм теплот», являющийся применением закона сохранения энергии к химическим процессам. Согласно этому закону, тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагентов, а не от пути протекания процесса (закон Гесса, 1840 г).**

**Сформулировал второй закон термохимии – закона термонеutrальности, согласно которому при смешивании нейтральных солевых растворов тепловой эффект отсутствует.**

**Определил возможность измерения химического сродства исходя из теплового эффекта реакции.**

Простыми считаются элементарные вещества устойчивые при  $P=1$  атм и рассматриваемой температуре  $T$ .

Например, при  $T=298\text{K}$  простыми веществами являются газы  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , жидкости  $\text{Hg}$ ,  $\text{Br}$ , и твердые вещества, такие как  $\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Fe}$ , и др.

**Теплота образования сложного вещества из простых называется стандартной теплотой образования и обозначается:**

$\Delta H_{298}^0$  , где 0 отмечает т.н стандартное состояние.

# Стандартные теплоты образования веществ табулированы.

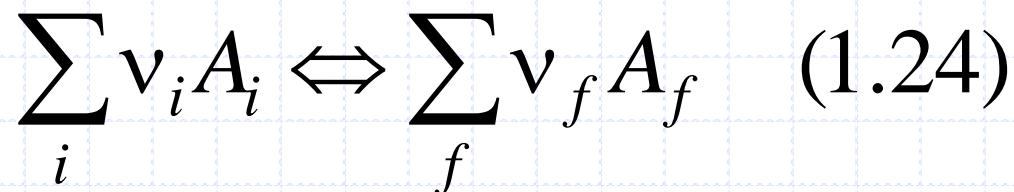
<http://onx.distant.ru/spravka.htm>

Стандартные энтальпии образования  $\Delta H^{\circ}_{обр., 298,15}$ , стандартные энергии Гиббса образования  $\Delta G^{\circ}_{обр., 298,15}$  некоторых неорганических и органических веществ и их стандартные энтропии  $S^{\circ}$  при 298,15 К \*)

Вещество и состояние	$\Delta H^{\circ}_{обр., 298,15}$	$\Delta G^{\circ}_{обр., 298,15}$	$S^{\circ}_{298,15}$
	кДж/моль	кДж/моль	Дж/(моль К)
Ag (к)	0	0	42,55
Ag <sup>+</sup> (р-р; бесконечн.Н <sub>2</sub> O)	105,6	77,13	72,6
AgBr (к)	-100,7	-97,2	107,1
AgCl (к)	-127,1	-109,8	96,1
AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> (р-р; бесконечн.Н <sub>2</sub> O, гип.недисс.)	-245,2	-214,8	228,9
AgCN (к)	145,9	156,9	107,2
Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> (р-р; бесконечн.Н <sub>2</sub> O, гип.недисс.)	269,0	301,7	201,3
AgF (к)	-205,9	-187,9	84
AgF (р-р; 20Н <sub>2</sub> O)	-223,5	-	-
AgF (р-р; 50Н <sub>2</sub> O)	-223,7	-	-
AgF (р-р; 1000Н <sub>2</sub> O)	-223,7	-	-
AgF (р-р; бесконечн.Н <sub>2</sub> O)	-225,9	-200,6	58,8
AgI (к)	-61,9	-66,4	115,5
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (р-р; бесконечн.Н <sub>2</sub> O, гип.недисс.)	-111,2	-17,6	246
AgNO <sub>3</sub> (к)	-124,5	-33,6	140,9
AgNO <sub>3</sub> (р-р; 50Н <sub>2</sub> O)	-103,7	-	-
TiCl <sub>4</sub> (г)	-763,16	-726,85	354,80
TiO <sub>2</sub> (к, рутил)	-943,9	-888,6	50,33
TiO <sub>2</sub> (к, анатаз)	-933,03	-877,65	49,92
Ti (к)	0	0	64,18
TiCl (к)	-204,18	-184,98	111,29
ZrO <sub>2</sub> (к)	-1100,6	-1042,8	50,4

$\Delta H^{\circ}_{298}$

Обратимая химическая реакция может быть записана в обобщенной форме:



$A_i$  и  $A_f$  - химические символы начальных и конечных участников реакции,

$\nu_i$  и  $\nu_f$  – стехиометрические коэффициенты, уравнивающие количества химических элементов до и после реакции

По закону Гесса теплота химической реакции вычисляется как разность конечной  $H_f$  и начальной  $H_i$  энтальпии системы:

$$\Delta H = H_f - H_i = \sum_k \nu_f \Delta H_T^0(A_f) - \sum_k \nu_i \Delta H_T^0(A_i) \quad (1.25)$$

$\Delta H_T^0(A_i)$  и  $\Delta H_T^0(A_f)$  - стандартные мольные теплоты образования начальных ( $A_i$ ) и конечных ( $A_f$ ) химических реагентов при температуре  $T$